

06,17

Электрические параметры материалов на основе модифицированных эндоэдральных металлофуллеренов

© Г.Н. Чурилов^{1,2}, А.И. Дудник^{1,2}, Н.А. Дрокин¹, Н.Г. Внукова^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,2}, В.И. Елесина^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия ² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2018 г.)

Представлены результаты исследования пленки на основе гидроксильированных эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) с Y. Показано, что полученная пленка является ионным проводником и может проявлять свойства сегнетоэлектрика.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47243.292

Молекулы ЭМФ имеют некоторые особенности в структуре расположения атомов. Как и в обычных фуллеренах, атомы углерода располагаются на квазисферической поверхности и имеют обобщенную π -систему электронов. При этом имеется атом-гость, который находится внутри каркаса и располагается вблизи поверхности. Обычно два или три валентных электрона этого атома (или молекулы) также принадлежат обобщенной π -системе.

Вещества на основе ЭМФ интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1–4]. В литературе обширно представлены результаты исследований возможностей применения модифицированных фуллеренов, например, в качестве твердого электролита, контрастного агента для магнитно-резонансной томографии или прекурсоров для получения препаратов с противовирусной и противораковой направленностью [5–7].

В отличие от молекул фуллеренов с пустым каркасом, электрические свойства модифицированных ЭМФ недостаточно хорошо исследованы [8,9]. Это связано со сложностью их получения и выделения в достаточных для проведения экспериментов количествах. Нами разработана методика получения углеродного конденсата (УК) в ВЧ дуговом разряде с высоким содержанием ЭМФ с Y [10,11]. Применяя эту методику и современные методы выделения ЭМФ, мы получили композит эндоэдральных металлофуллеренов $Y@C_{82}$, $Y_2@C_{82}$ с небольшими примесями $Y_2C_2@C_{82}$ и высших фуллеренов в достаточных для изготовления пленки количествах. Обогащение ЭМФ осуществлялось по методике, основанной на применении кислоты Льюиса $TiCl_4$ [12]. Полученный образец фуллереновой смеси был аттестован методом масс-спектрометрии (MALDI-TOF Bruker BIFLEX TM III), рис. 1.

Полученные ЭМФ были модифицированы методом кипячения в концентрированной кислоте HNO_3 [13]. В результате был получен водный раствор гидроксильированных ЭМФ с Y. Раствор прокапывался на измери-

тельный датчик, выполненный в виде плоской встречно-штыревой металлизированной структуры на подложке из поликора. В процессе прокапывания раствор сушился при температуре $23^\circ C$ до образования пленки.

Электрофизические характеристики ЭМФ определялись методом импедансной спектроскопии на анализаторе импеданса Agilent Technologies E5061B в диапазоне частот 1 Hz–100 MHz и на WK4042 в диапазоне частот 0.1–1 MHz. На измерительный датчик подавалось напряжение 0.25 V.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был определен элементный состав пленки: углерод — 75.09 at.%, кислород — 24.78 at.%, иттрий — 0.13 at.%. Анализ РФЭС линии C 1s показал, что в состав пленки входят гидроксильированные ЭМФ и высшие фуллерены.

Измерения частотной зависимости модуля импеданса $|Z(f)|$ и фазы $\varphi(f)$ проводились при

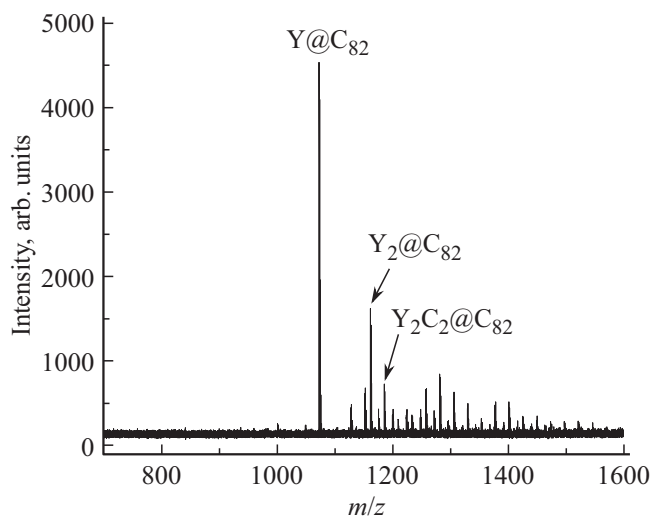


Рис. 1. Масс-спектр в положительных ионах хроматографической фракции.

