

Электропроводность кристаллов фуллерена C_{60} при динамическом сжатии до 200 кбар

Ю. А. Осипьян*, В. Е. Фортов, К. Л. Каган, В. В. Кведер*, В. И. Кулаков*, А. Н. Курьянчик, Р. К. Николаев*,
В. И. Постнов, Н. С. Сидоров*

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 22 апреля 2002 г.

Измерена удельная электропроводность σ кристаллов фуллерена C_{60} в условиях квазиизэнтропического нагружения размытой ударной волной до давления 200 кбар при начальных температурах $T = 293$ К и 77 К. В результате зарегистрировано резкое увеличение σ на 7–8 порядков с 10^{-6} – 10^{-7} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при нормальных условиях до 5 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ в диапазоне давлений 100–200 кбар. Электропроводность образцов под давлением падает с понижением температуры, что характерно для полупроводников. При снятии давления значение σ возвращается к исходной величине.

PACS: 81.40.Vw, 71.30.+h

Фуллерен C_{60} в кристаллическом состоянии является полупроводником с шириной запрещенной зоны E_g порядка 2.1 эВ и довольно узкими (порядка 0.5 эВ) ширинами валентной зоны и зоны проводимости. Край оптического экситонного поглощения соответствует энергии порядка 1.7 эВ (то есть энергия связи синглетных экситонов порядка 0.4 эВ) [1]. Молекулы C_{60} связаны, в основном, ван-дер-ваальсовым взаимодействием, и сжимаемость кристаллов C_{60} при гидростатическом давлении очень велика. При давлении 50 кбар изменение объема кристалла $\Delta V/V_0$ составляет 20%, а при 200 кбар превышает 30% [2]. Можно ожидать, что ширины валентной зоны и зоны проводимости, экспоненциально зависящие от расстояния между молекулами, должны быстро увеличиваться при приложении гидростатического давления. Ширина запрещенной зоны при этом должна соответственно падать, и при некотором давлении кристалл может перейти в металлическое состояние.

Анализ многочисленных данных по изменению спектров оптического поглощения кристаллов C_{60} при приложении гидростатического давления (см., например, [3, 4]) показывает, что ширина запрещенной зоны действительно быстро падает с увеличением давления. Однако разные эксперименты дают сильно различающиеся величины для зависимости ширины запрещенной зоны от давления dE_g/dP , от -10 до -3 мэВ/кбар. Поэтому оценки давления перехода в металлическое состояние характеризуются значительным разбросом (200–700 кбар). Мало того, пока не ясно, возможен ли переход кристаллов C_{60} в

металлическое состояние до разрушения молекул или их полимеризации.

Существуют несколько объективных причин для большого разброса данных. Во-первых, при больших давлениях возможна полимеризация молекул C_{60} (образование ковалентных связей между молекулами) [5]. Полимеризация является довольно медленным термоактивируемым процессом, зависящим, к тому же, от взаимной ориентации молекул, и она может присутствовать в разной степени в разных экспериментах, искажая данные для dE_g/dP .

Во-вторых, в большинстве гидростатических экспериментов используется среда, передающая давление (жидкий ксенон, смеси спиртов и т.д.). В силу большого диаметра молекул C_{60} и их почти сферической формы кристаллическая структура C_{60} характеризуется наличием больших межмолекулярных полостей, которые могут легко заполняться молекулами среды, передающей давление, что, естественно, может сильно влиять на электронную зонную структуру образцов.

Указанных выше трудностей можно избежать в экспериментах при ударно-волновом воздействии [6, 7]. Проведение специальных динамических экспериментов позволяет получить достаточно плавный, квазиизэнтропический, режим нагружения, когда разогрев среды минимален. Ранее в работе [8] был представлен метод регистрации фазовых превращений при подобном сжатии посредством измерения электросопротивления R тонких образцов. При этом характерное время увеличения давления до макси-

мальной величины составляло ~ 1 мкс, что на много порядков больше времени установления термодинамического равновесия, но значительно меньше времени диффузионных процессов.

Идея данного метода состоит в следующем. Исследуемый образец размещается между пластинами стекла или плавленного кварца, одна из которых находится в контакте с металлическим экраном. Динамическое нагружение осуществляется со стороны экрана металлическим ударником, разогнанным продуктами взрыва до скорости ~ 2 км/с. В силу аномальной сжимаемости стекла и плавленного кварца ниже предела упругости, а также из-за термодинамических закономерностей при переходе в пластическое состояние в этих материалах при давлении до ~ 120 кбар не может существовать ударная волна [9]. Ударная волна размывается по мере ее удаления от границы кварцевой пластины с металлическим экраном и превращается в непрерывную волну изэнтропического сжатия, что позволяет резко уменьшить необратимый ударно-волновой нагрев образцов. В результате исследуемый образец в условиях динамического эксперимента нагружается плавно без ударного скачка. Ранее этот метод был успешно применен при исследовании “дизлектризации” лития и натрия [10, 11].

С помощью вышеописанного режима динамического сжатия было проведено исследование поведения электропроводности кристаллических образцов фуллерена C_{60} с плотностью 1.67 г/см³ при их нагружении до давления 200 кбар.

