

Сравнительное исследование проводимости графита и фуллерена при высоких давлениях

© Г.В. Тихомирова, А.Н. Бабушкин

Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: Galina.Tikhomirova@usu.ru

Электросопротивление поликристаллического фуллерена и графита исследовано при давлениях до 50 ГПа в диапазоне температур 77–450 К. Температурные зависимости сопротивления обоих материалов имеют качественно подобный характер. Однако величина сопротивления этих материалов отличается на несколько порядков. Это показывает, что фуллерен и графит сохраняют некоторые особенности их микроструктуры в исследованном диапазоне давлений и температур.

Работа выполнена при частичной поддержке фонда CRDF (грант N REC-005) в рамках Уральского научно-образовательного центра "Перспективные материалы".

1. Физические свойства и электронная структура C_{60} при высоких давлениях исследованы весьма подробно (см., например, [1–4]). При относительно невысоких давлениях обнаружены фазовые переходы, связанные с ориентационными превращениями. При более высоких давлениях наблюдались переходы фуллерена в алмаз, графит, аморфные состояния. В частности, утверждается [1], что при давлениях больше 20–25 ГПа молекулы C_{60} становятся неустойчивыми и фуллерен переходит в основном в графит. Показано, что на промежуточных стадиях превращения возможно образование ковалентных связей между молекулами (одно-, двух- и трехмерная полимеризация). В ряде работ сделан вывод то том, что упругие модули и твердость фаз высокого давления фуллерена могут быть выше, чем у алмаза [4]. Электрические характеристики поликристаллических образцов C_{60} исследовались при давлениях, не превышающих 20 ГПа (см., например, [1,4]). В то же время работ по исследованию электрофизических свойств фуллерена при более высоких давлениях нам не известно.

В данной работе проведено сравнительное исследование проводимости поликристаллического фуллерена C_{60} и графита при давлениях 15–50 ГПа.

2. Для получения давлений до 50 ГПа использовалась камера высокого давления (КВД) с наковальнями типа "закругленный конус–плоскость" Верещагина–Яковлева, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов "карбонадо" [5]. Эти алмазы хорошо проводят электрический ток и могут быть использованы в качестве электрических контактов к образцу. Сопротивление короткозамкнутых наковален составляет 7–12 Ом и слабо меняется с температурой. Величина давления определялась по формуле $P = AF/\pi a^2$, где F — приложенная сила, a — радиус контакта, A — эмпирический множитель, в нашем случае $A = 1.51$. Этот метод определения давления проверен на значительной группе различных материалов в широком термическом и барическом интервале [6,7]. Используемая методика позволяет исследовать один и тот же образец при после-

довательном увеличении и снижении давления. Исследованные образцы, полученные сжатием в КВД, имели диаметр ≈ 0.2 мм, толщину от 10 до 30 μm . Сопротивление образцов измерялось в диапазоне температур 77–450 К. Измерения на переменном токе проводились при комнатной температуре. Температура КВД регистрировалась с помощью термопары медь-константан.

3. Сопротивление фуллерена C_{60} в зависимости от давления при комнатной температуре показано на рис. 1. В диапазоне давлений 15–50 ГПа на барической зависимости сопротивления наблюдается гистерезис, величина которого зависит от количества циклов приложения и снятия давления. Приложенное давление плавно увеличивалось до максимальной величины и затем плавно уменьшалось до нуля. При первом нагружении КВД сопротивление фуллерена резко уменьшалось при давлениях больше 45 ГПа: на 2 порядка при комнатной температуре и почти на 3 порядка при азотных

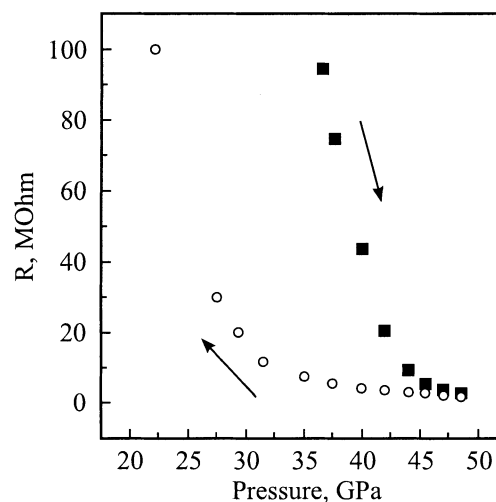


Рис. 1. Барические зависимости электросопротивления фуллерена при комнатной температуре при первичном приложении давления. Стрелки показывают направление изменения давления.

