

## Аномалии микроволновой проводимости в поликристаллической $C_{60}$ -мембране

© В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков\*, В.Ю. Давыдов\*

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

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

(Поступила в Редакцию 25 апреля 1997 г.)

В окончательной редакции 22 сентября 1997 г.)

Исследована аномалия микроволновой проводимости при  $T_c = 260$  К (ширина перехода составляет 30 К) в поликристаллической  $C_{60}$ -мембране. Результаты исследований спектров комбинационного рассеяния свидетельствуют о том, что полученный образец представляет собой фуллерит  $C_{60}$  без признаков графитизации, аморфной фазы или наличия  $C_{70}$  и что можно однозначно связать зарегистрированный микроволновой скачок с  $C_{60}$ -фазой.

Известно, что аллотропные формы углерода в разных физических состояниях (порошкообразный и кристаллический графит, порошкообразный фуллерит, мелкодисперсионный алмаз) обнаруживают схожие интересные особенности, связанные с десорбцией интеркалированного кислорода, в поведении проводимости на частотах порядка 1 GHz (микроволновая проводимость) и/или при соответствующих длительностях импульсов напряжения порядка  $10^{-9}$  с [1,2].

В то же время кроме кислородных температурных аномалий проводимости в аллотропных формах углерода и соединениях на их основе наблюдаются температурные фазовые переходы. Например, интеркалянты графита [3] имеют достаточно большое количество упорядоченных структур, между которыми существуют различные фазовые переходы, в том числе и структурные, связанные, например, с изменением порядка атомов в слоях (переход порядок–беспорядок при  $T < 252$  К для интеркалянта  $HNO_3$ ). Стабильные и метастабильные фазовые переходы обнаружены и в фуллеренах. Так, например, в  $C_{60}$  обнаружен переход из простой кубической к гранецентрированной кубической структуре при  $T = 249$  К [4–6] с большой степенью ротационного беспорядка в центре плоскостей при высоких температурах и определенной ориентацией вращающихся молекул при низких.

Нам неизвестны работы по исследованию структурных фазовых переходов в аллотропных формах углерода, в том числе и фуллеренах, при помощи микроволновой техники (диапазон частот порядка 1 GHz). Такого рода исследования могут дать информацию о том, что происходит с энергией электромагнитного поля, поглощенной образцом в определенном частотном интервале.

Следует отметить, что эффекты изменения проводимости, связанные со структурными фазовыми переходами в  $C_{60}$ , крайне малы (изменение проводимости в области перехода со стороны высоких температур составляет примерно от  $10^{-8}$  до  $3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [7]). Поэтому для измерений микроволновой проводимости, во-первых, необходимо использование метода с достаточным разре-

шением, а во-вторых, желательно использовать ориентированные поликристаллические образцы с минимальным отношением поверхности гранул к объему, чтобы получить максимальный эффект.

Данная работа посвящена исследованиям аномалий микроволновой проводимости в поликристаллической  $C_{60}$ -мембране.

В качестве микроволнового метода использован разработанный нами метод [2], позволяющий регистрировать достаточно малые изменения проводимости, а в качестве образцов взяты поликристаллические мембраны с определенной ориентацией гранул.

### 1. Эксперимент и результаты

1) Образцы. В качестве образцов использовались мембраны на основе ориентированного поликристаллического  $C_{60}$ , изготовленные с применением процесса получения кристаллических фуллеренов в термокамере аналогично работе [8]. Последовательность действий при осуществлении процесса следующая. В цилиндрическую термокамеру, расположенную на поверхности нагревателя, помещался порошок  $C_{60}$  чистотой 99% в количестве 100 mg. Вся конструкция размещалась в вакуумной камере, откачанной до давления  $10^{-6}$  Torr. Далее проводился нагрев зоны кристаллизации до температуры  $335^\circ\text{C}$  с последующим изменением температуры со скоростью  $0.1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . По достижении в зоне испарения температуры  $330^\circ\text{C}$  начинает происходить сублимация порошка  $C_{60}$ , и в зоне кристаллизации формируются образцы. Весь процесс продолжался до достижения температуры  $750^\circ\text{C}$ . Полученные таким способом образцы имели следующие размеры: диаметр — 3 mm, высота в центре — 2 mm.

