

Электрические и гальваномагнитные эффекты в новых фуллереновых композитах с примесью натрия

© В.И. Березкин, В.В. Попов*

Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, 197110 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.berezkin@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 19 сентября 2006 г.
В окончательной редакции 26 января 2007 г.)

В предложенных недавно новых углерод-углеродных композитах на основе C_{60} исследуются эффект Холла, магнитосопротивление, зависимости электросопротивления от температуры, вольт-амперные характеристики (магнитные поля до 28 кОе, температуры $T = 1.8-336$ К). Используются образцы с примесью натрия. Показано, что имеет место слабая локализация носителей заряда и сильные электрон-электронные взаимодействия. В области $T \leq 15$ К наблюдается сверхпроводимость. Предполагается, что при более высоких температурах может существовать смешанный ток. В качестве механизма образования куперовских пар предлагается взаимодействие электронов проводимости с π -электронной системой молекулы C_{60} .

PACS: 72.80.Rj, 74.70.Wz

1. Введение

В молекулярных кристаллах C_{60} , растворимых в органических и неорганических растворителях, сверхпроводимость достигается, как известно, при их интеркалировании атомами ряда металлов. Для щелочных металлов оптимум легирования — это три электрона проводимости на одну молекулу C_{60} [1]. Например, в соединении Rb_3C_{60} получена критическая температура перехода $T_c = 29$ К, в $RbCs_2C_{60}$ — $T_c = 33$ К [2]. Особенностью интеркалированных соединений является их крайняя нестабильность: на воздухе сверхпроводимость теряется практически мгновенно. Трудно также получить образцы больших размеров, поэтому большинство измерений выполнено на порошках и пленках.

В работе [3] сообщалось о синтезе фуллереновых материалов нового типа, которые представляют собой семейство углерод-углеродных композитов, получаемых методом высоких давлений и температур. Воздействию подвергаются смеси поликристаллических порошков C_{60} с углеводородными связующими веществами. Можно получать нелегированные и легированные образцы. Во втором случае в исходный состав дополнительно вносятся донорные или акцепторные примесные элементы как непосредственно, так и в составе химических соединений. Все процедуры (подготовка составов, синтез и исследование образцов) проводятся на воздухе. Размеры образцов определяются внутренними размерами пресс-формы.

Такая технология по отношению к фуллеренам еще не применялась, и в итоге получают нерастворимые и высокостабильные на воздухе монокристаллические материалы, по структуре и свойствам не имеющие аналогов.

Оказалось, что в веществах данного типа, нелегированных и легированных галогенами и натрием, с

понижением температуры наблюдается спад магнитной восприимчивости, причем по характеру такой же, как и эффект Мейсснера в обычных (интеркалированных) сверхпроводниках C_{60} (слабо выраженный и довольно затянутый). Спад начинается при высоких температурах. Удельное сопротивление ρ в большинстве синтезированных образцов монотонно растет. В некоторых образцах ρ ведет себя иначе. В частности, легирование натрием приводит к обратной зависимости, причем достигаются значения $\rho = 0$.

В настоящей работе образцы с Na исследуются более подробно. Легирование проведено с помощью азиды натрия при исходных молекулярных составах $C_{60}:C_{10}H_8:NaN_3 = 1:6:3.5$ и $1:6:12$ (составы 2 и 8 в обозначениях [3]). Синтез проведен при температуре $T = 670^\circ\text{C}$ и давлениях 8 и 4 ГПа для составов 2 и 8 соответственно. При таких режимах разрушения молекул C_{60} не происходит, хотя их кристаллическое упорядочение практически перестает существовать. С помощью стандартных четырехзондовых методик измерены зависимости постоянной Холла R и удельного сопротивления ρ от напряженности магнитного поля H и температуры T . Получены также вольт-амперные характеристики $U(I)$. Скорости изменения температуры при измерении зависимостей $\rho(T, 0)$ не превышали 10 К/мин. Кривые $R(H)$ измерены при температурах 1.8, 4.2 и 77 К. Зависимости $U(I)$ получены при 4.2, 77, 140, 290 и 336 К.

2. Тип носителей заряда

Измерения термоэдс при комнатной температуре $T = T_r$ и при $T = 77$ К показали, что ее знак положительный во всех синтезированных в [3] материалах, т.е. нелегированных, легированных Na, галогенами Cl,

Вг, I и смесями последних, а также в аналогичных по составу, но графитизированных образцах (синтез при 1000°C, 8 GPa, молекулы C₆₀ разрушены).

При $T = T_r$ в нелегированном образце состава 1 $\rho = 3780 \Omega \cdot \text{cm}$ (C₆₀:C₁₀H₈ = 1:6, синтез при $T = 670^\circ\text{C}$, $P = 8 \text{ GPa}$), в образце с Na состава 2 $\rho = 680 \Omega \cdot \text{cm}$. Увеличение исходного содержания Na в несколько раз приводит к снижению ρ на несколько порядков, а именно до $0.19 \Omega \cdot \text{cm}$ в образце состава 8. Во всех графитизированных образцах $\rho \sim 30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

Для сравнения отметим, что в обычных молекулярных кристаллах и пленках C₆₀ по данным разных авторов $\rho = 10^6 - 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ [4], в высококачественных (монокристаллических) графитах $\rho_a \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (вдоль слоев), $\rho_c \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ (поперек слоев), подвижность носителей заряда $\mu_a \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, концентрация свободных электронов и дырок $n_e \approx n_h = (6.2 - 7.9) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [5-7]. Поскольку холловская подвижность у электронов выше, имеет место проводимость *n*-типа. Отношение подвижностей невелико: $\mu_e/\mu_h = 1.09 - 1.12$, поэтому коэффициент Холла R отрицателен и мал по абсолютной величине. Обычно $R \approx -0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$. При ухудшении качества кристаллической структуры электроны захватываются на ловушки, основными носителями становятся дырки, поэтому коэффициент Холла меняет знак.