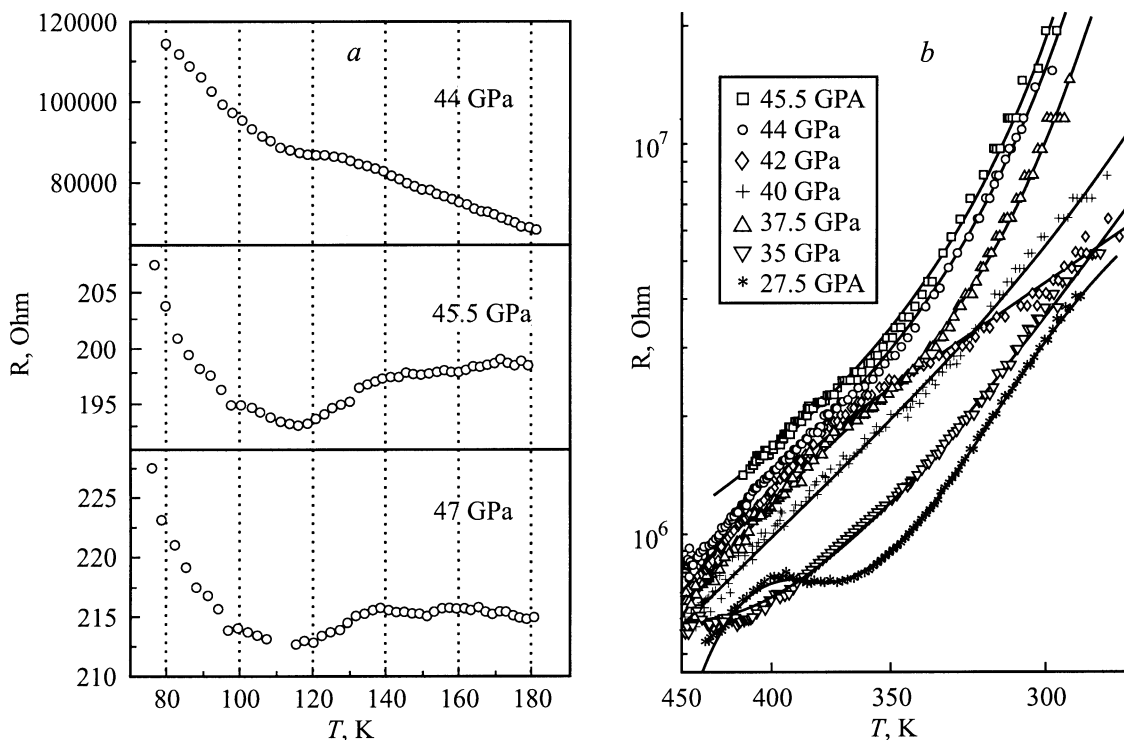


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления фуллерена при разных давлениях: *a* — при первом приложении давления, *b* — после стабилизации несколькими последовательными циклами приложения давления.

температурах. После обработки несколькими циклами последовательного увеличения и уменьшения давления сопротивление фуллерена стабилизировалось, а величина гистерезиса значительно уменьшилась. Для графита барический гистерезис сопротивления не наблюдался.

На рис. 2 показаны температурные зависимости сопротивления $R(T)$ фуллерена C_{60} для разных давлений. При первом нагружении образца при давлениях ниже 44 ГПа температурные зависимости имеют активационный характер с двумя энергиями активации. Изменение наклона наблюдается при температуре около 110 К. В том же интервале температур при увеличении давления на зависимости $R(T)$ появляется минимум. "Металлоподобный" характер проводимости наблюдается при температурах выше 115–125 К (для разных давлений). Мы связываем этот переход "полупроводник–металл" с ориентационным фазовым переходом, наблюдавшимся в [1,3] при 90 К при атмосферном давлении.

