

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ C_{60}

© Т.Л.Макарова, Н.И.Немчук, А.Я.Вуль, В.А.Давыдов,
Л.С.Кашеварова, А.В.Разманина, V. Agafonov,
R. Ceolin, H. Szwarc

Проведено изучение электрических свойств модификаций углерода, образующихся из фуллерена C_{60} при давлениях 1.5–10 ГПа и температурах 100–1000°С. Обнаружено, что индуцированная давлением полимеризация фуллерена C_{60} приводит к значительным изменениям в зонной структуре и электропроводности, характер которых определяется типом и степенью полимеризации, зависящими от p , T , условия ее проведения. Повышение температуры синтеза при постоянном давлении сопровождается ростом степени полимеризации системы и ведет к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению проводимости получаемых структур. Углеродные состояния, полученные на основе полимолекулярных фаз при температурах несколько выше предела температурной стабильности молекул C_{60} , проявляют черты металлического поведения.

Несмотря на то, что электронная структура изолированных фуллереновых молекул является хорошо изученной, остается невыясненным широкий круг вопросов, касающихся зонной структуры твердого тела, сформированного этими молекулами. При обычных условиях молекулы C_{60} в кристалле связаны ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, следовательно, химические связи, образующие остов молекулы, остаются неизменными. В последнее время появилось большое число работ, показывающих, что характер взаимодействия между молекулами можно изменить. Воздействие на структуру ультрафиолетовым излучением [1], электронным лучом [2] или высоким давлением [3] ведет к образованию межмолекулярных ковалентных связей, иными словами, к полимеризации. Теоретические исследования предсказывают существенные изменения в электронной структуре фуллеренов при увеличении степени взаимодействия между молекулами вследствие перемешивания sp^3 орбиталей. Расчеты, проведенные как для одномерных, так и для двумерных фуллереновых полимерных структур, показали, что с увеличением степени полимеризации запрещенная зона уменьшается и электронная структура меняется от прямозонного диэлектрика с минимумом в точке Γ до металла и далее вновь до прямозонного диэлектрика с минимумом на границе зоны Бриллюэна [4].

Контролируемого изменения степени взаимодействия между молекулами можно достичь, подвергая фуллерены

Номер	Давление, ГПа	Температура, °С	E_g , эВ
1	2	100	1.50*
2	2	200	1.46
3	2	1.20	1.20
4	1.5	450	1.04
5	2	650	1.02
6	6	100	2.35
7	8	100	2.35
8	10	1000	0.003
9	2.5	1000	0.005

* Значение запрещенной зоны образца 1, приведенное в таблице, справедливо только для измерений на воздухе и в вакууме до 10^{-2} Тор. При изменении давления воздуха до 10^{-6} Тор запрещенная зона увеличивается до 2.04 эВ. Параметры остальных образцов не зависели от давления в измерительной камере.

квазигидростатическому сжатию. В данной работе проведено экспериментальное исследование изменения электрических свойств фуллерита C_{60} , подвергавшихся воздействию давлений до 10 ГПа и температур до 1000°С.

Ранее [5] было установлено, что в зависимости от p - T параметров обработки фуллеренов могут быть получены различные углеродные модификации. При давлениях до 10 ГПа выделяются 3 основных температурных области: до 100°С фуллерены сохраняют свойства молекулярных кристаллов; при температурах 100–800°С наблюдается индуцированная давлением полимеризация фуллеренов; более высокие температуры обработки приводят к разрушению молекул и образованию графита, алмаза и аморфного углерода. При давлениях выше 9 ГПа в системе проявляется еще один тип химического взаимодействия молекул C_{60} , названный поликонденсацией, приводящей к формированию углеродных состояний, характеризующихся как бы непосредственным контактом последних молекул C_{60} по смежным гексагональным или пентагональным граням.