температуре 21°C. Полученные данные позволили рассчитать действительную $Z'(f) = |Z(f)| \cos \varphi(f)$ и мнимую $Z''(f) = |Z(f)| \sin \varphi(f)$ компоненты импеданса, определить эффективную емкость $C_{\text{eff}}(f) = Z''(f)/(\omega Z'(f)R_{\text{eff}}(f))$ и эффективное сопротивление пленки $R_{\text{eff}}(f) = Z'(f)(1 + Z''^2(f)/Z'^2(f))$ [14]. Далее, с учетом проведенной калибровки измерительного датчика, были вычислены частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости (ДП) [15] и проводимости $Y' = Z'(f)/|Z(f)|$, $Y'' = Z''(f)/|Z(f)|$ [14], которые приведены на рис. 2, а, b соответственно.

Как видно на рис. 2, а в пленке отчетливо наблюдается высокие значения как действительной ϵ' , так и мнимой ϵ'' компонент ДП в области низких частот, что указывает на существование процессов движения и накопления электрических зарядов, в данном случае протонов [16]. Образец обладает заметной действительной компонентой проводимости Y' , которая в области низких частот имеет величину $\sim 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, а с ростом частоты возрастает до значений $\sim 10^{-4} \Omega^{-1}$. Возрастание мнимой компоненты проводимости $Y''(f)$ на

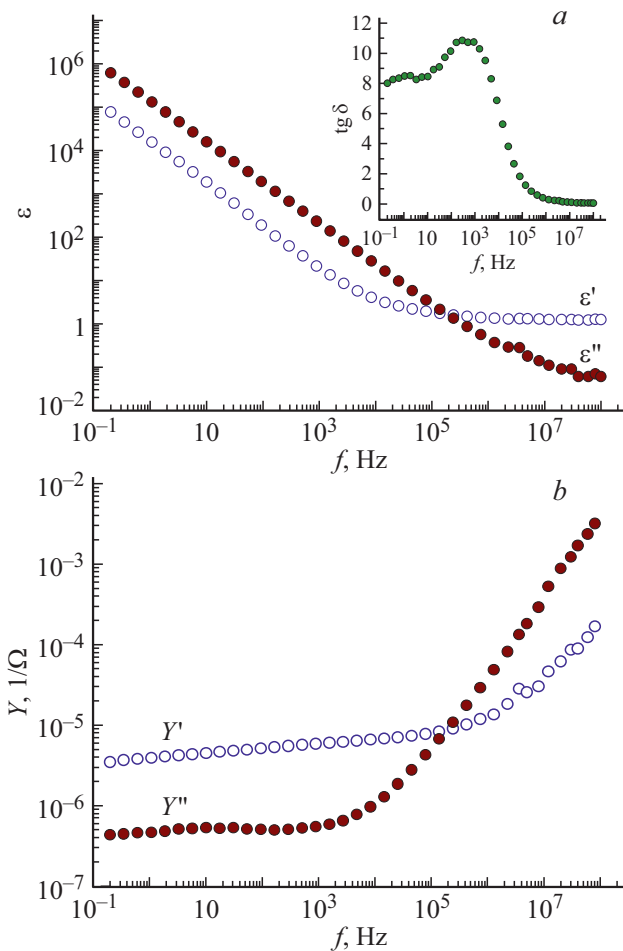


Рис. 2. Зависимость от частоты: а — действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент ДП; б — действительной (Y') и мнимой (Y'') компонент проводимости.

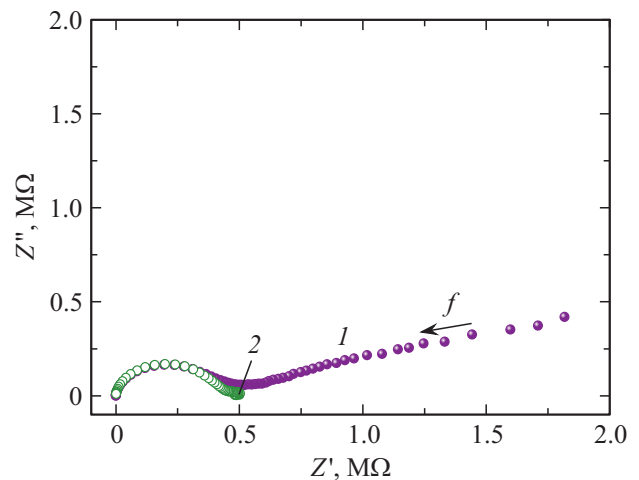


Рис. 3. Годограф сопротивлений пленки в диапазоне частот 0.1 Hz–3 MHz. 1 — без постоянного смещения, 2 — с добавлением постоянного смещения 2 V.