2) Спектрометрические исследования. Тестирование образцов проводилось с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследования были выполнены при комнатной температуре

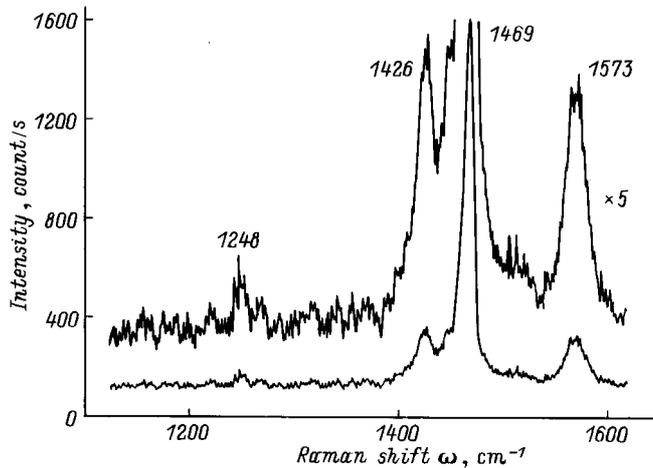


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния поликристаллической  $C_{60}$ -мембраны.

с использованием двойного дифракционного монохроматора ДФС-24, снабженного системой компьютерной обработки данных. Спектры возбуждались с помощью аргонового лазера с длиной волны 488 nm. Фокусировка лазерного излучения на образец осуществлялась с помощью микроскопической приставки в пятно  $200 \mu\text{m}$ . Мощность лазерного излучения на образце составляла 1 mW. Для исключения возможной модификации фуллеренового образца в результате лазерного облучения был выполнен тест, показывающий, что увеличение мощности лазера в 3 раза не приводит к существенным изменениям регистрируемого спектра.

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр комбинационного рассеяния, полученный от мембраны. Как видно из спектра, для исследованного образца наблюдаются резкие пики, характерные для  $C_{60}$  ( $1248$ ,  $1426$ ,  $1469$  и  $1573 \text{ cm}^{-1}$ ) [9]. Никаких других особенностей в спектре в области  $1380 \text{ cm}^{-1}$  (графит) или  $1360 \text{ cm}^{-1}$  (стеклообразный углерод) не наблюдается. Также отсутствовали особенности, связанные с проявлением  $C_{70}$ .

Для определения степени однородности исследованного образца были выполнены измерения десяти точек по площади мембраны. Установлено, что спектры в них полностью идентичны представленному на рис. 1, что свидетельствует о высокой однородности фазового состава образца.

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что полученные образцы идентифицированы как состоящие полностью из  $C_{60}$ .

3) Микроволновые исследования. Измерения микроволновой проводимости проводились с использованием коаксиального  $\lambda/4$ -резонатора на основе симметричной двухпроводной линии внутри круглого экрана [2]. Коаксиальный резонатор играл роль зонда и мог перемещаться по плоскости образца. Частотные характеристики сигнала  $P$  с образцом (расстояние зонда от поверхности образца составляло  $< 0.1 \text{ mm}$ ) и без

него представлены на рис. 2, а. Зависимость амплитуды максимального сигнала  $P_{\text{max}}$  (см. рис. 2, а) от координаты  $x$  приведены на рис. 2, б, зонд-резонатор и образец изображены на вставке (расстояние между зондами  $L = 0.5 \text{ mm}$ , диаметр экрана  $D = 1 \text{ mm}$ , диаметр зонда  $d = 0.16 \text{ mm}$ ). Из этого рисунка видно, что по измерениям СВЧ-потерь сопротивление образца практически не изменяется по всей плоскости образца. При этом сопротивление остается постоянным в интервале температур 300–400 К в отличие от результатов, полученных при исследовании порошкообразного фуллерита [1]. Дальнейшее повышение температуры приводит к слабому полупроводниковому ходу температурной зависимости сопротивления.