В настоящей работе в основном исследовались образцы, относящиеся к области полимеризованных состояний p - T диаграммы (см. таблицу). В первую группу входили образцы, приготовленные при давлении 2 ГПа и различных температурах. Вторая группа образована образцами, полученными при температуре 100°С, что соответствует нижней границе области полимеризованных состояний, и различных давлениях. Два образца, синтезированных при 2.5 и 10 ГПа и 1000°С, т. е. при температуре выше предела терми-

ческой стабильности C_{60} , представляют собой полимерные углеродные состояния из фрагментов молекул C_{60} , претерпевших частичную деструкцию.

Образцы были получены описанным ранее [5] методом квазистатического сжатия на камере высокого давления "Тороид". В качестве исходного материала использовался порошок с содержанием C_{60} 99.9%. Спрессованные из порошка цилиндрические образцы помещались в камеру, где подвергались сжатию до заданной величины, нагреву и изотермической выдержке образца при заданной температуре, быстрому охлаждению с последующим снятием нагрузки. Такая последовательность операций приводит к закалке образца, что позволяет анализировать полученные углеродные состояния при нормальных условиях.

Для исследования электрических свойств полученных структур к торцам цилиндрических образцов приклеивались золотые контакты с помощью серебряной пасты. Зависимости удельной проводимости от температуры и времени были получены из измерений постоянного тока при напряжении 100 В области линейности вольт-амперных характеристик. Установлено, что вольт-амперные характеристики являются линейными в диапазоне не менее чем 1–600 В. Поскольку проводимость фуллеренов существенно зависит от присутствия кислорода, измерения проводились в вакуумной камере, обеспечивающей вакуум до 10^{-6} Тор.

Температурная зависимость проводимости исследованных образцов носит полупроводниковый характер. Результаты измерений в вакууме 10^{-2} Тор (рис. 1) показывают, что проводимость является термически активируемой, что дает возможность из наклона кривых определить энергию активации и (в предположении о собственной проводимости) величину запрещенной зоны. Для одного из образцов (5) зависимость не является строго аррениусовской, и в данном случае энергия активации определялась из наклона высокотемпературной части кривой. Приведенные зависимости являются воспроизводимыми как при нагреве до 120°C , так и при охлаждении. Изменение давления в измерительной камере от 10^{-2} до 10^{-6} Тор не сказывалось на электропроводности структур, за исключением образца 1, приготовленного при самых низких температуре и давлении и являющегося по сути спрессованным молекулярным C_{60} . Для данного образца откачка воздуха из измерительной камеры приводила к увеличению запрещенной зоны от 1.50 до 2.04 эВ.

Для образцов первой серии, синтезированных при 1.5–2 ГПа, полученный ряд значений ширины запрещенной зоны (см. таблицу) показывает, что с увеличением температуры синтеза запрещенная зона существенно уменьшается, что находится в соответствии с теоретическими предста-

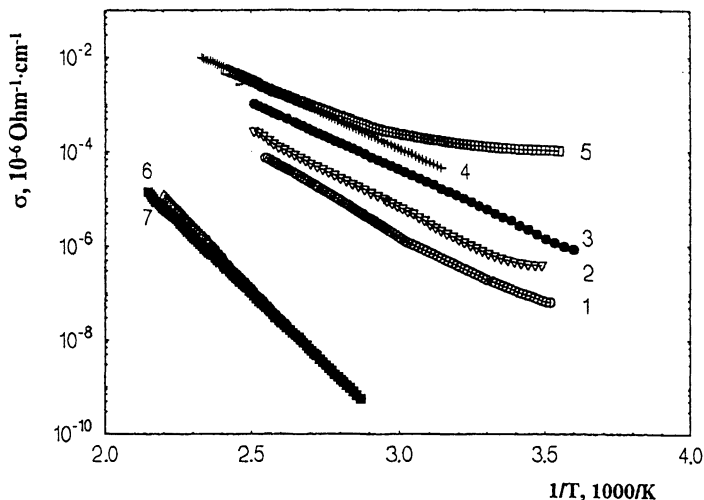


Рис. 1. Температурная зависимость удельной проводимости полимеризованных фуллеренов C_{60} . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

влениями об увеличении степени взаимодействия соседних молекул.

