

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ НАНОСЕКУНДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА В Cu_nC_{60}

© В.Ф.Мастеров, А.В.Пригодько, О.И.Коньков,
Е.И.Теруков, Л.З.Данкус

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 14 ноября 1995 г.)

Приводится доказательство существования фазового перехода при 90 К в порошкообразных образцах Cu_nC_{60} при помощи наносекундной вольтамперметрии. Переход зависит от числа термоциклов в диапазоне 78–150 К и при нагреве до 300 К исчезает. При этом начинает проявляться эффект возрастания сопротивления при температурах выше 100 К, определяемый термоадсорбцией газов.

В работе [1] сообщалось об аномалии в температурной зависимости магнитной восприимчивости и соответствующей ей аномалии динамической вольт-амперной характеристики (ВАХ) при температурах 80–120 К. Аналогичные аномалии наблюдаются также и на температурной зависимости микроволнового поглощения [2], что позволило нам сделать предположение о наличии сверхпроводящего фазового перехода в системе Cu_nC_{60} . В дальнейшем этот вывод был подтвержден СКВИД-измерениями [3]. В работах [4,5] показано, что в миллиметровом диапазоне длин волн отклик структуры на СВЧ-воздействие по своему поведению характерен для несимметричного джозефсоновского перехода.

Особенностью исследуемых образцов является их значительная неоднородность по фазовому составу. Поэтому процессы протекания тока в джозефсоновской среде происходят в условиях неоднородного нагрева наиболее слабых джозефсоновских связей, что в конечном итоге определяет деградационные характеристики структуры.

В данной работе исследованы электрические характеристики порошкообразных образцов Cu_nC_{60} методом наносекундной вольтамперметрии. Данный метод позволяет свести к минимальному разогрев слабых мест в образце и исследовать ВАХ процессов наносекундной длительности. Аналогичная методика нами использовалась ранее [6] для регистрации сверхпроводящего фазового перехода в 1–2–3-керамике.

1. Приготовление образцов и экспериментальная техника

Для приготовления образцов использовались порошок C_{60} чистотой 99.8% после хроматографической очистки и электролитическая медь чистотой 99% с размером зерна 200 мкм, которые смешивались в соотношении 7.5:1 для обеспечения стехиометричности состава металлофуллерепа $C_{60}Cu_{1.5}$. Смесь помещалась в контейнер из нержавеющей стали диаметром 3 мм, длиной 20 мм, предварительно протравленный в кислоте и отожженный при 900°C течение часа. Затем проводился отжиг в вакууме $\sim 10^{-3}$ Торр при $T = 800 \pm 10^\circ C$ в течение 3 h. Контейнер вскрывался непосредственно перед измерениями.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился на дифрактометре URD-63 на CuK_α -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Снимались дифрактограммы как образца Cu_nC_{60} , так и чистого фуллерепа. Установлено, что образец состоит из C_{60} и кристаллической меди. На дифрактограмме (рис. 1,а) выделяются линии (111) и (220) C_{60} и (111), (200) Cu

