

УДК 539.2:538.911

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C₇₀

© 2019 г. Д. Н. Соколовский^{1, 2, *}, П. С. Зеленовский², Я. Ю. Волкова²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Уральский государственный медицинский университет Минздрава России”, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования

“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: sokolovskyd1@gmail.com

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Представлены результаты исследований электрических свойств кристаллов фуллерена C₇₀ при давлениях до 46 ГПа в диапазоне температур от 90 до 400 К. Определены области давления, в которых происходит значительное изменение электрических характеристик фуллерена C₇₀. Анализ КР-спектров и температурных зависимостей электросопротивления C₇₀, свидетельствует о ряде структурных преобразований, происходящих в образце при различных давлениях.

DOI: 10.1134/S0367676519060280

Физические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ за время, прошедшее с момента их открытия, были исследованы достаточно подробно [1, 2]. Изучение механизмов преобразования одной углеродной формы в другую и получение новых углеродных структур с уникальными электрическими и механическими свойствами на сегодняшний день представляют значительный интерес для многих отраслей промышленности. Физические свойства кристаллов фуллеренов демонстрируют широкие перспективы применения этих материалов в электротехнике и оптоэлектронике.

Давление является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода, сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. При высоких давлениях в кристаллах C₆₀ и C₇₀ наблюдается образование структур твердого углерода с ковалентными связями между атомами различных молекул фуллеренов, как это имеет место в алмазе [3, 4].

Измерение проводимости может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа, однако для определения природы этих переходов необходимы структурные, например, рентгеновские, исследования или КР-спектроскопия. В то же время поведение проводимости в точке фазового перехода показывает, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз [5].

Таким образом, с целью изучения структурных преобразований, происходящих в кристаллах фуллерена C₇₀ при высоких давлениях, образец был исследован методом КР-спектроскопии. Температурные зависимости электросопротивления свидетельствуют о том, что фазовые переходы происходят во всем объеме образца

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использовалась камера высокого давления с алмазными наковальнями типа “закругленный конус–плоскость”, изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов “карбонадо”. Для установления шкалы давления по реперным точкам был использован ряд фазовых переходов с изменением электросопротивления на несколько порядков, связанных с переходом в металлическое состояние [6]. Сопротивление образцов измерялось в диапазоне температур 90–400 К. Температура камеры высокого давления регистрировалась с помощью термопары медь–константан. Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени [7].

Исследования структуры кристаллов фуллерена C₇₀ проводились с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния Alpha 300 AR. В качестве источника лазерного излучения использовался

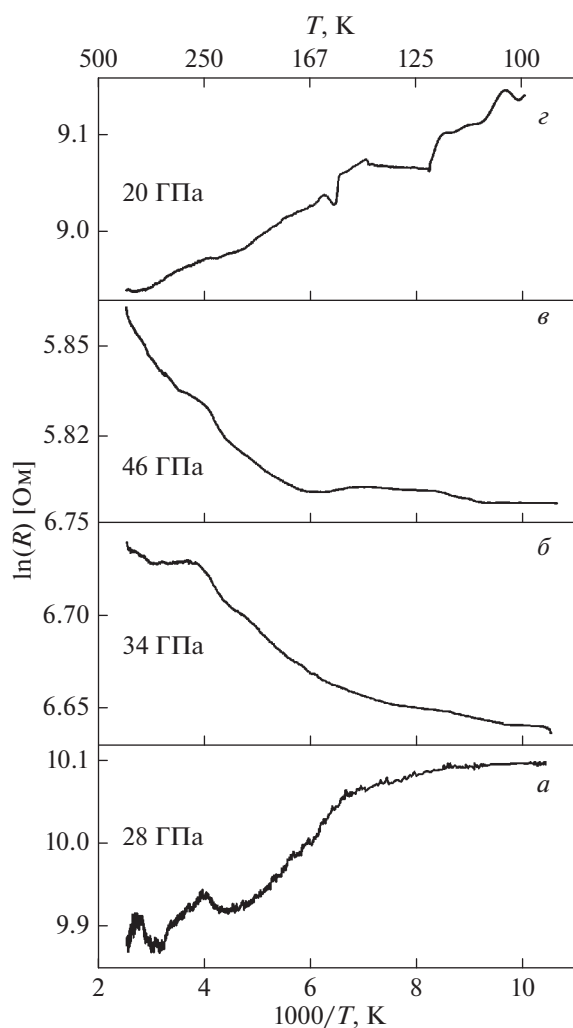


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления фуллерена C_{70} при давлениях 28 ГПа (*а*), 34 ГПа (*б*), 46 ГПа (*в*), и 20 ГПа при снятии нагрузки (*г*).