Для образцов второй серии также ожидалось уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением давления, приложенного к образцу вследствие уменьшения расстояний между соседними молекулами. Однако в эксперименте этого не наблюдалось. Напротив, образцы, приготовленные при давлении 6 и 8 ГПа, имели проводимость, на 4 порядка меньшую, и запрещенную зону, существенно большую, чем образец, приготовленный при 2 ГПа.

Измерение электрофизических свойств образцов серий 1 и 2, демонстрирующее значительные изменения зонной структуры, подтверждает ранее полученные данные структурных и оптических исследований ^[5,6] о том, что процессы термически активируемой полимеризации в системе C_{60} при давлениях до 10 ГПа становятся заметными при температурах выше 100–150°C.

Нами проводились наблюдения за термически активированным процессом деполимеризации образцов первой серии. Для этого образец нагревался до температуры 500 К и выдерживался в течение нескольких часов. При этом ожидалось существенное изменение проводимости образца во времени вследствие деструкции. Однако временных изменений в таком эксперименте не наблюдалось и значение проводимости, достигнутое при быстром нагреве, сохранялось. Существенные различия наблюдались при после-

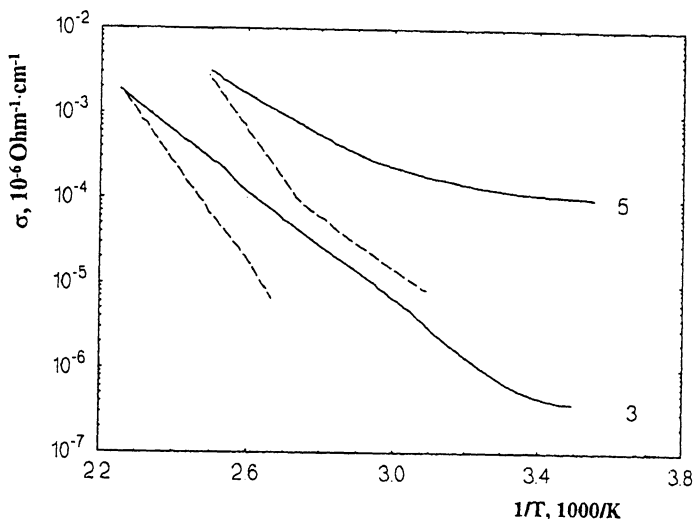


Рис. 2. Температурные зависимости удельной проводимости до (сплошные линии) и после (пунктирные линии) выдержки образцов при высокой температуре. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

дующем охлаждении (рис. 2): падение проводимости шло по экспоненциальному закону, но значение энергии активации значительно превышало первоначальную величину, приближаясь к значениям 2–2.3 эВ, что характерно для непolyмеризованных структур.

Особого внимания заслуживают образцы, приготовленные при высоких давлениях и температурах и отнесенные по результатам структурных исследований к аморфным полимерным состояниям с частичной деструкцией молекул C_{60} , полученных на основе полимеризованной (обр. 9) и поликонденсированной (обр. 8) фаз. Оба образца имеют удельное сопротивление около $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, увеличивающееся с понижением температуры. При этом в температурной зависимости проводимости образца 8 наблюдаются следующие участки (рис. 3). При температуре от 4 до 217 К проводимость носит полупроводниковый характер с чрезвычайно малой энергией активации порядка 0.05 эВ. В интервале 217–295 К проводимость падает, после чего возрастает до 355 К. Следующая осцилляция проводимости наблюдается при 476 К. Полученная кривая была измерена несколько раз на нагрев и охлаждение, и, хотя амплитуды пиков незначительно менялись, температурное положение особых точек оставалось неизменным. В координатах сопротивления от температуры низкотемпературная часть кривой обнаружи-