Что касается чистого нафталина, то при давлениях и температурах, использованных нами для синтеза композитов, он превращается в плохо закристаллизованный графит [8].

Отмеченными обстоятельствами можно объяснить тот факт, что в образцах, синтезированных при 1000°C, наблюдается проводимость *p*-типа. Во всех остальных образцах молекулы C₆₀ или их блоки ковалентно связываются между собой через углеродные мостики. Можно предположить, что мостиковый углерод представляет собой графитоподобные области с большой концентрацией дефектов. Поскольку именно эти области, по нашему мнению, обеспечивают электрическую связь между молекулами фуллеренов (или их блоками), то и здесь основными носителями заряда должны быть дырки. Это подтверждается также тем фактом, что в образце 8, несмотря на большое количество примеси Na в исходном составе, постоянная Холла в нулевом магнитном поле $R(0)$ положительная, при этом небольшая по величине (рис. 1).

Если воспользоваться формулой

$$R(0) \approx 1/n_h e, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, то получим $n_h \approx 0.28 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($T = 1.8 \text{ K}$), $0.69 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($T = 4.2 \text{ K}$), $2.60 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($T = 77 \text{ K}$). Как видно из рис. 1, $R(0, T)$ с ростом температуры уменьшается приблизительно по активационному („полупроводниковому“) закону, как показано на вставке, что эквивалентно экспоненциальному росту концентрации

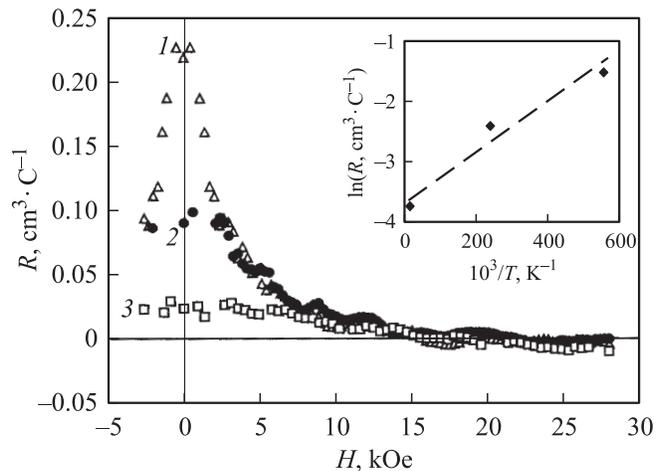


Рис. 1. Коэффициент Холла в зависимости от величины приложенного к образцу с примесью Na (состав 8) магнитного поля. T, K : 1 — 1.8, 2 — 4.2, 3 — 77. На вставке показана зависимость R от температуры (при $H = 0$).

дырок. Использование зависимости $\sigma(T)$ и формулы для удельной электропроводности

$$\sigma \approx en_h \mu_h \quad (2)$$

дает величины $\mu_h = 0.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ для $T = 4.2 \text{ K}$ и $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ для $T = 77 \text{ K}$. Низким значениям μ_h отвечают и небольшие величины длин свободного пробега $\lambda = 0.025 \text{ nm}$ (4.2 K) и 0.013 nm (77 K), если их определять по формуле Друде

$$\sigma = (3\pi^2)^{-1/3} \frac{e^2}{\hbar} n^{2/3} \lambda. \quad (3)$$

Из рис. 1 также видно, что коэффициент Холла $R(H)$ с увеличением напряженности магнитного поля уменьшается и при $H \approx 15 - 23 \text{ kOe}$ меняет знак, оставаясь очень малым по абсолютной величине. Такой характер зависимости $R(H, T)$ позволяет предположить существование подсистем носителей тока с разным знаком. При $H > 15 \text{ kOe}$ имеем $n_h \mu_h^2 \approx n_e \mu_e^2$, поскольку в случае биполярной проводимости [9]

$$R = \frac{A}{e} \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}, \quad (4)$$

где $A = \text{const} \sim 1$. По виду зависимостей $R(H)$ на рис. 1 можно предположить, что носителями заряда являются электроны с концентрацией $n_e > 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, слабо зависящей от температуры, и дырки с более высокой подвижностью и меньшей концентрацией, причем в точке $H \approx 15 \text{ kOe}$ $\mu_h \sim 3\mu_e$, если считать, что здесь $n_h \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, а $n_e \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

В то время как слабополюный коэффициент Холла $R(0)$ с понижением температуры сильно возрастает (в 10 раз в диапазоне от 77 до 1.8 K), что может

соответствовать быстрому (по экспоненциальному закону) „вымораживанию“ более подвижных носителей тока, зависимость общей проводимости σ_{Σ}

$$\sigma_{\Sigma} = en_h\mu_h + en_e\mu_e \quad (5)$$

от температуры в образце 8 выражена значительно слабее. В диапазоне от 292.5 до 4.2 К она уменьшается примерно в 1.5 раза, с 5.26 до $3.28 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Отметим, что оценки μ и λ , сделанные нами с помощью формул (1)–(5), соответствуют вычисленным аналогичным путем низким величинам λ нормальных носителей заряда в интеркалированных сверхпроводниках на основе C_{60} (см. далее) и таким же (и на порядок еще более низким) μ в нелегированных C_{60} [4].

3. Температурный ход проводимости и магнитосопротивление

Зависимость $\rho(T)$ для образца 8 по характеру такая же, как и в большинстве синтезированных в [3] образцов (см. рис. 2 в [3]). Если на ее основе построить график $\sigma(T^{1/2})$, то экспериментальные точки будут расположены на прямой линии во всем исследованном интервале температур (4.2–292.5 К). Что касается магнитосопротивления (рис. 2), то при 77 К $\Delta\rho/\rho$ отрицательно, а при 1.8 и 4.2 К возникает положительное $\Delta\rho/\rho$. Везде $\Delta\rho/\rho$ пропорционально H^2 , но на кривой 1 ($T = 1.8$ К) наблюдается переход к закону $\Delta\rho/\rho \sim H^{1/2}$.

