

## Электрические свойства монослоев Cu–O, интеркалированных в кристаллический графит

© В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, А.А. Шакланов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 сентября 1996 г.)

Исследованы электрические свойства монослоев Cu–O, интеркалированных в кристаллический графит, на сверхвысоких частотах (до 1 GHz) в интервале температур 80–400 К. При повышении температуры выше 300 К сопротивление исходных образцов графита возрастает, что обусловлено десорбцией кислорода. При нагреве образцов с интеркалированными слоями Cu–O в интервале температур 95–130 К наблюдается переход из металлического в полупроводнике (или диэлектрическое) состояние. При  $T = 8$  К данные образцы обнаруживают микроволновое поглощение, свойственное сверхпроводникам (при  $T = 260$  К эффект не регистрируется).

Самопроизвольное проникновение некоторых атомов и молекул во внутреннюю межслоевую область кристаллического графита — интеркалирование — позволяет синтезировать новые анизотропные материалы, важные для многих применений [1]. При этом используется высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ) [2]. Наряду с интеркалированными атомами (например, меди) на гексагонах графитовых плоскостей могут существовать и атомы другого сорта, например кислорода. В [3] было показано, что при температурах ниже комнатной кислород интеркалирует в графит и при этом играет роль акцептора. При этом в межплоскостном пространстве графита образуются 2D- монослоя Cu–O.

В данной работе приведены результаты исследования проводимости на сверхвысоких частотах кристаллического графита, интеркалированного медью и кислородом, в интервале температур 80–400 К.

### 1. Образцы и методика

В качестве образцов использовался НОРГ размером  $10 \times 10 \times 1$  мм. Интеркалирование медью осуществлялось выдержкой НОРГ в расплав меди чистоты 9.99% при  $T = 1473$  К в течение 20 min в вакууме не хуже  $10^{-3}$  Торр. Интеркалирование кислородом происходило при выдержке образца в течение двух суток на воздухе при комнатной температуре.

Блок-схема измерительной установки представлена на рис. 1. Проводимость измерялась с использованием коаксиального  $\lambda/4$ -резонатора на основе симметричной двухпроводной линии внутри круглого экрана с воздушным диэлектриком [4] (рис. 1, b). Для повышения чувствительности метода образец помещался в центр открытого прямоугольного резонатора, изготовленного из меди и термоизолированного снаружи пенопластом. Этот резонатор одновременно играл роль термостата при проведении низкотемпературных измерений.

Коаксиальный резонатор играл роль зонда и мог перемещаться по плоскости образца. При проведении

измерений торец зонда-резонатора приводился в контакт с поверхностью образца. На рис. 2 показаны частотная характеристика сигнала  $P(F)$  измерительного блока установки (a) и зависимость  $P_{\max}$  от расстояния зонда от поверхности образца  $h$  (b).

Для получения количественных результатов проводилась калибровка установки с использованием металлов с известным удельным поверхностным сопротивлением  $r_s$ . Зависимость  $P_{\max}$  от  $r_s$  на частоте 0.84 GHz приведена на рис. 2, c.

Дополнительно проводились измерения проводимости образцов с использованием импульсов напряжения наносекундной длительности по методике, описанной в [5]. Длительность падающего на образец импульса напряжения  $U_i$  составляла 4 ns, измерения проводились в конце интервала длительности импульса. Сопротивление образца определялось по формуле

$$R = Z_0(U_i + U_r)/(U_i - U_r),$$

где  $Z_0 = 50 \Omega$ ,  $U_r$  — отраженный от образца импульс напряжения.

Температурные измерения проводились в интервале 80–400 К с использованием медьконстантановой термопары. Скорость изменения температуры составляет 1 К/min.

### 2. Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены температурные зависимости  $P_{\max}$  для кристаллического графита при двух ориентациях базовой плоскости относительно электрического микроволнового поля: вдоль плоскости (кривая 1) и перпендикулярно ей (кривая 2).