Наибольший интерес представляют исследования  $P_{\text{max}}(T)$  в области низких температур. При понижении температуры сопротивление образца остается постоянным в области до 260 К, после чего происходит повышение сопротивления образца в определенном интервале

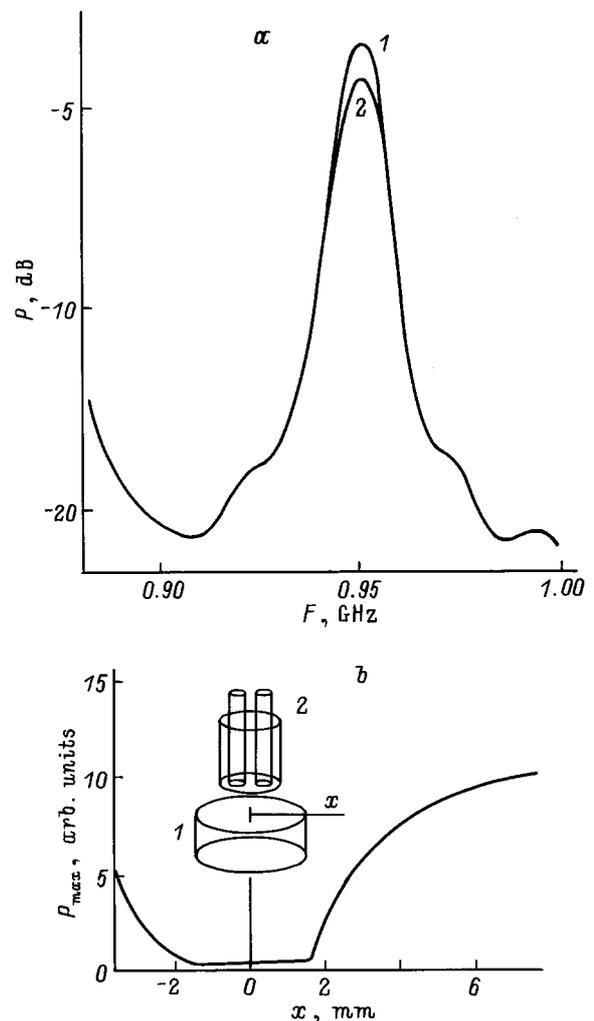
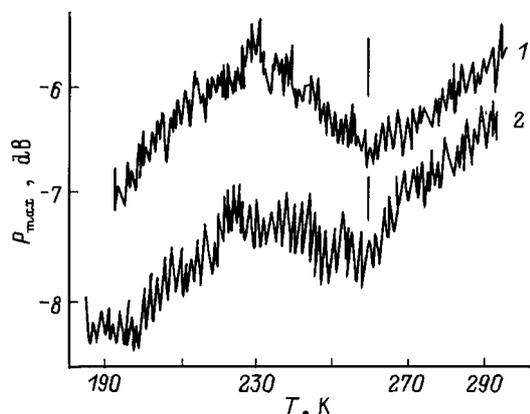


Рис. 2. а) Зависимость  $P(F)$  без образца (1) и для поликристаллической  $C_{60}$ -мембраны (2). б) Зависимость  $P_{\text{max}}(x)$  для поликристаллической  $C_{60}$ -мембраны. На вставке обозначено: 1 — образец, 2 — зонд-резонатор.



**Рис. 3.** Зависимость  $P_{\max}(T)$  для поликристаллической  $C_{60}$ -мембраны. 1–2 — термоциклирование в интервале температур 180–280 К. Стрелкой отмечено положение  $T_c$ .

температур (“скачок” сопротивления), который размывается при повторных циклах охлаждения и нагревания образца (кривые 1–2 на рис. 3). Такое размывание может быть связано с проникновением в образец паров воды и кислорода, поскольку измерения проводились в открытой системе. Ширина перехода при термоциклировании изменяется в пределах 30–40 К.