Известно, что указанные закономерности характерны для электропроводности неупорядоченных систем с металлическим характером проводимости типа сильнолегированных вырожденных полупроводников или металлов со структурным беспорядком. Они обусловлены слабой локализацией носителей и диффузионными электрон-электронными взаимодействиями и описываются в рамках теории квантовых поправок ($\Delta\sigma$) к металлической проводимости. Поправки возникают при учете интерференции электронных волновых функций [10–12]. Для трехмерного случая можно написать

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &\equiv \sigma(T) - \sigma(0) \\ &= \Delta_{\text{loc}}\sigma + \Delta_{\text{e-e}}\sigma = \alpha_{\text{loc}}T^k + \beta_{\text{e-e}}T^{1/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где величина показателя степени k зависит от механизма сбоя фазы волновой функции электрона, а коэффициенты α_{loc} и $\beta_{\text{e-e}}$ вычисляются для каждого конкретного материала, причем соответствующие выражения выглядят иногда довольно сложно. При слабой локализации ρ под действием внешнего магнитного поля уменьшается, а при диффузионных межэлектронных взаимодействиях возникает положительное магнитосопротивление вследствие интерференции расщепленных (за счет эффекта Зеемана) состояний электронов проводимости [13]. Во

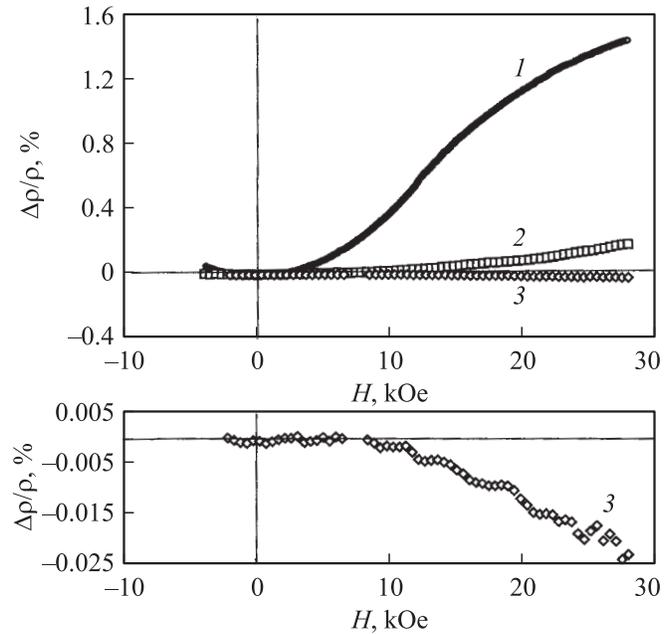


Рис. 2. Зависимость относительного удельного сопротивления $\Delta\rho/\rho = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0) \cdot 100\%$ от внешнего магнитного поля H для образца состава 8. Цифры 1–3 на кривых — то же, что на рис. 1. Внизу для наглядности показана отдельно кривая 3 в увеличенном масштабе по вертикали.

втором случае магнитосопротивление в слабых полях

$$\Delta\rho/\rho \sim H^2, \quad (7)$$

в сильных полях

$$\Delta\rho/\rho \sim H^{1/2}. \quad (8)$$

Магнитное поле считается слабым, если $g\mu_B H/k_B T \ll 1$, и сильным при обратном соотношении ($g\mu_B H/k_B T \gg 1$). Здесь g — g -фактор, μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана.

В образце 8 эффекты локализации и межэлектронных взаимодействий раздельно наблюдаются в магнитном поле. При $T = 77$ К заметно разрушение слабой локализации, поэтому $\Delta\rho/\rho$ отрицательно (кривая 3 на рис. 2). С понижением температуры наблюдается гораздо большее по абсолютной величине положительное магнитосопротивление (кривая 2 на рис. 2). Причем только при самой низкой температуре $T = 1.8$ К энергия магнитного поля превышает тепловую энергию $\sim k_B T$ (кривая 1 на рис. 2). Поэтому квадратичная зависимость магнитосопротивления по полю сменяется на корневую. Если зависимость 1 на рис. 2 построить в логарифмическом масштабе, то точка пересечения двух прямых, соответствующих формулам (7) и (8), легко находится. Если считать, что здесь $g\mu_B H/k_B T = 1$, то $g \approx 1.5$ в точке $T = 1.8$ К, $H = 18$ кОе.

Закономерности, описанные в данном разделе, наблюдались на многих объектах. Например, в объемном металлическом Si:P кривые, подобные кривым на рис. 2,

получены при $T \approx 30$ мК [14]. Существенной особенностью наших материалов является то, что интерференционные эффекты в магнитном поле наблюдаются при относительно высоких температурах, а зависимость $\sigma \sim T^{1/2}$ регистрируется во всем исследованном диапазоне температур от $T = 4.2$ К до $T = T_c$. Поэтому можно считать, что квантовые интерференционные эффекты проявляются здесь очень ярко.

4. Сверхпроводимость и вольт-амперные характеристики

Совсем иные кривые $\rho(T)$ наблюдаются в образце 2 (рис. 3). Оказалось, что при разных токах I , протекающих через образец, наблюдаются две разные зависимости. Если при $T = T_c$ установить ток на уровне $I \geq 1$ мА (соответствует плотности тока $j \geq 7.4$ мА/см²), то наблюдается зависимость, составленная верхней (кривая 1) и нижней (кривая 2) ветвями. При более низких значениях I имеет место кривая 3 (такая зависимость получена при токах от 50 мкА до 0.5 мА).

На первой зависимости (кривые 1, 2) наблюдаются перескоки с ветви на ветвь, подробно описанные в [3]. При охлаждении образца значения ρ следуют по верхней кривой, затем перескакивают на нижнюю и далее перемещаются по ней. При нагревании, наоборот, экспериментальные точки сначала ложатся на нижнюю ветвь, затем перескакивают на верхнюю, по которой следуют далее. При использованных скоростях изменения температуры перескоки в обе стороны (с гистерезисом и без него) имеют вид почти вертикальных прямых линий и происходят в интервале температур 75.5–133.5 К нижней ветви и 82–137 К — верхней. На второй зависимости (кривая 3) во всем исследованном диапазоне (4.2–336 К) наблюдаются монотонные изменения $\rho(T)$. В области температур $T \leq 15$ К на обеих зависимостях $\rho = 0$. Сверхпроводящий переход в привычном виде отсутствует. На всем протяжении кривых 2 и 3 в диапазоне $T > 15$ К имеет место закон $\rho \sim T^{2.5}$.