лазер с длиной волны 488 нм и максимальной мощностью 27 мВт. Измерения спектров комбинационного рассеяния проводились в Уральском центре коллективного пользования “Современные нанотехнологии” УрФУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости электросопротивления $R(T)$ фуллерена C_{70} при давлениях 20–46 ГПа. По графикам, представленным на рис. 1, можно судить о слабой зависимости электросопротивления от температуры, однако с увеличением давления она снижается значительно. С точки зрения электронных свойств фуллерены и их производные в конденсированной фазе можно рассматривать как полупроводники n -типа (с шириной запрещенной зоны 1.5–1.95 эВ) [8, 9].

При давлениях ниже 28 ГПа зависимости $R(T)$ имеют вид, характерный для невырожденных полупроводников. Ранее сообщалось, что полимеризация фуллеренов при низких давлениях приводит к росту проводимости и уменьшению наклона в температурной зависимости полупроводникового типа [10]. Таким образом, характер зависимости $R(T)$ при давлении 28 ГПа можно объяснить полимеризацией фуллерена C_{70} под давлением. Также следует отметить, что фуллерен C_{70} не переходит в “графитоподобную” фазу при давлениях порядка 20–25 ГПа, как это наблюдалось в случае C_{60} [11].

При достижении давления 34 ГПа сопротивление образца значительно уменьшается, и наблюдается изменение характера температурной зависимости, которая становится типичной для материалов с частично заполненной зоной проводимости – вырожденных полупроводников, полуметаллов. Это может быть вызвано повышением доли разупорядоченных атомов углерода в образце и частичной аморфизацией фуллеренов под давлением, как это ранее наблюдалось [12–14]. Сопротивление образца при этом уменьшается на два порядка.

При давлении 46 ГПа можно отметить очень слабую зависимость сопротивления от температуры; зависимость имеет полуметаллический характер. Подобные температурные зависимости ранее наблюдались при переходе фуллерена C_{60} в сверхтвердые фазы [15].

При уменьшении давления зависимость $R(T)$ при 20 ГПа снова приобретает вид, характерный для невырожденных полупроводников. При этом наблюдается резкое увеличение сопротивления. Изменения такого рода могут быть связаны с формированием алмазоподобной фазы [16].

С целью установления структурных преобразований, произошедших в образце под действием высоких давлений, кристаллы C_{70} были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (см. рис. 2). На спектре исходного образца наблюдается ряд комбинационных мод, соответствующих структурным особенностям фуллерена C_{70} (рис. 2*а*). Затем был проведен эксперимент по измерению температурных зависимостей электросопротивления при давлениях 20–46 ГПа. На спектре образца, снятого с алмазной наковальни после эксперимента, комбинационные моды C_{70} не прослеживаются, что говорит о необратимых изменениях в структуре фуллерена (рис. 2*б*). Таким образом, преобразования, произошедшие в образце в ходе эксперимента, являются необратимыми. На втором спектре можно выделить только интенсивный пик с частотой 1334 см^{-1} , который соответствует комбинационной моде алмаза. Ширина данного пика на половине максимума составляет 17 см^{-1} , что значительно больше, чем