Как видно из этого рисунка, при измерении СВЧ-потерь вдоль плоскости образца  $P_{\max}$  уменьшается, а следовательно, сопротивление  $r_s$  образца увеличивается (рис. 2, c) при повышении температуры выше 300 К, что совпадает с результатами по десорбции кислорода в порошкообразном графите [3] и фуллерене [6]. Резкий спад при  $T \sim 320$  К в данном случае

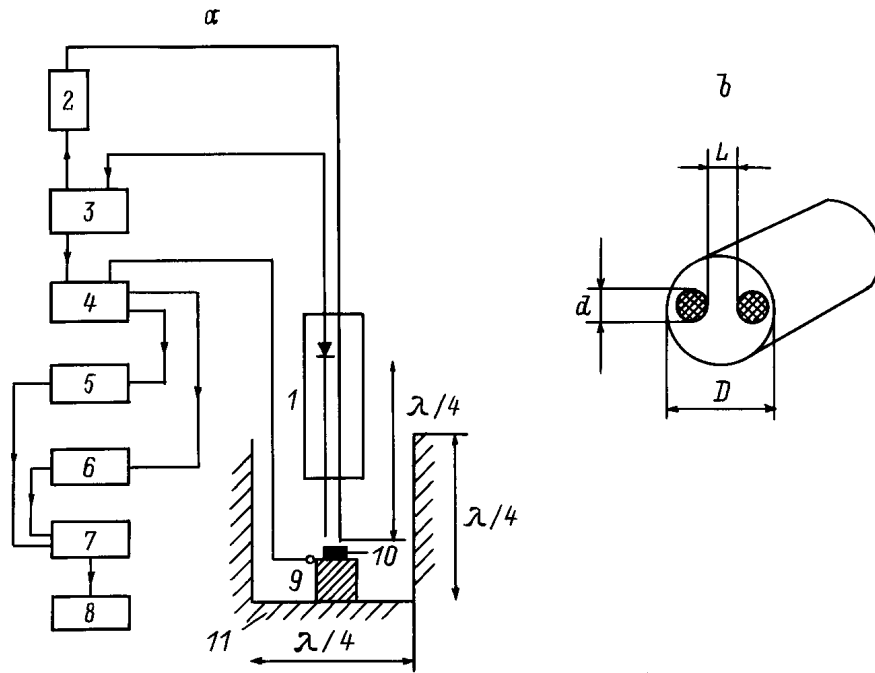


Рис. 1. а) Блок-схема установки: зонд-резонатор (1), согласующий трансформатор 31-46 (2), прибор для исследования АЧХ типа XI-43 (3), самописец Endim 622101 (4), вольтметры В7-21А (5, 6), крайт-контроллер (7), ПК IBM (8), термопара (9), образец (10), прямоугольный резонатор-термостат (11). б) Зонд-резонатор:  $D = 1$  mm,  $d = 0.16$  mm,  $L = 0.5$  mm.

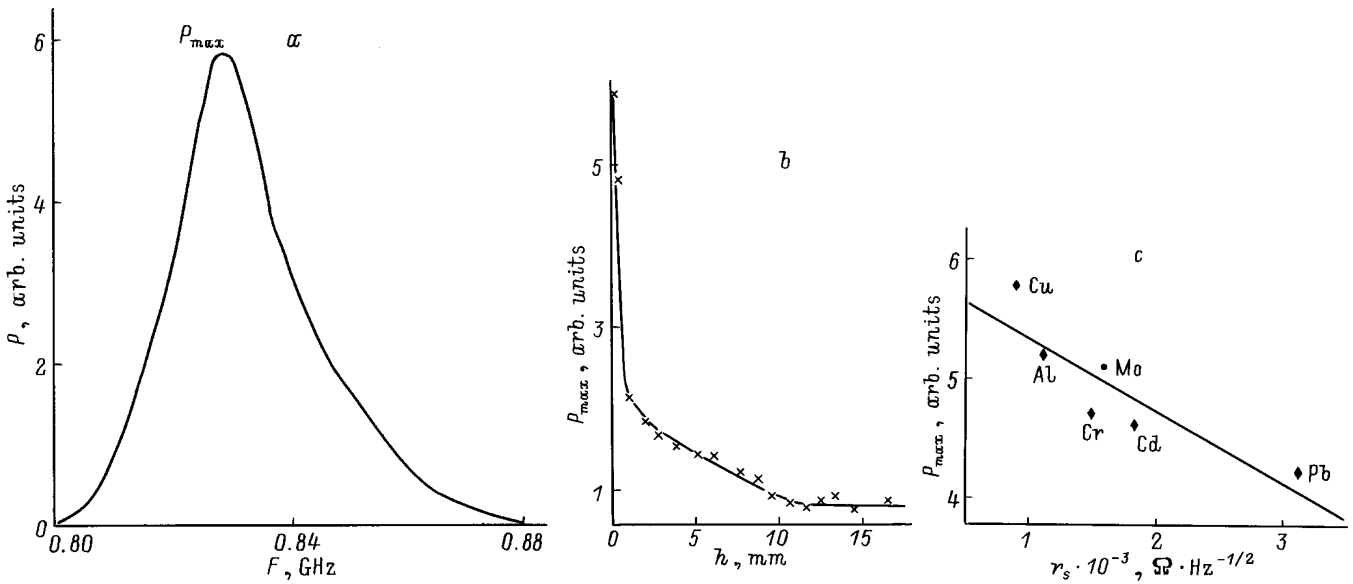


Рис. 2. Зависимость  $P(F)$  для Cu (а),  $P_{max}$  от  $h$  (б) и от  $r_s$  для различных металлов (с).