На рис. 4 для образца 2 показана зависимость $U(I)$, наблюдающаяся при $T = 4.2$ К. Видно, что с увеличением тока I от нуля (положительная ось) напряжение U остается равным нулю. При $I \approx 14$ –15 мА оно скачком увеличивается до $U \approx 10.5$ В. При движении в обратном направлении наблюдается гистерезис: быстрое падение от $U \approx 6.5$ В до нуля происходит при изменении I примерно от 7 до 5 мА. На отрицательной ветви характер изменения напряжения тот же: при уменьшении тока оно скачком падает от $U = -5.5$ В до нуля в точке $I = 0$. При значительном удалении в обе стороны от нуля (на рис. 4 не показано) характеристика выходит на прямые линии. Иначе говоря, при относительно малых значениях тока, при которых $U = 0$, имеет место сверхпроводящая фаза, которая разрушается, когда ток превосходит критическую величину I_c (здесь $I_c \approx 14$ мА). Скачком появляется пороговое напряжение (10.5 В) и начинает протекать ток нормальных квазичастиц.

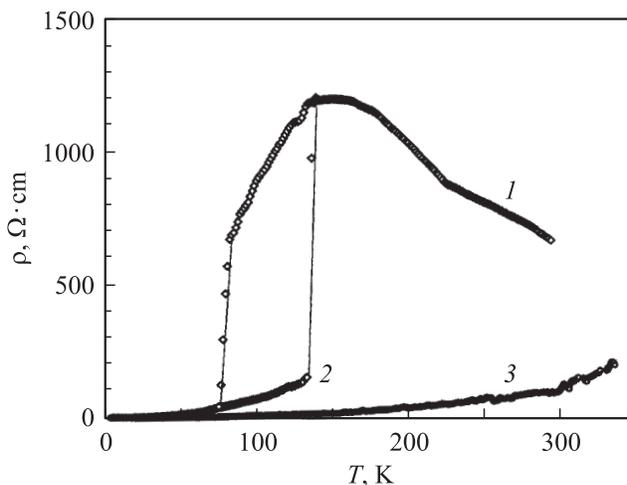


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления образца с Na (состав 2). 1 и 2 — две ветви одной зависимости, измеренной при начальном токе через образец $I = 1$ мА. Кривая 3 получена при $I = 0.5$ мА.

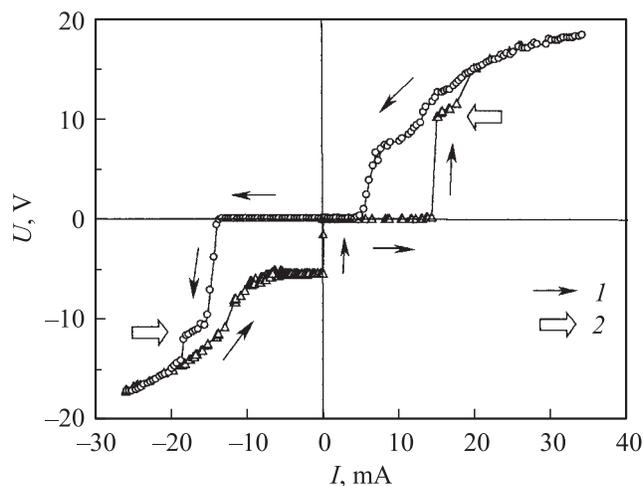


Рис. 4. Зависимость падения напряжения на образце состава 2 от протекающего по нему тока, измеренная при температуре $T = 4.2$ К. 1 — направления обхода кривых, 2 — особенности, связываемые с проскоком фазы.

При увеличении температуры вид зависимости $U(I)$ изменяется. Горизонтальная прямая укорачивается, одновременно трансформируясь в N -образную кривую, что особенно отчетливо видно при $T = 77$ К (см. вставку на рис. 5). Остальные экспериментальные точки ложатся на линию, которая постепенно становится прямой типа 1 (рис. 6) с разрывом вблизи начала координат. При увеличении температуры начальные участки характеристик (кривые типа 2 на рис. 6) становятся все более похожими на линейные зависимости, наклон которых приближается к наклону омического участка (прямым типа 1 на рис. 6). Хотя N -образность кривых становится менее выраженной, она не исчезает

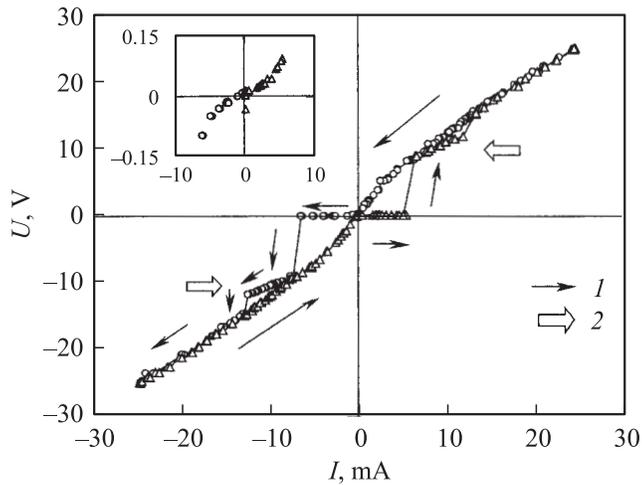


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика образца состава 2 при $T = 77$ К. На вставке показан участок $U \approx 0$ в увеличенном масштабе по вертикали. Стрелки обозначают то же, что и на рис. 4.