После нескольких последовательных циклов приложения давления температурная зависимость сопротивления C_{60} становится активационной во всем исследованном интервале температур, причем сопротивление образца резко растет. Это видно из рис. 2, *b*, построенного в координатах $(\log R, 1/T)$. Смена энергии активации происходит при температурах от 325 до 345 К для разных давлений. При этих же температурах наблюдается резкое изменение характера температурных зависимостей в интервале давлений 37–44 ГПа (ср. изменение зависимостей для кривых $R(T)$ при 35, 37.5, 42 и 44 ГПа на

рис. 2, *b*). Это указывает на существование структурного фазового перехода при этих давлениях.

Температурные зависимости сопротивления графита при высоких давлениях имеют тот же качественный характер, что и для фуллерена: при первом нагружении образца наблюдается минимум в зависимости $R(T)$ (при $T \approx 330$ К), а после обработки несколькими после-

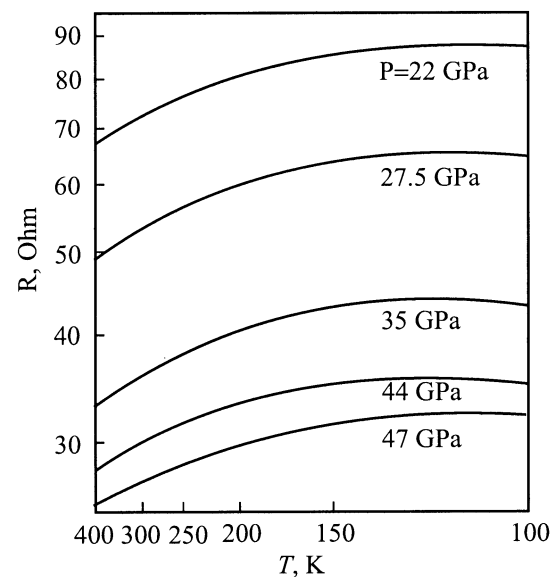


Рис. 3. Зависимости $\log R$ от $1/T$ графита при разных давлениях.

довательными циклами увеличения–уменьшения давления зависимость $R(T)$ (рис. 3) становится монотонной и в отличие от фуллерена (рис. 2) не обнаруживает никаких особенностей в исследованном интервале давлений. Кроме того, сопротивление образцов графита не превышало 100 Ohm, что на 4–5 порядков меньше, чем сопротивление образцов фуллерена (рис. 2, *b*).

Активационный характер сопротивления как фуллерена, так и графита связан, по-видимому, с перколяционной природой проводимости поликристаллических образцов. Это подтверждается измеренной частотной зависимостью импеданса, которая имеет вид $Z \propto f^\nu$, где $\nu \approx 1$, характерной для случайно неоднородных сред [8].

Высокое, по сравнению с графитом, сопротивление фуллерена при высоких давлениях показывает, что (i) ”графитизация” фуллерена не происходит при давлениях до 50 GPa в исследованном интервале температур и (ii) фуллерен и графит сохраняют некоторые особенности их микроструктуры в исследованном диапазоне давлений.

Отметим в заключение, что измерение проводимости может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа, хотя, конечно, для определения их микроскопической природы необходимы структурные, например, рентгеновские исследования. С другой стороны, критическое поведение проводимости в точке фазового перехода показывает, что последний существует во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз. Поэтому, как показывают приведенные выше результаты, исследование явлений переноса может дать дополнительную и существенную информацию о критических явлениях при высоких давлениях.

Список литературы

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН **165**, 9, 977 (1995).
- [2] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин. УФН **166**, 8, 893 (1996).
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eclund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego (1996).
- [4] S.G. Buga, V.D. Blank, G.A. Dubitsky, L. Edman, X.-M. Zhu, E.B. Nyeanchi, B. Sundqvist. J. Phys. Chem. Solids **61**, 1 009 (2000).
- [5] Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Т.Н. Степанов, К.Х. Бибаев, Б.В. Виноградов. Письма в ЖЭТФ **16**, 4, 240 (1972).
- [6] A.N. Babushkin, G.I. Pilipenko, F.F. Gavrilov. J. Phys.: Condens. Matter **5**, 8 659 (1993).
- [7] A.N. Babushkin, G.V. Babushkina, O.A. Ignatchenko. J. High Pressure School **1**, 32 (1999).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1. Мир, М. (1982).