## 2. Обсуждение результатов

Используя данные спектрометрических исследований, которые свидетельствуют о том, что изучаемый образец представляет собой фуллерит  $C_{60}$  без признаков графитизации, аморфной фазы или наличия  $C_{70}$ , полученные результаты по исследованию температурной зависимости сопротивления можно однозначно связать с фазой  $C_{60}$ .

Тот факт, что в области температур 300–400 К отсутствует аномалия в зависимости  $R(T)$ , свидетельствует о малом влиянии кислорода на электрофизические свойства поликристаллического фуллерита  $C_{60}$ . На это же указывают высокое сопротивление образца при комнатной температуре и полупроводниковый ход зависимости  $R(T)$  в области высоких температур. Следует отметить также, что проводимость образца практически не меняется при хранении в нормальных условиях в течение длительного времени (до трех месяцев).

Скачок сопротивления при  $T = 260$  К, очевидно, связан со структурным фазовым переходом, который наблюдается в монокристаллических образцах  $C_{60}$  [5]. Ширина перехода в этом случае составляет 30 К, т.е. значительно отличается от величины 0.4 К, наблюдаемой для монокристаллов [5]. Поскольку указанное расхождение в нашем случае не может быть связано с наличием других фаз, как это предполагалось в [6], можно предположить, что оно вызвано дефектностью исследуемых образцов.

Известно, что спектрометрия комбинационного рассеяния чувствительна к фазовым переходам  $C_{60}$ , а также к

присутствию кислорода в  $C_{60}$  [10,11]. Поэтому проведение температурных измерений с помощью комбинационного рассеяния дало бы подтверждение природы наблюдаемого эффекта, возможно связанного с кооперативным рассеянием на когерентно-вибрирующих молекулах  $C_{60}$  со встроенным молекулярным кислородом. Отметим, что в исследованных образцах эффекты, связанные с межгранульной десорбцией молекулярного кислорода, нами не регистрировались. Остаются также не выясненными вопросы, касающиеся ориентации гранул в процессе роста мембраны. Вероятнее всего, следует ожидать сильной анизотропии микроволновой проводимости вдоль и поперек роста.

Однако проведенные исследования показывают, что электрофизические свойства образцов поликристаллических мембран  $C_{60}$  на сверхвысоких частотах слабо зависят от воздействий атмосферы. Впервые на сверхвысоких частотах зарегистрирован фазовый переход, связанный с ротационным беспорядком при высоких температурах. Поликристаллические мембраны  $C_{60}$ , согласно результатам исследования спектров комбинационного рассеяния, близки к монокристаллам  $C_{60}$ .

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] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Н.И. Немчук, А.А. Шапканов, О.И. Коньков. ФТТ **39**, 9, 1703 (1997).
- [2] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, А.А. Шапканов. ФТТ **39**, 1, 97 (1997).
- [3] N.B. Brandt, S.M. Chudinov, Ya.G. Ponomarev. Modern Problems in Condensed Matter Sciences / Ed. V.M. Agranovich, A.A. Maradudin. North-Holland (1988). P. 216.
- [4] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Nature **353**, 6340, 147 (1991).
- [5] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, L. Honma, H. Komiyama, K. Yamada. Appl. Phys. Lett. **61**, 18, 2162 (1992).
- [6] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D.R. Huffman, M.I. Ferguson. Chem. Phys. Lett. **186**, 2/3, 284 (1991).
- [7] H. Peimo, X. Yabo, Z. Xuejia, Z. Xinbin, J.L. Wenzhou. Phys.: Condens. Matter **5**, 37, 7013 (1993).
- [8] K. Kitazawa, T. Araki, Japan Patent N 05-254989 (1993).
- [9] R.J. Meilunas, R.P.H. Chang, M. Liu, M. Jensen, M.M. Kappes. J. Appl. Phys. **70**, 9, 5128 (1991).
- [10] K. Akers, K. Fu, P. Zhang, M. Moskovits. Science **259**, 5098, 1152 (1993).
- [11] S.J. Duclos, R.C. Haddon, S.H. Glarum, A.F. Hebard, K.B. Lyons. Solid State Commun. **80**, 7, 481 (1991).