высоких частотах в основном определяется величиной эффективной емкости $Y''(f) = 2\pi f C_{\text{eff}}(f)$.

Частотно зависимое сопротивление образца, скорее всего, связано с прыжковым механизмом проводимости, что подтверждается возрастанием действительной компоненты проводимости Y' на высоких частотах [17]; действительная компонента проводимости мало меняется с частотой (до 1 MHz), а затем возрастает (рис. 2, b). Это характерно для многих неоднородных по структуре материалов, обладающих прыжковой или поляронной проводимостью.

Малое изменение Y'' с ростом частоты до 10^3 Hz связано с перемещением носителей зарядов между электродами в объеме пленки. На низкой частоте носители заряда успевают перемещаться вслед за изменением поля, и Y'' принимает минимальное значение, а ϵ' максимальное. Минимальную частоту, начиная с которой Y'' начинает линейно расти с ростом частоты, обычно считают началом низкочастотной области, где носители заряда могут перемещаться между электродами.

Электрофизические процессы поляризации и переноса зарядов в исследуемом образце видны на годографе сопротивлений [9,18], построенного как зависимость мнимой компоненты импеданса Z'' от действительной компоненты Z' (рис. 3). Каждой точке годографа соответствует определенная частота, а стрелка на рисунке указывает направление, в котором частота возрастает.

Годограф состоит из дуги окружности и так называемого луча. Дуга окружности соответствует собственной геометрической емкости измерительной ячейки. Точка перегиба между этими областями соответствует частоте, на которой Y'' начинает возрастать. Также эта точка соответствует максимальной протонной проводимости пленки [16]. Зная геометрические размеры пленки, мы определили ее удельную протонную проводимость $\sim 5 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Существование поляризации носи-

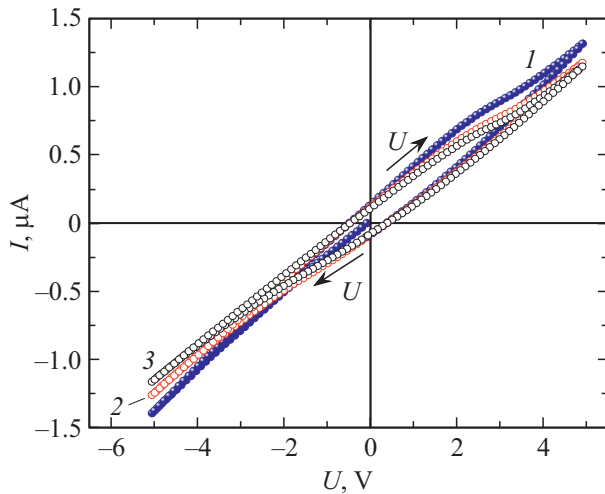


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика пленки. Каждый цикл начинался с нуля. Стрелками показано направление изменения напряжения. 1 — первый цикл, 2 — второй цикл, 3 — третий цикл.

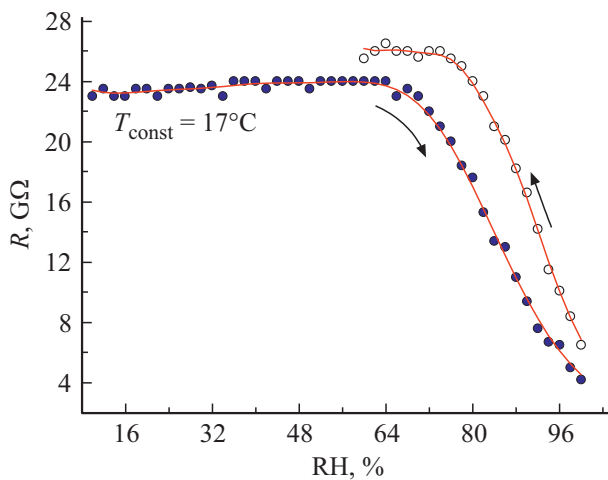


Рис. 5. Влияние относительной влажности на сопротивление пленки.

телей заряда на электродах можно доказать добавлением постоянного смещения к измерительному переменному сигналу. В результате (график 2 на рис. 3) можно наблюдать полную компенсацию потенциального барьера.