Схема динамического эксперимента показана на рис.1. К образцу фуллерита 1 в виде прямоугольной пластинки $8 \times 3 \times 1.5$ мм с помощью проводящего клея присоединялись электрические медные фольговые контакты 2. Образец и манганиновый датчик давления 3 отделялись от кварцевых поверхностей тефлоновой пленкой толщиной 0.1 мм. Толщина кварцевых пластин 4 составляла 5 мм. Сборка нагружалась алюминиевым ударником 5, разогнанным с помощью специального взрывного устройства до скорости 2 км/с, через медный экран 6, толщиной 6 мм. Тыльный медный экран 7 был необходим для генерации отраженной ударной волны и повышения давления до 200 кбар. Эксперименты проводили как при начальной комнатной температуре $T = 293$ К, так и при охлаждении измерительной ячейки до температуры жидкого азота $T = 77$ К. В качестве регистрирующего прибора использовали цифровой осциллограф Tektronix-744A с полосой пропускания 500 МГц.

Для изготовления монолитных образцов C_{60} использовали метод, разработанный в Институте физи-

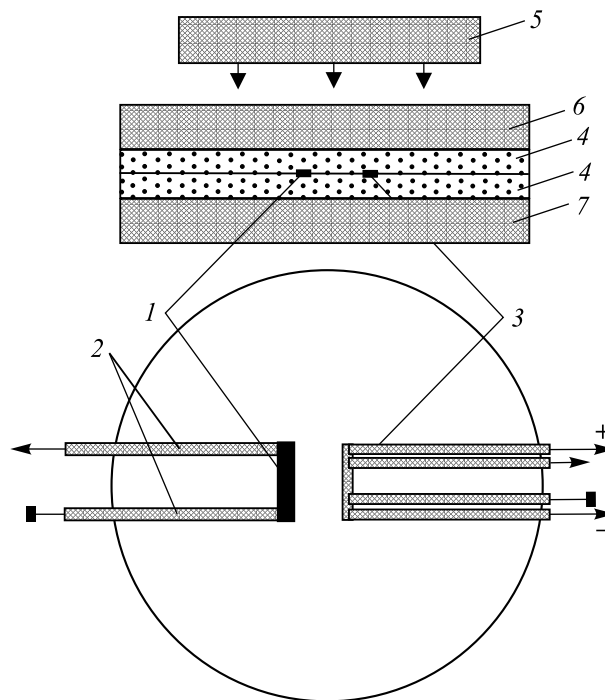


Рис.1. Схема эксперимента: 1 – образец C_{60} , 2 – контакты к образцу (полоски медной фольги), 3 – манганиновый датчик давления, 4 – кварцевые пластины (5 мм), 5 – алюминиевый ударник, 6 – медный экран (6 мм), 7 – тыльный медный экран

ки твердого тела РАН. Хроматографически очищенный порошок фуллерена чистотой 99.98% в количестве 10 г помещался в кварцевую ампулу диаметром 30 мм и длиной 500 мм. Один из торцов ампулы был изготовлен из плоского полированного кварца. Ампулу вакуумировали до давления 10^{-6} торр и нагревали до температуры 300 °С. При постоянной откачке в течении 8–10 ч проводили очистку порошка фуллерена от следов органических растворителей и легколетучих примесей. После этого на плоском торце ампулы выращивался поликристалл фуллерена путем пересублимации в градиенте температуры (температура сублимации – 650 °С, температура кристаллизации 600 °С, время роста слоя 1 мм – 72 ч). Полученный плоский поликристалл разрезался на образцы. Рентгенофазные исследования (аппарат Siemens D-500) показали, что образцы соответствуют ГЦК-фазе C_{60} с параметром решетки $a = 14.192 \pm 0.004$ Å.

Электросопротивление измеряли аналогично работе [12] на фоне шунтирующих образец сопротивлений $R_{sh} = 10$ Ом–10 кОм. Из-за малой толщины образца можно считать, что в каждый момент времени он сжат до давления P , регистрируемого датчиком давления из манганиновой фольги, расположенном в той же плоскости. Это дает возможность по результатам

одного эксперимента построить зависимость R от P по аналогии с одним циклом подъема и сброса давления на статических установках.

Оциллограмма одного из экспериментов (без охлаждения сборки) приведена на рис.2. В первой волне сжатия до давления 100 кбар электропровод-

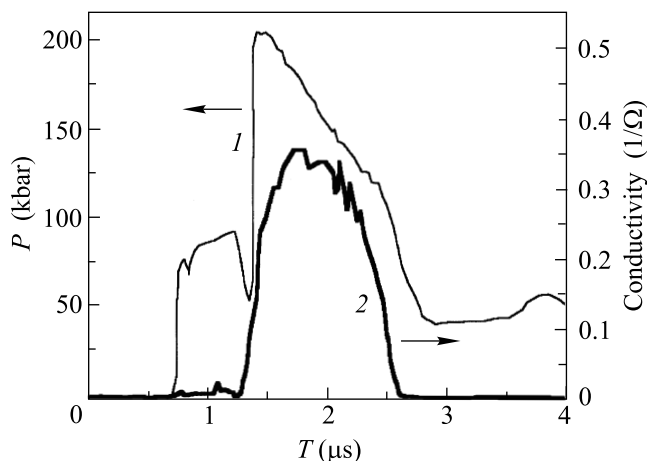


Рис.2. Зависимость давления (кривая 1) и электропроводности (кривая 2) образца C_{60} от времени при сжатии размытой ударной волной