может быть обусловлен увеличением толщины скин-слоя при десорбции кислорода из приповерхностной области образца и проникновением СВЧ-поля в слой, из которых десорбция кислорода затруднена, т. е. в высокопроводящую область образца.

На температурной зависимости поперечной проводимости исходного образца (кривая 2 на рис. 3) особенностей не наблюдается.

Образцы, интеркалированные медью, после приготовления выдерживались на воздухе в течение двух суток. После этого проводилось исследование поверхностного сопротивления по базовой плоскости образца с помощью СВЧ-зонда. При этом в центральной части поверхности кристалла величина поверхностного (на глубине скин-слоя) сопротивления и его температурная зависимость были такими же, как и

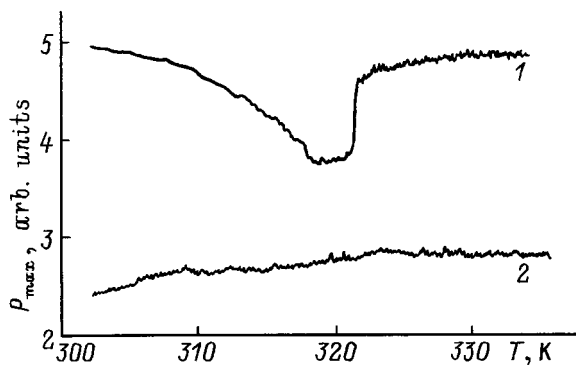


Рис. 3. Зависимость  $P(T)$  для исходного НОРГ вдоль (1) и поперек (2) базисной плоскости.  $F = 1.12 \text{ GHz}$ .

для исходного образца НОРГ. Однако по периметру образца на расстояниях от края до  $\approx 1 \text{ mm}$  в глубину (расстояние, на которое интеркалировала Cu) сопротивление при комнатной температуре оказалось более чем на порядок величины выше. При этом никаких аномалий при  $T > 300 \text{ K}$  в температурной зависимости сопротивления не наблюдалось.

Необходимо помнить, что сразу после приготовления образца его сопротивление на краях не отличалось по величине от сопротивления в центре. Поэтому увеличение сопротивления на краях следует отнести к совместному влиянию меди и кислорода, который, как известно [3], активно интеркалирует в графит при комнатной температуре.

Можно предположить, что медь и кислород химически связываются в межплоскостном пространстве графита, образуя при этом монослой Cu-O, кото-

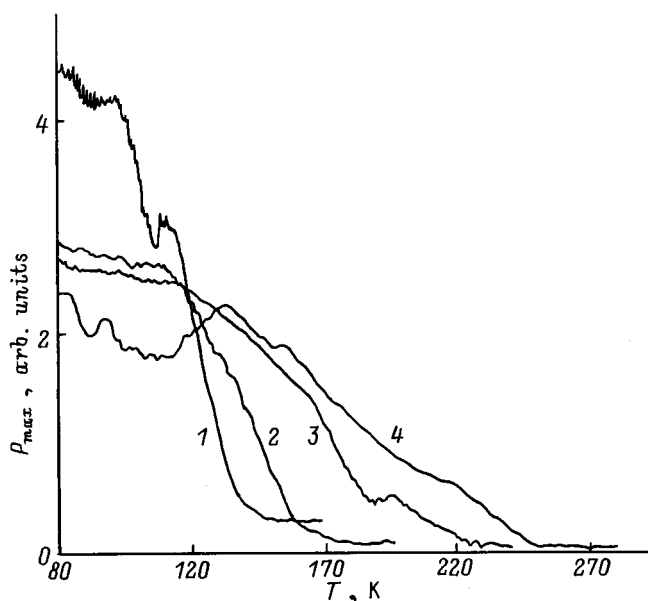


Рис. 4. Зависимость  $P_{\text{max}}(T)$  для НОРГ:Cu,O. Кривые 1-4 — термоциклирование в интервале температур 80-270 K.