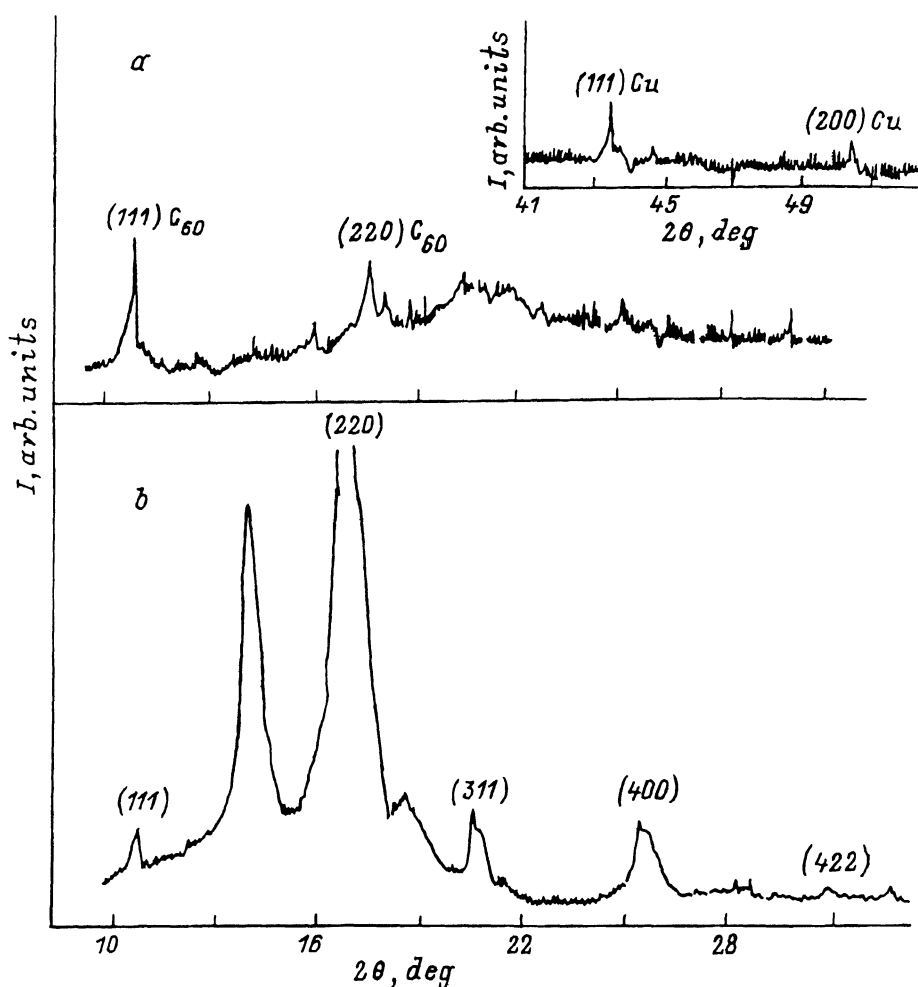


Рис. 1. Дифрактограмма образца Cu_nC_{60} (а, вставка) и C_{60} (b).

(см. вставку на рис. 1,а). Обнаруженная линия при $2\theta = 14^\circ$ в чистом C_{60} (рис. 1,б) не идентифицируется и в системе Cu_nC_{60} практически исчезает. Кроме того, исследуемая структура в области $2\theta = 17-23^\circ$ имеет уширенный пик, свидетельствующий о существовании разупорядоченности наряду с упорядоченными областями. Последние образованы кубической гранецентрированной решеткой с $a = 14.6 \text{ \AA}$ для C_{60} и $a = 3.61 \text{ \AA}$ для Cu . По ширине дифракционных линий определены области когерентного рассеяния рентгеновских лучей: в структуре Cu_nC_{60} для C_{60} — 3000 \AA , для Cu — 3000 \AA , для чистого C_{60} — $1000-1500 \text{ \AA}$.

Микроанализ поверхности образцов проводился на рентгеновском микроанализаторе JXA-8600 Superprobe фирмы JEOL с использованием CuK_α -излучения. Анализатор позволяет получить информацию о распределении меди в исследуемых образцах в плоскости x и y с разрешением $2 \mu m$. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Согласно проведенным исследованиям, наряду с достаточно однородным распределением меди в образце встречаются отдельные вкрапления металлической меди с размером в поперечнике порядка $20 \mu m$ и меньше.

Таким образом, исследованные образцы представляют собой фуллерен с интеркалированными атомами меди, кластеры меди, которые могут обладать магнитным моментом [7], и макроскопические вкрапления металлической меди. По-видимому, парамагнитный вклад в полный магнитный момент порошкообразных образцов, описанный в работе [3], обусловлен кластерами меди.

При измерениях в наносекундном диапазоне длительностей импульсов напряжения использовалась методика, основанная на регистрации падающего и отраженного от образца импульсов [8]. Регистрация импульсов осуществлялась зондом стробоскопического осциллографа типа С7-8. Для расчета ВАХ использовались соотношения для напряжения и тока на образце

$$U = U_i + U_r, \quad I = (U_i - U_r)/\rho,$$

где U_i , U_r — амплитуды падающего и отраженного импульсов соответственно, ρ — волновое сопротивление коаксиальной линии. В качестве источника использовался генератор на основе ртутного реле со следующими параметрами: длительность фронта $\leq 0.45 \text{ ns}$, длительность импульса $4-10 \text{ ns}$, частота следования импульсов $110-220 \text{ Hz}$, амплитуда $\leq 10^3 \text{ V}$. Для регистрации результатов эксперимента выход осциллографа через контроллер подключался к ЭВМ. Измерение температуры осуществлялось термометром с хром-алюминиевым датчиком, аналоговый выход которого также подключался к ЭВМ.