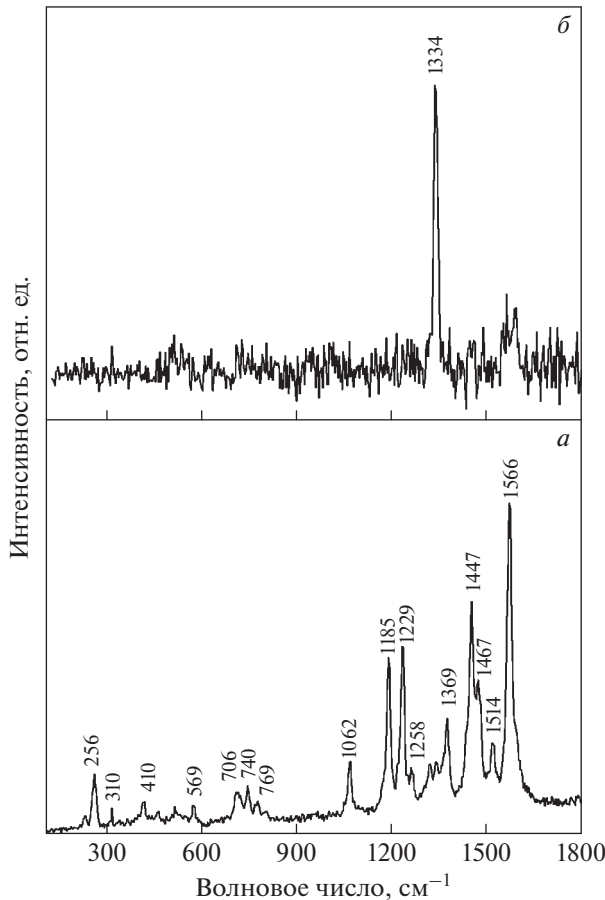


Рис. 2. КР-спектры образца фуллерена C_{70} : а – при атмосферном давлении и комнатной температуре, б – после воздействия давлением 46 ГПа.

у алмаза ($\sim 3 \text{ см}^{-1}$). Отсутствие широкой полосы с центром около 1600 см^{-1} , соответствующей аморфному углероду, свидетельствует о получении алмазоподобной фазы [17]. Ранее наблюдались подобные преобразования фуллеренов C_{60} и смеси C_{60} – C_{70} [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование температурных зависимостей электросопротивления фуллерена C_{70} в диапазоне давлений 20–46 ГПа показало, что образец проходит через ряд фазовых преобра-

зований. Зависимости $R(T)$, полученные при 28 и 34 ГПа, свидетельствуют о том, что при данных давлениях C_{70} проходит через стадии полимеризации и аморфизации соответственно. При снятии нагрузки фуллерен C_{70} необратимо переходит в алмазоподобную фазу, что было подтверждено с помощью КР спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (16-02-01137 и 16-02-00857).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977.
2. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. 965 p.
3. Soldatov A.V., Roth G., Dzyabchenko A. et al. // Science. 2001. V. 293. P. 680.
4. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al. // Carbon. 1998. V. 36. № 4. P. 319.
5. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. // Физ. тв. тела. 2002. Т. 44. № 4. С. 618; Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. // Phys. Sol. State. 2002. V. 44. № 4. P. 644.
6. Babushkin A.N., Babushkina G.V., Ignatchenko O.A. // J. High Press. School. 1999. V. 1. P. 32.
7. Babushkin A.N. // High Press. Res. 1992. V. 6. P. 349.
8. Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 20. P. 2637.
9. Kikuchi K., Suzuki S., Saito K. et al. // Chem. Lett. 1991. V. 20. № 9. P. 1607.
10. Makarova T.L., Sundqvist B., Scharff P. et al. // Carbon. 2001. V. 39. P. 2203.
11. Moshary F., Chen N.H., Silvera I.F. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 466.
12. Liu D., Yao M., Wang L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 8918.
13. Chandrabhas N., Sood A.K., Muthu D.V.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 3411.
14. Wasa S., Suito K., Kobayashi M., Onodera A. // Sol. St. Commun. 2000. V. 114. P. 209.
15. Kozlov M.E., Hirabayashi M., Nozaki K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 1199.
16. Lyapin A.G., Brazhkin V.V., Lyapin S.G. et al. // Phys. St. Sol. B. 1999. V. 211. P. 401.
17. Nistor L.C., Van Landuyt J., Ralchenko V.G. et al. // Diam. Relat. Mater. 1997. V. 6. P. 159.
18. Wei B., Liang J., Gao Z. et al. // J. Mater. Process. Technol. 1997. V. 63. P. 573.