рые и определяют электрические свойства образцов НОРГ:Cu,O. При этом нельзя исключить влияние  $p_z$ -орбиталей атомов углерода в направлениях, перпендикулярных графитовым плоскостям, на свойства образца, поскольку проводимость по  $\pi$ -зоне графита практически исчезает при комнатной температуре и выше.

Наибольший интерес, с нашей точки зрения, представляет температурная зависимость поверхностного сопротивления образца НОРГ:Cu,O в области низких температур. Так, при охлаждении до температуры жидкого азота (77 K) сопротивление образца становится с точностью до погрешности измерения равным сопротивлению исходного образца. При нагреве образца в интервале температур 95-130 K происходит увеличение сопротивления более чем на порядок величины, как это показано на рис. 4 (кривая 1). Повторные измерения температурной зависимости  $r_s$  (термоциклирование) приводят к размытию перехода и уменьшению поверхностного сопротивления при низкой температуре (кривые 2-4 на рис. 4). Это может быть связано с проникновением в образец паров воды, поскольку измерения проводились в открытой системе.

Аналогичные зависимости  $r_s(T)$  были получены при измерении сопротивления образцов НОРГ:Cu,O с использованием наносекундных импульсов напряжения (рис. 5).

Таким образом, при повышении температуры от 77 K в образцах пиролитического графита (НОРГ), интеркалированного медью и кислородом, наблюдается переход из металлического состояния в состояние, которое можно считать по крайней мере полупроводниковым (или диэлектрическим).

Проведенные исследования микроволнового поглощения (9.7 GHz) в нулевых магнитных полях на уста-

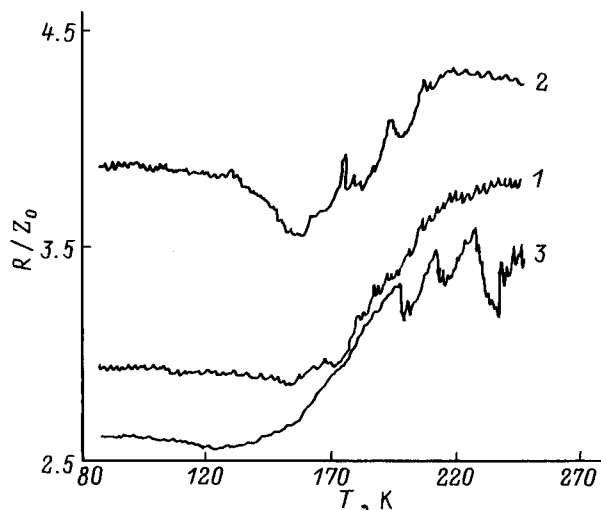


Рис. 5. Зависимость  $R/Z_0(T)$  для базисной плоскости образца НОРГ:Cu,O. Кривые 1-3 — термоциклирование в интервале температур 80-270 K.

новке ЭПР выявили при  $T = 8$  К наличие электромагнитного эффекта, свойственного сверхпроводящему состоянию [7–9]. При  $T = 260$  К данный эффект не регистрируется.

Авторы выражают благодарность К.Ф.Штельмаху за проведение ЭПР-эксперимента.

Работа поддержана Научным советом по направлению "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 94017 "Зона") и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-16886а).

## Список литературы

- [1] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. УФН **163**, 11, 57 (1993).
- [2] В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков. Искусственный графит. Металлургия, М. (1986). С. 215.
- [3] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Н.И. Немчук, А.А. Шакланов. ФТТ. В печати (1996).
- [4] С.И. Орлов. Расчет и конструирование коаксиальных резонаторов. Сов. радио, М. (1970). С. 231.
- [5] W. Jantson, H. Heinrich. Rev. Sci. Instrum. **41**, 2, 228 (1970).
- [6] H. Werner, M. Wohlers, D. Bublak, Th. Belz, W. Bensch, R. Schlogl. Electronic Properties of Fullerenes / Ed. H.Kusmany, I.Fink, M. Mehring, S.Roth. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1993). P. 16.
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). С. 263.
- [8] C.J. Asdkins, S.M. Freake, E.M. Hamilton. Phil. Mag. **21**, 175, 183 (1970).
- [9] В.Ф. Мастеров, А.И. Егоров, Н.П. Герасимов, С.В. Козырев, И.Л. Лихолит, В.П. Савельев, А.В. Федоров, К.Ф. Штельмах. Письма в ЖТФ **46**, 7, 289 (1987).