Образец размещался в держателе, аналогичном описанному в [1], с использованием зеркально отполированных стеклоглеродных блоков в качестве электродов и с регулировкой степени сжатия образца.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2,а (кривые 1-6) представлены температурные зависимости амплитуды отраженного от образца импульса при последовательном термоциклировании образца системы $Cu-C_{60}$ в пределах $80-150 \text{ K}$. Первый цикл — увеличение температуры до 150 K и возврат в исходное

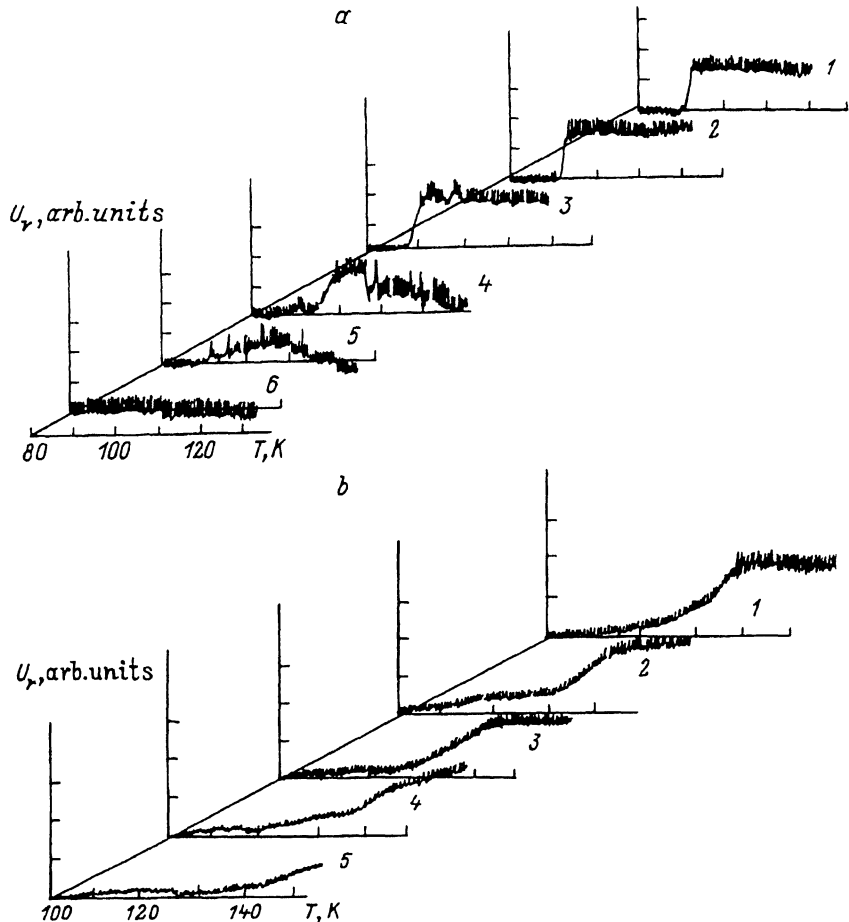


Рис. 2. Динамика $U_\tau(T)$ при последовательном термоциклировании для свежеприготовленного образца Cu_nC_{60} (1-6) (a) и динамика $U_\tau(T)$ для отогретого до 300 K образца, при различном времени пребывания под током τ (b). τ (ns). 1 — 10, 2 — 6, 3 — 3, 4 — 2, 5 — 0.2.

состояние (80 K), второй и последующие циклы — аналогично. Амплитуда отраженного импульса определяется выражением

$$U_\tau = U_i(R - \rho)/(R + \rho),$$

где R — сопротивление образца, равное приблизительно 120 Ω .

Как видно из рис. 2, при понижении температуры ниже 90 K происходит резкое (от 120 до 50 Ω) уменьшение сопротивления образца, которое в свете работ [1-4] естественно связать со сверхпроводящим фазовым переходом.

По мере увеличения числа термоциклов возрастают флуктуации сопротивления в области температур выше T_c (кривая 4 на рис. 2, a). Дальнейшее увеличение числа термоциклов приводит к исчезновению фазового перехода (кривая б на рис. 2, a). Отогрев образца до температуры окружающей среды (~ 300 K) не приводит к восстановлению

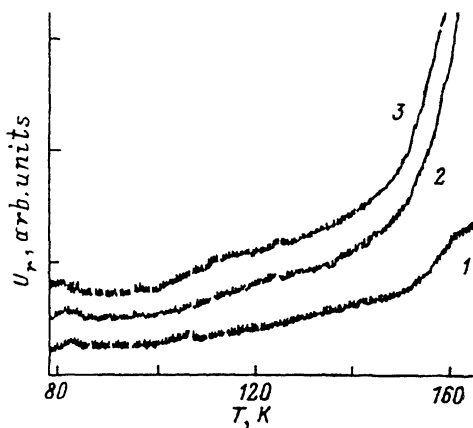


Рис. 3. Зависимость $U_r(T)$ при различном воздействующем напряжении U_0 на коаксиальную линию. U_0 (V): 1 — 4, 2 — 10, 3 — 12.