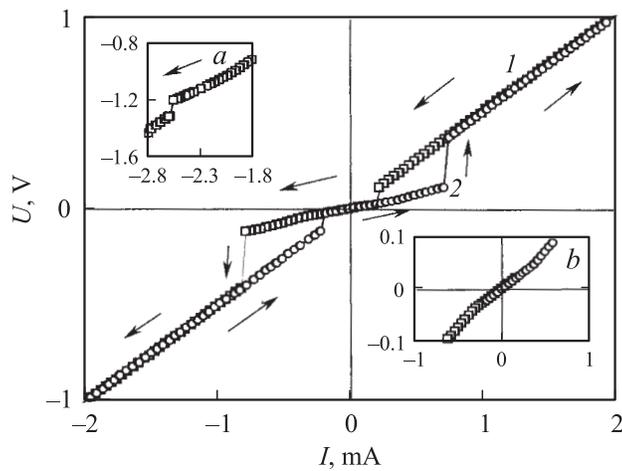


Рис. 6. Вольт-амперная характеристика образца состава 2 при $T = 290$ К. На вставке *a* показана ступенька сбоя фазы, находящаяся за пределами основного графика. На вставке *b* приведена кривая 2 в увеличенном масштабе по вертикали. Остальные пояснения в тексте.

совсем, что хорошо видно на нижней вставке к рис. 6. Производная $dU(0)/dI(0)$ для линий типа 2 на рис. 6 соответствует величине ρ на кривой 2 рис. 3. Наклон прямых типа 1 на рис. 6 отвечает величине ρ на кривой 1 на рис. 3. С ростом температуры сужаются области гистерезиса, уменьшаются величины скачков напряжения. Отметим, что если характеристика $U(I)$ при $T = 77$ К более похожа на зависимость при $T = 4.2$ К, то вид графиков при $T = 140$ и 336 К аналогичен тому, что наблюдается при $T = 290$ К.

Что касается скачков удельного сопротивления ρ на рис. 3, то их можно объяснить следующим образом. На рис. 4 наиболее удаленные от начала координат точки отвечают $\rho = 682\text{--}718 \Omega \cdot \text{cm}$, что соответствует

комнатной температуре на кривой 1 рис. 3. Можно предположить, что, хотя образец на рис. 4 находится в жидком гелии, токовые пути разогреваются до $T \approx T_c$. При движении влево по кривой 1 на рис. 3 (начальная точка $T = 293.5$ К, $\rho = 680 \Omega \cdot \text{cm}$, $I \geq 1$ mA) образец охлаждается, его сопротивление растет, ток падает. Это эквивалентно движению по прямой 1 на рис. 6 в сторону начала координат (здесь начальная точка $T = 290$ К, $\rho = 681.2 \Omega \cdot \text{cm}$, $I = 3.1$ mA). Когда ток становится меньше 1 mA, происходит переключение на кривую 2 рис. 6. Это переключение наблюдается на рис. 3 как перескок с кривой 1 на кривую 2, например, в точке $T = 137$ К. Поскольку величина тока в этой точке значительно меньше начальной, фактическая температура токовых путей здесь может быть еще ниже и соответствовать, например, $T = 82$ К на рис. 3, где также наблюдается перескок вниз. Что касается кривой 3 на рис. 3, то здесь токи по образцу относительно небольшие, они не выходят за пределы токов на кривых типа 2 на рис. 6, поэтому перескоки не наблюдаются. Сама кривая 3 на рис. 3 идет гораздо ниже кривой 2, поскольку за счет меньших токов реальные температуры токовых путей здесь значительно ниже, чем на кривой 2. В обоих случаях температуры постепенно выравниваются и становятся одинаковыми при снижении температуры окружающей среды до $T = 15$ К.

Специфика исследуемого в данной работе материала такова, что частицы порошков в исходных смесях распределены по размерам в довольно широком диапазоне (от сотых долей микрона до $\sim 100 \mu\text{m}$), а сами смеси могут быть перемешаны не совсем равномерно. А поскольку синтез проводится в твердой фазе, а не в жидкой или газовой, неизбежна неравномерность распределения вещества в конечном продукте. Кроме того, могут быть локальные вариации свойств, связанные с разной размерностью блоков, составляющих образец. Поэтому такие блоки могут иметь разные T_c , а образец в целом — не иметь привычного фазового перехода.

Отметим также, что вид зависимости на рис. 4 типичен для туннельного N – S -контакта (нормальный металл–сверхпроводник) в пределе $T \rightarrow 0$. Прямые 1 на рис. 6 отвечают контакту N – N ($T > T_c$), а наблюдаемая эволюция по T начальных участков вольт-амперных зависимостей соответствует тому, что обычно наблюдается для смешанного тока, когда $0 < T < T_c$. В связи с этим неизбежно возникает вопрос о механизме образования куперовских пар.

5. Возможный механизм сверхпроводимости

В любой углеродной молекуле с ненасыщенными связями имеются π -электроны, ответственные за ее характерные свойства. Эти электроны не локализованы около какого-либо атома или связи, а свободно (без затухания) двигаются. Можно считать, что в пределах одной молекулы реализуется идеальный (без центров

рассеяния) металл, т. е. сверхпроводник без куперовских пар. Модель свободных электронов такого типа иногда используется в квантово-химических расчетах для определения типов π -орбиталей разных органических молекул [15].