Гистерезис на вольт-амперной характеристике пленки (рис. 4) является следствием накопления носителей заряда вблизи электродов. Заряд сохраняется некоторое время и создает электрическое поле, противоположно направленное внешнему полю. С каждым новым циклом это приводит к уменьшению угла наклона ВАХ к оси абсцисс, т.е. сопротивление пленки увеличивается.

Сопротивление пленки на постоянном токе в зависимости от влажности воздуха при постоянном объеме и температуре показано на рис. 5. До значения влажности 64% сопротивление почти не менялось. Дальнейший рост влажности приводит к резкому уменьшению сопро-

тивления по линейному закону. Наблюдается некоторый гистерезис, возможно связанный с медленным проникновением воды в объем пленки.

В соответствии с вышесказанным, данный образец пленки следует рассматривать как пространственно неоднородную структуру, которая в переменном электрическом поле может сильно поляризоваться, что приводит к возникновению anomalously больших внутренних емкостей и проводимостей.

Сегнетоэлектрические свойства пленки мы исследовали методом PUND (Positive Up Negative Down) [19]. Исследования показали, что наблюдается остаточная поляризация, значение которой $0.136 \mu\text{C}$. С учетом толщины пленки величина $P_r \sim 0.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Исследование импедансных характеристик пленки, полученной на основе гидроксированных ЭМФ с Y, показало, что вещество обладает ϵ' , достигающей величины 10^4 и $\epsilon'' \sim 10^5$ на частотах вблизи 10 Hz. Удельную проводимость исследуемой пленки можно оценить величиной $5 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Измерения показали, что пленка на основе ЭМФ с Y — сегнетоэлектрик с величиной остаточной поляризации $P_r \approx 0.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что такие важные параметры изделий на основе гидроксированных ЭМФ с Y как величина ионной проводимости и сегнетоэлектрические свойства зависят от количества физически связанной воды в веществе, т.е. от способа получения изделия и от состояния окружающей среды, в которой изделие эксплуатируется.

Список литературы

- [1] R.B. Ross, C.M. Cardona, D.M. Guldi, S.G. Sankaranarayanan, M.O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G.C. Bazan, E. van Keuren, B.C. Holloway, M. Drees. *Nature Mater.* **8**, 208 (2009).
- [2] W. Harnett. *Phys. Rev. A.* **65**, 3, 032322 (2002).
- [3] S. Keshri, B.L. Tembe. *J. Chem. Phys.* **146**, 074501 (2017).
- [4] H.C. Dorn, P.P. Fatouros. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2**, 2, 65 (2010).
- [5] Z. Chen, R. Mao, Y. Liu. *Current Drug Metabolism* **13**, 1035 (2012).
- [6] M. Rudolf, S. Wolfrum, D.M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka, L. Echegoyen. *Chem. Eur. J.* **18**, 5136 (2012).
- [7] M.E. Rincón, R.A. Guirado-López, J.G. Rodríguez-Zavala, M.C. Arenas-Arrocena. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **87**, 1–4, 33 (2005).
- [8] А.Л. Шахмин, С.В. Мурашов, Н.В. Баранов, М.А. Ходорковский. *ФТТ* **40**, 168 (1998).
- [9] O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 2, 575 (1997).
- [10] G. Churilov, A. Popov, N. Vnukova, A. Dudnik, N. Samoylova, G. Glushenko. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* **24**, 11, 675 (2016).
- [11] G.N. Churilov, W. Kratschmer, I.V. Osipova, G.A. Glushenko, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, A.I. Dudnik. *Carbon* **62**, 389 (2013).
- [12] K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, E. Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki, H. Shinohara. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9762 (2012).

- [13] L.Y. Chiang, R.B. Upasani, J.W. Swirczewski, S. Soled. J. Am. Chem. Soc. **115**, 5453 (1993).
- [14] Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, And Applications / ed. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Hoboken. Published by John Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2005). 595 p.
- [15] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, B.K. Samantaray. Int. J. Electrochem. Sci. **3**, 597 (2008).
- [16] K. Hinokuma, M. Ata. J. Electrochem. Soc. **150**, 1, A112 (2003).
- [17] G.F. Neumark. Phys. Rev. B **20**, 4, 1519 (1979).
- [18] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M.M. Olmstead, A.L. Balch. J. Am. Chem. Soc. **130**, 17296 (2008).
- [19] Ferroelectrics — Physical Effects / Ed. M. Lallart. Publisher: InTech, Chapter published. (2011). P. 77–100.

Редактор К.В. Емцев