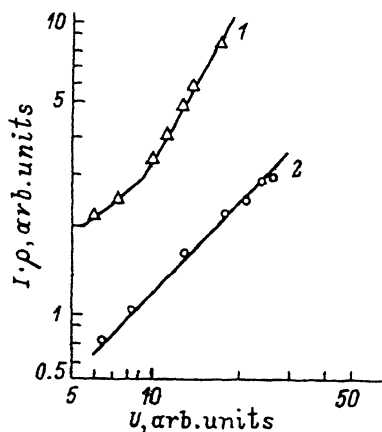


Рис. 4. ВАХ образца $Cu_n C_{60}$ при 78 (1) и 150 К (2).

сверхпроводящих свойств. Однако при этом выявляются новые особенности. Во-первых, повышение сопротивления при $T \geq 100$ К (кривая 1 на рис. 2, б), которое можно варьировать, ограничивая пребывание образца под воздействием импульса напряжения. На рис. 2, б представлены результаты такого эксперимента, когда время пребывания под током изменяется от 10 до 0.2 ns. Во-вторых, увеличение амплитуды воздействующего импульса приводит к более резкому увеличению сопротивления (рис. 3).

ВАХ в координатах $U_i - U_r = f(U_i + U_r)$ для 78 К (кривая 1) и $T \approx 150$ К (кривая 2) представлены на рис. 4 и свидетельствуют о нелинейном характере проводимости при азотных температурах. При более высоких (> 150 К) температурах поведение образцов не отличается от поведения обычной углеродной среды, например графита, обладающего при $T > 100$ К металлическим характером проводимости [9].

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают существование фазового перехода при 90 К в системе $Cu_n C_{60}$, который зависит от числа термоциклов в диапазоне 80–150 К и исчезает при нагреве до комнатной температуры. Аналогичные результаты известны для 1–2–3-высокотемпературной керамики [10], у которой низкотемпературное циклирование (80–160 К) может приводить к возрастанию T_c до аномально высоких величин. В деградированных образцах, где низкотемпературный переход исчезает, при температурах выше 100 К начинает проявляться эффект резкого возрастания сопротивления, зависящий от подводимого к образцу количества тепла. Такое поведение может определяться термоадсорбцией газов, например кислорода, в гранулированной углеродной среде [11] и имеет ряд особенностей для C_{60} -среды. Подтверждением этого эффекта являются результаты работы [12], в которой докладывалось о наблюдении аномалии фотопроводимости образцов C_{60} при $T = 155$ К, связанной с захватом кислорода.

Список литературы

- [1] Мастеров В.Ф., Коньков О.И., Приходько А.В., Теруков Е.И., Попов Б.П., Ястребов С.Г. Письма в ЖТФ **20**, 15, 17 (1994).
- [2] Мастеров В.Ф., Попов Б.П., Приходько А.В. ФТТ **37**, 8, 2503 (1995).
- [3] Masterov V.E., Prikhodko A.V., Terukov E.I., Konkov O.I. Book of Abstr. IWFAС-95. St.Petersburg (1995). P. 136.
- [4] Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И. Письма в ЖТФ **21**, 12, 66 (1995).
- [5] Masterov V.F., Prikhodko A.V., Konkov O.I., Terukov E.I. Book of Abstr. IWFAС-95. St.Petersburg (1995). P. 93.
- [6] Козырев С.В., Мастеров В.Ф., Приходько А.В. СФХТ **2**, 6, 1130 (1989).
- [7] Garcia N., Crespo P., Herrando A., Bovier C., Serughetti J., Duval E. Phys. Rev. **B47**, 570 (1993).
- [8] Iantsch W., Heinrich H. Rev. Sci. Instr. **41**, 2, 228 (1970).
- [9] Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. Clarendon Press. Oxford (1960). 256 с.
- [10] Гусаковская И.Г., Пирумова С.И., Атовмян Л.О. СФХТ **3**, 8, 1980 (1990).
- [11] Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М. (1986). 272 с.
- [12] Yamaguchi H., Yamaguchi T., Kogoshima S., Masumi T., Li J., Kishio K.J. Phys. Soc. Jap. **64**, 2, 527 (1995).