В молекуле C_{60} π -система замкнута, шестьдесят π -электронов находятся на почти полностью делокализованных молекулярных орбиталях, охватывающих весь углеродный каркас. Эти электроны почти свободно двигаются в поле шестидесяти ионов C^+ . Что касается электронов проводимости, то их эффективный транспорт по всему образцу в исследуемых структурах обеспечивают ковалентные связи между молекулами (или их блоками), организованные опосредованно, через графитоподобные, как мы полагаем, мостики. Носители тока, концентрацию которых можно регулировать легированием и количеством связей, проходят углеродные перемычки и взаимодействуют с молекулами C_{60} . Один электрон проводимости возбуждает в пределах молекулы C_{60} π -плазмон по схеме $e_1 + \pi \rightarrow e'_1 + \pi^*$. Плазмон не затухает до тех пор, пока второй электрон не заберет энергию этих коллективных колебаний обратно: $e_2 + \pi^* \rightarrow e'_2 + \pi$. В молекуле C_{60} полосы возбуждения $\pi \rightarrow \pi^*$ лежат в коротковолновом видимом и ближнем УФ-диапазоне. Таким образом, π -электронная система молекулы C_{60} является аналогом фоновой системы обычного сверхпроводника. В обоих вариантах источник возбуждений — это кулоновские взаимодействия. Однако принципиальная разница между ними состоит в том, что в первом случае электрон проводимости возбуждает систему, состоящую из шестидесяти легких π -электронов, во втором — тяжелые ионы решетки. Как следствие, в первом случае энергия связи электронов куперовской пары может быть величиной в несколько электрон-вольт, а во втором — составлять сотые доли электрон-вольта.

В связи с этим нельзя не упомянуть работы Лондона [16], Литтла [17] и Гинзбурга [18], которые начали дискуссию по проблеме высокотемпературной сверхпроводимости. Идея Лондона о возможности получения данного состояния в органических макромолекулах была исследована с точки зрения теории БКШ Литтлом на квазидвумерной модели. Гинзбург ввел квазидвумерную модель. Во всех случаях оценки предсказывают величину $T_c \sim 10^2 - 10^4$ К. В более поздних работах приводились значения $T_c \sim 10^5$ К.

Литтл предложил модель, состоящую из молекул двух типов: A и B . Молекула A длинная и по ней осуществляется транспорт носителей заряда. Молекулы B присоединены к молекуле A в качестве боковых ветвей, и в них возможны виртуальные колебания, с которыми взаимодействуют электроны, двигающиеся по A . Сверхпроводимость должна возникнуть, даже если A — изолятор. Возбуждения таких систем, где электроны проводимости и передающие электроны отделены друг от друга, называют экситонами, а механизм сверхпроводимости — экситонным. Вполне возможно,

что в фуллереновых композитах, синтезированных в [3], данная схема реализована.

Что касается интеркалированных фуллереновых сверхпроводников, то здесь сверхпроводимость обычно трактуется с позиций интрамолекулярного фоновой механизма. Однако ряд данных вызывает вопросы и позволяет считать такие представления неоднозначными. Так, снижение T_c и рамановский сдвиг при замене ^{12}C на ^{13}C меньше тех изменений, которые предсказывает теория БКШ. Поэтому считается, что следует учитывать возможный вклад чисто электронных взаимодействий [19]. В работе [20] в пленках K_3C_{60} ($T_c = 12.8$ К) $\rho(T_f) = 2.5$ мОм · см, что близко к переходу металл–изолятор и отвечает $\lambda \sim 3$ Å. Время рассеяния электронов равно $3 \cdot 10^{-16}$ с (следует отметить, что оно характерно для периода плазменных колебаний в металлах). Коэффициент Холла, вычисленный по формуле (1), в 5 раз меньше, чем это следует из величины $n_e = 4.1 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$, соответствующей химической формуле (условию три электрона на одну молекулу C_{60}). При $T = 220$ К величина R меняет знак и становится положительной. Авторы [21] в таких же пленках наблюдали сильные оптические полосы поглощения в области 2–6 eV и плазменный край, который они связали с плазмоном с энергией 1.56 eV. Оценки по Друде–Лоренцу дали $m^* = 2.4m_e$ (в графите $m^* \sim 0.05m_e$ [6]), длину свободного пробега нормальных носителей заряда $\lambda = 0.36$ нм (постоянная решетки K_3C_{60} $a_0 = 1.425$ нм). В работе [22] для пленок Rb_3C_{60} в результате блох-больцмановского анализа получена еще меньшая величина $\lambda = 0.063$ нм. Это меньше расстояния между свободными носителями заряда $(1/n_e)^{1/3} \sim 0.6$ нм, меньше расстояния между молекулами C_{60} (1 нм) и даже между атомами углерода в самой молекуле (0.14 нм). Очень мала также и длина корреляции. Например, в порошках Rb_3C_{60} она определена как $\lambda_c \approx 2$ нм [23]. Авторы [22] считают, что электроны проводимости перед перескоком на соседнюю молекулу некоторое время блуждают по поверхности C_{60} , сильно взаимодействуя с внутримолекулярными фоновыми модами. Все эти данные свидетельствуют в пользу целесообразности рассмотрения экситонного механизма сверхпроводимости в материалах на основе C_{60} .

В исследуемых в данной работе материалах большую роль играют квантовые эффекты, которые предполагают интерференцию волновых функций электронов, дважды проходящих одну и ту же область пространства. Данными областями могут быть межмолекулярные перемычки. В целом движение носителей можно разбить на две части: движение по углеродным мостикам и по молекулам C_{60} . В первом случае имеют место классические процессы упругого рассеяния (баллистический канал) и неупругого (рассеяние электронов на электронах, на фононах), на которые накладываются квантовые интерференционные эффекты локализации и межэлектронных взаимодействий типа e - π . Для нормального состояния суммарное электросопротивление можно условно пред-

ставить в виде

$$\rho_{\Sigma} = \rho_0 + \rho_{sc} + \rho_{loc} + \rho_{e-\pi},$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, ρ_{sc} соответствует обычным механизмам рассеяния, ρ_{loc} проявляется в магнитном поле. При определенных условиях (они созданы в образце 2) интерференция (корреляция) электронов проводимости через $e-\pi$ -взаимодействия приводит к возникновению куперовских пар.