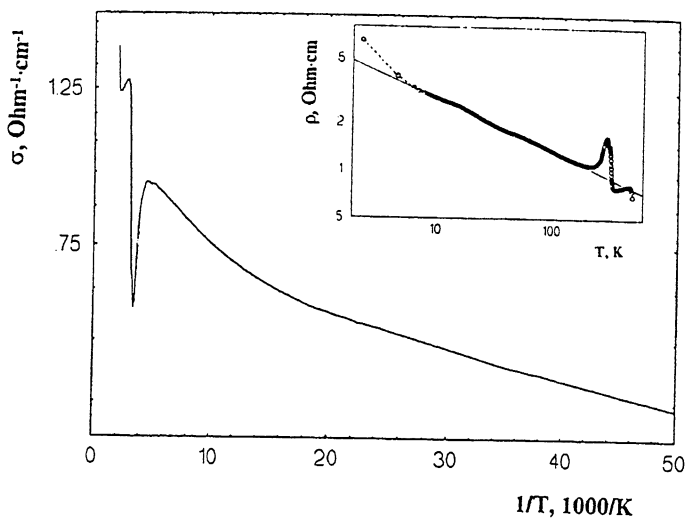


Рис. 3. Температурная зависимость удельной проводимости образца 8. На врезке: та же зависимость в координатах удельного сопротивления от температуры. Прямая линия отвечает уравнению $\rho = \rho_0 \cdot T^{0.333}$.

вает степенную зависимость $\rho = \rho_0 \cdot T^{0.333}$, где $\rho_0 = 6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (см. врезку к рис. 3). По-видимому, полученная структура характеризуется такой степенью взаимодействия молекул, вблизи которой происходит переход от прямозонного полупроводника к металлу. При низких температурах образец является узкозонным полупроводником, но при температуре, превышающей ширину запрещенной зоны, проявляются черты металлического поведения.

Таким образом, экспериментально обнаружено, что индуцированная давлением полимеризация фуллерена C_{60} приводит к значительным изменениям в зонной структуре и электропроводности. Повышение температуры синтеза при постоянном давлении сопровождается ростом степени полимеризации системы и ведет к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению проводимости получаемых структур. Углеродные состояния, полученные на основе полимолекулярных (полимеризованных и поликонденсированных) фаз при температурах несколько выше предела температурной стабильности молекул C_{60} , проявляют черты металлического поведения.

Работа поддержана грантами РФФИ 96-02-17926 и INTAS 93-2133. Часть работы выполнена в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры", проект 94007.

Список литературы

- [1] *Lopinski G.P., Fox J.R., Lannin J.S.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 239. P. 107.
- [2] *Zhao Y.B., Poirier D.M., Pechman R.J., Weaver J.H.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 577.
- [3] *Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Serebranaya N.R., Denisov V.N., Ivlev A.I., Maurin B.N., Popov M.Yu.* // Mol. Mat. 1996. V. 7. P. 256.
- [4] *Narigaya K.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 242. P. 585.
- [5] *Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Разманина А.В., Агафонов В.Н., Сеоля Р., Шеварх А.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. В. 10. С. 778.
- [6] *Davydov V.A., Kashevarova L.S., Revin O.G., Agafonov V., Dobois P., Ceolin R., Szwarc H.* // Mol. Mat. 1996. V. 7. P. 285-288.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе РАН
С.-Петербург

Поступило в Редакцию
21 октября 1996 г.

Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верещагина РАН
Троицк, Московская обл.

Laboratoire de Chimie Physique, JE 408,
Faculte de Pharmacie
37200 Tours, France

Laboratoire de Chimie Physique
des Materiaux Amorphes, URA D1104,
CNRS, Bat. 490, Universite Paris Sud,
91405 Orsay, France