ность образца $1/R$ увеличивается от начальной величины порядка 10^{-7} Ом^{-1} до величины порядка 10^{-2} Ом^{-1} . С приходом отраженной волны с максимальной амплитудой 200 кбар проводимость образца резко, за время порядка 100 нс, увеличивается до 0.35 Ом^{-1} . При снятии нагрузки электропроводность падает к исходному значению. Характер зависимости от давления электропроводности охлажденного до 77 К образца C_{60} качественно является таким же, с той разницей, что величина $1/R$ во второй волне сжатия существенно меньше, порядка $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$.

Зная геометрические размеры образца и предполагая, что ударная сжимаемость кристаллического C_{60} близка к сжимаемости прессованного графита с плотностью 1.77 г/см^3 [13], можно оценить его удельную электропроводность σ в ударно-сжатом состоянии. Оказалось, что при исходной температуре 293 К σ образцов C_{60} при сжатии до 200 кбар достигает $5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а σ образца, охлажденного перед нагружением до 77 К, в аналогичных условиях динамического сжатия почти на два порядка меньше и составляет величину $0.07 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такая зависимость удельной электропроводности от температуры характерна для полупроводников. Отметим, что в первом случае σ возрастает с давлением на 7–8 порядков относительно исходной проводимости, равной $10^{-6} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует обратить внимание

на обратимое изменение электропроводности образцов (см. рис.2), что свидетельствует о сохранении физических свойств образцов после снятия динамической нагрузки. Это предположение было нами проверено в специальных экспериментах, когда образцы C_{60} , размещенные в плоских металлических ампулах сохранения [14], подвергались ударно-волновому воздействию. Геометрия таких устройств была идентична геометрии измерительной ячейки, приведенной на рис.1. Действительно, рентгенофазные исследования показали, что сохраненные образцы представляют собой однофазный C_{60} с несколько уменьшенным параметром решетки $a = 14.145 \pm 0.004 \text{ \AA}$.

Полученные результаты позволяют говорить о резком уменьшении запрещенной зоны кристаллов C_{60} при приложении давления. Однако наблюдающаяся зависимость электропроводности под нагрузкой от температуры свидетельствует о том, что ширина запрещенной зоны уменьшается не до нуля и образец при 200 кбар остается полупроводниковым. Это качественно согласуется с данными по воздействию статического давления на кристаллический C_{60} , приведенными в обзоре [15]. Однако количественно значение σ , зафиксированное нами в условиях динамического сжатия, на два порядка превышает электропроводность, полученную при комнатной температуре под действием статического давления 200 кбар. Такое различие наших и статических экспериментов, возможно, является следствием динамического разогрева образцов в наших экспериментах, температурный диапазон которого при изэнтропическом сжатии до 200 кбар составляет $100 - 200^\circ$. Однако вполне вероятно, что частично это количественное различие обусловлено также процессами полимеризации молекул C_{60} и диффузии примесей в образец, происходящими при статических экспериментах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 00-02-17528).

1. А. Н. Изотов, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян и др., ЖЭТФ **114**, 2211 (1998).
2. S. J. Duclos, K. Brister, R. C. Haddon et al., Nature **351**, 380 (1991).
3. К. Р. Meletov, V. K. Dolganov, O. V. Zharikov et al., J. Phys. Paris **2**, 2097 (1992).
4. F. Moshary, N. H. Chen, I. F. Silvera et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 466 (1992).
5. I. O. Bashkin, V. I. Rashchupkin, A. F. Gurov et al., J. Phys. Condens. Matter. **6**, 7491 (1994).
6. Л. В. Альшулер, ПМТФ **6**, 93 (1978).

7. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, М.: Наука, 1966 г.
8. В. И. Постнов, С. С. Набатов, А. А. Шербань, В. В. Якушев, *ЖТФ* **57**, 1181 (1987).
9. Г. И. Канель, А. М. Молодец, *ЖТФ* **46**, 398 (1976).
10. V. E. Fortov, V. V. Yakushev, K. L. Kagan et al., *JETP Lett.* **70**, 628 (1999).
11. V. E. Fortov, V. V. Yakushev, K. L. Kagan et al., *JETP Lett.* **74**, 458 (2001).
12. В. Е. Фортов, А. С. Котосонов, В. И. Постнов и др., *ДАН РАН* **357**, 761 (1997).
13. М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев, Р. Ф. Трунин, В. Е. Фортов, *Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии*, Черногловка, 1996г.
14. Г. А. Ададулов, *Успехи химии* **55**, 555 (1986).
15. B. Sundqvist, *Advances in Physics* **48**, 1 (1999).