В образце 2, как уже отмечалось, на кривых 2 и 3 (рис. 3) $\rho \sim T^{2.5}$. С формальной точки зрения можно было бы предположить, что данные зависимости отражают обычное электрон-электронное рассеяние ($\rho \sim T^2$), к которому примешивается низкотемпературное ($T \ll \theta_D$, где θ_D — температура Дебая) рассеяние на фонах по закону $\rho \sim T^5$. Однако классическое (чисто кулоновское) электрон-электронное рассеяние является одним из наименее существенных [24], поскольку наблюдается только в очень чистых металлах. Заметить его можно только при низких температурах в области остаточных сопротивлений [12]. Поэтому зависимость $\rho \sim T^{2.5}$ следует, вероятно, трактовать исходя из $e-\pi$ -взаимодействий. Правда, $e-\pi$ -явления, насколько нам известно, теоретически еще не исследованы и в литературе пока не представлены. С другой стороны, закон $\rho \sim T^{2.5}$ может быть обусловлен и возможной распределенностью по T_c фазового перехода в сверхпроводимость.

На рис. 4 величина I_c соответствует плотности тока $j_c \approx 0.1 \text{ A/cm}^2$, тогда как в рамках явлений слабой сверхпроводимости могут достигаться значения до $10^2\text{--}10^3 \text{ A/cm}^2$. Это можно объяснить тем, что даже если в исследуемых образцах имеются массивные сверхпроводящие области, то между собой они сообщаются довольно тонкими нитями. Нити разветвлены во всех направлениях, а объем образца можно считать своего рода фоном. Данными обстоятельствами можно объяснить и факт реализации сверхпроводимости в высокоомном веществе.

Нитевидность путей подтверждается особенностями типа ступенек, отмеченных стрелками 2 на рис. 4 и 5. На рис. 6 ступенька показана на вставке отдельно. Такие ступеньки характерны для динамического резистивного состояния квазиодномерного сверхпроводника при прохождении по нему сверхкритического тока, и они связаны с центрами проскока фазы [25]. Их наличие указывает на то, что переход в нормальное состояние происходит не сразу, а ступенчато: сверхпроводимость в определенной области плотностей тока $j > j_c$ сохраняется в некотором виде. Здесь важно отметить два обстоятельства.

1) Проскоки фазы обычно наблюдаются при таких температурах, когда разность $T - T_c < 1 \text{ K}$, а стандартный масштаб особенностей — это микроамперы—милливольты. У нас ступеньки напряжения хорошо видны вплоть до комнатных температур, а их амплитуды примерно равны 4–3 V при $T = 4.2\text{--}77 \text{ K}$ или 0.15–0.10 V при 140–290 K.

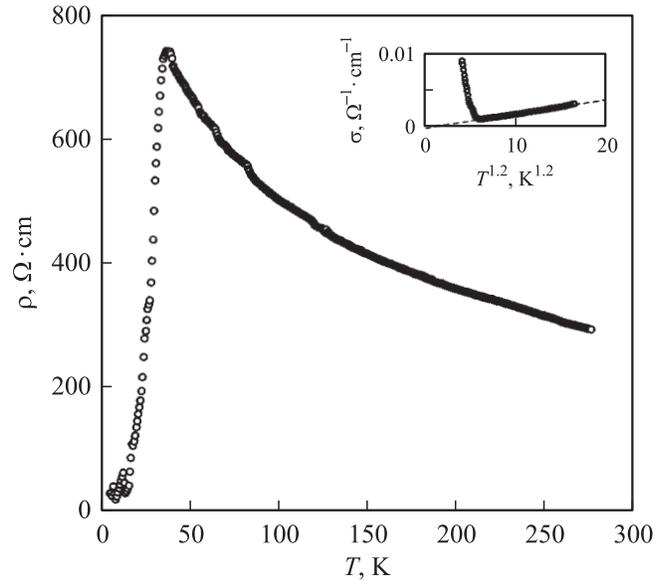


Рис. 7. Температурная зависимость ($T = 4.2\text{--}274.5 \text{ K}$) удельного сопротивления $\rho(T)$ образца состава 2 после потери сверхпроводимости. На вставке показана соответствующая зависимость удельной электропроводности $\sigma(T^{1/2})$ для участка $T = 20\text{--}274.5 \text{ K}$.

2) Если наблюдаемые ступеньки действительно связаны с проскоком фазы, то их наличие может служить подтверждением того, что токовые пути имеют поперечные размеры меньше как λ_c , так и длины проникновения λ_H , а продольные размеры $\ell \gg \lambda_c$ и λ_H . Такие нити, естественно, способны легко пережигаться, т.е. разогреваться до температур $T \gg T_g$, при которых в структуре происходят необратимые (химические) трансформации.

Так и произошло после пропускания через образец 2 токов до 150 mA. Вид $\rho(T)$ резко и необратимо изменился (рис. 7). Теперь от $T_g = 294 \text{ K}$ до $T = 37.2 \text{ K}$ ρ растет (от 274.5 до $742.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$), затем спадает, а при $T = 15\text{--}4.2 \text{ K}$ имеет место пологий участок ($40\text{--}30 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$). Характеристики $U(I)$ при $T = 77, 140, 290$ и 336 K становятся прямыми линиями. Лишь при $T = 4.2 \text{ K}$ наблюдается N -образная нелинейность, как на вставке к рис. 5, но в отличие от последней переходящая в обычный закон Ома плавно. Иначе говоря, в образце состава 2 сверхпроводимость в чистом виде перестает наблюдаться и при низких температурах. Перестают действовать и сквозные „металлические“ пути: $\rho(T = 294\text{--}37.2 \text{ K})$ имеет „полупроводниковый“ характер. Поскольку подобные кривые наблюдаются при токах от $50 \mu\text{A}$ до 5 mA , можно считать, что образец становится более высокоомным, если иметь в виду зависимость 3 на рис. 3. Хотя тенденция $\rho(T) \rightarrow 0$ сохранилась, она стала реализовываться иначе, а именно: через относительно резкий спад ρ от $T = 37.2 \text{ K}$. На вставке к рис. 7 кривая показана как $\sigma(T^{1/2})$. Видно, что в области $T = 294\text{--}37.2 \text{ K}$ экспериментальные точки ложатся на прямую, экстраполяция которой в точку

$T = 0$ дает значение $\sigma = 0$. Иными словами, можно предположить, что близок переход металл–изолятор, доминируют квантовые интерференционные процессы, причем начиная с $T = 37.2$ К появляются куперовские пары.

Похожие зависимости $\rho(T)$ наблюдали авторы [26] в пленках Rb_xC_{60} . Здесь при охлаждении образцов ρ увеличивалось на несколько порядков, а при $T = 5$ К следовал резкий спад, но не до нуля, как и на рис. 7 в настоящей работе. Такое поведение авторы связывали с неравномерностью легирования. Иными словами, можно рассматривать, вероятно, чередование сверхпроводящих и нормальных областей.

6. Заключение

Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что свойства новых фуллереновых материалов, синтезированных в [3], необычны и достаточно интересны.

На транспорт носителей заряда влияют эффекты локализации и межэлектронные взаимодействия. Причем первые отдельно можно наблюдать в магнитном поле, а вторые можно связать с взаимодействиями типа электроны проводимости– π -электронная система молекулы C_{60} (e - π -взаимодействия). На первый взгляд противоречием следует считать тот факт, что целый ряд свойств и параметров вполне успешно объясняется квантовыми поправками к проводимости, в то время как делать это, как будто бы, нет оснований (условие Иоффе–Регеля не выполняется, поскольку величины μ и λ слишком малы). Однако такое объяснение напрашивается не только по чисто „внешним“ признакам ($\rho \sim T^{-1/2}$ и т.п.). Сама структура композита (молекулы C_{60} , соединенные углеродными мостиками) располагает к замкнутым траекториям и интерференционным эффектам. Поскольку e - π -взаимодействия по своей природе очень сильные, квантовые поправки заметны и при комнатной температуре. С другой стороны, следствием e - π -взаимодействий могут быть низкие величины подвижностей и длин свободного пробега нормальных носителей, если данные параметры оценивать традиционными методами.

Мы предполагаем, что в образце 2 e - π -взаимодействия приводят к сверхпроводимости. Вероятно, эти взаимодействия было бы целесообразно рассмотреть и при анализе состояния „обычных“ (интеркалированных) сверхпроводников на основе C_{60} , а также других структур, где присутствуют фуллерены.

Факт существования сверхпроводящего состояния при $T \leq 15$ К мы считаем установленным. Ступеньки на вольт-амперных характеристиках можно связать с центрами проскока фазы. Их наличие позволяет предположить, что в сверхпроводящие пути включены трехмерно разветвленные тонкие нити или их связки, общая площадь поперечного сечения которых много меньше соответствующих физических размеров образца. Предполагаем, что при $T > 15$ К имеет место смешанный ток.

Вопрос о том, можно ли в описанных структурах при таких температурах получить сверхпроводящее состояние в чистом виде, остается пока открытым.

Список литературы

- [1] O. Gunnarson. Rev. Mod. Phys. **69**, 575 (1997).
- [2] K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima. Nature **352**, 222 (1991).
- [3] В.И. Березкин. Письма в ЖЭТФ **83**, 455 (2006).
- [4] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 2579 (2001).
- [5] C.A. Klein. Rev. Mod. Phys. **34**, 56 (1962).
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Adv. Phys. **30**, 139 (1981).
- [7] С.В. Шулепов. Физика углеродных материалов. Металлургия, Челябинск (1990). 336 с.
- [8] О.А. Воронов, А.В. Рахманина. Неорган. матер. **28**, 1408 (1992).
- [9] П.С. Киреев. Физика полупроводников. Высш. шк., М. (1975). 584 с.
- [10] B.I. Altshuler, A.G. Aronov. In: Electron-electron interactions in disordered systems / Eds A.L. Efros, M. Pollak. North-Holland, Amsterdam etc. (1985). P. 1.
- [11] Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев. ФТП **23**, 3 (1989).
- [12] В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных средах. Физматлит, М. (2003). 174 с.
- [13] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. Phys. Rev. B **26**, 4009 (1982).
- [14] T.F. Rosenbaum, R.F. Milligan, G.A. Thomas, P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan, R.N. Bhatt, K. DeConde, H. Hess, T. Perry. Phys. Rev. Lett. **47**, 1758 (1981).
- [15] K. Higasi, H. Baba, A. Rembaum. Quantum organic chemistry. Interscience Publishers. A Division of John Wiley and Sons, Inc., N.Y., etc. (1965). [К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. Квантовая органическая химия. Мир, М. (1967). 379 с.]
- [16] F. London. Superfluids. V. 1. Macroscopic theory of superconductivity. John Willey and Sons, Inc., N. Y. (1950). 161 p.
- [17] W.A. Little. Phys. Rev. A **134**, 1416 (1964).
- [18] В.Л. Гинзбург. ЖЭТФ **47**, 2318 (1964).
- [19] A.P. Ramirez, A.R. Kortan, M.J. Rosseinsky, S.J. Duclos, A.M. Muijsce, R.C. Haddon, D.W. Murphy, A.V. Machija, S.M. Zahurak, K.B. Lyons. Phys. Rev. Lett. **68**, 1058 (1992).
- [20] T.T.M. Palstra, R.C. Haddon, A.F. Hebard, J. Zaanen. Phys. Rev. Lett. **68**, 1054 (1992).
- [21] Y. Iwasa, K. Tanaka, T. Yasuda, T. Koda. Phys. Rev. Lett. **69**, 2284 (1992).
- [22] A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, R.C. Haddon, R.M. Fleming. Phys. Rev. B **48**, 9945 (1993).
- [23] G. Sparr, J.D. Thompson, R.L. Whetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer. Phys. Rev. Lett. **68**, 1228 (1992).
- [24] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. Solid State Physics. Holt, Rinehart, and Winston, N.Y. etc. (1976). [Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Мир, М. (1979). Т. 1. 399 с.; Т. 2, 422 с.]
- [25] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. Наука, М. (1987). 520 с.
- [26] M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Haddon, A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, S.M. Zahurak, A.V. Machija. Phys. Rev. Lett. **66**, 2830 (1991).