

# Электро- и магнитотранспортные свойства неупорядоченных углеродных фаз, синтезируемых из фуллерита $C_{60}$ при умеренных давлениях $P_{\text{syn}} < 1.5$ ГПа

М. В. Кондрин<sup>1)</sup>, В. В. Бражкин, А. А. Пронин<sup>+</sup>, А. Г. Ляпин, А. В. Сидоров, В. И. Бугаков, С. В. Попова, В. Л. Соложенко\*

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская область, Россия

<sup>+</sup> Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

\* Institut Galilee, Universite Paris 13, 93430 Villetaneuse, France

Поступила в редакцию 26 мая 2008 г.

После переработки 3 июня 2008 г.

Исследован перенос заряда в новых неупорядоченных углеродных фазах атомарного типа, синтезированных из  $C_{60}$  в области “умеренных” давлений  $P_{\text{syn}} < 1.5$  ГПа и высоких температур  $T_{\text{syn}} > 1000$  К, где с понижением давления условия синтеза индуцируют структурный переход от нанографитовых фаз к новым аморфным модификациям. В ряду образцов, синтезированных при различных давлениях и температурах, лежащих в этом диапазоне, наблюдался переход от прыжкового транспорта к диффузионному электронному транспорту, характерному для “грязных” металлов. Поведение магнитотранспортных свойств этих фаз при промежуточных условиях синтеза может быть описано в рамках диффузионного электронного транспорта.

PACS: 72.15.Gd, 81.05.Gc, 81.05.Uw, 81.05.Tr

Многообразие различных углеродных фаз, получаемых из фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и/или высоких температурах [1, 2], позволяет ставить задачи о выяснении взаимосвязи различных физических свойств и характеристик структуры элементарного ковалентного вещества, таких как плотность, эффективная размерность ковалентной сетки (от нульмерной в молекулярных фазах до трехмерной в алмазе), другие топологические и геометрические характеристики, связанные с типом связи ( $sp^2$  и  $sp^3$ ) и степенью беспорядка, особенности морфологического строения и др. Электронный транспорт фаз высокого давления, производных от  $C_{60}$ , изучался во многих работах, но полная картина достаточно противоречива и далека от завершения [3–6]. В частности, в работе [6] на примере фаз  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , синтезированных при высоких давлениях, было показано, что небольшие изменения условий синтеза приводят к качественному изменению характера электронной проводимости от полупроводниковой, когда в области низких температур доминирует прыжковый транспорт с оптимальной длиной прыжка, к металлической, где основной вклад в сопротивление дает сильное рассеяние на примесях (так называемый диффузион-

ный транспорт). При этом авторам [6] не удалось установить корреляции между условиями синтеза (и тем самым структурными свойствами) и типом электронного транспорта. Наблюдаемое в той же работе отрицательное магнитосопротивление, вообще говоря, нехарактерно для углеродных материалов [7, 8].

Интерес к изучению электронного переноса в неупорядоченных средах вызван еще и тем, что в недавних работах [9, 7, 8] было показано, что нетрадиционные углеродные модификации, получаемые обработкой под давлением, имеют прыжковую проводимость, причем поведение имеет ряд особенностей, которые не могут быть объяснены в рамках стандартной теории Мотта-Шкловского-Эфроса для токопереноса в неупорядоченных средах [10]. К числу таких особенностей можно отнести кроссовер между моттовскими законами с разными значениями моттовского индекса и отклонениями температурной зависимости коэффициента магнетосопротивления от теоретической.

Обнаружение новых аморфных углеродных фаз атомарного типа (то есть образующихся после разрушения молекулярной структуры  $C_{60}$ ), синтезируемых из фуллерита при сравнительно небольших давлениях  $P_{\text{syn}} < 1.5$  ГПа [11], позволяет использовать для этих целей новый объект с рядом необычных

<sup>1)</sup> e-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

структурных, механических [11] и электрических свойств. Хотя из известной диаграммы превращений фуллерита  $C_{60}$  [1, 2] можно было бы предположить, что полуметаллическая атомарная нанографитовая фаза (структурные и морфологические ее характеристики детально изучены в работе [12]) образуется во всей области давлений  $P < 11$  ГПа при высоких температурах  $T > 1000$  К, разрушающих молекулярную структуру, тем не менее с помощью прямого синтеза было показано, что в области давлений, меньших примерно 1.5 ГПа (рис.1), образуется

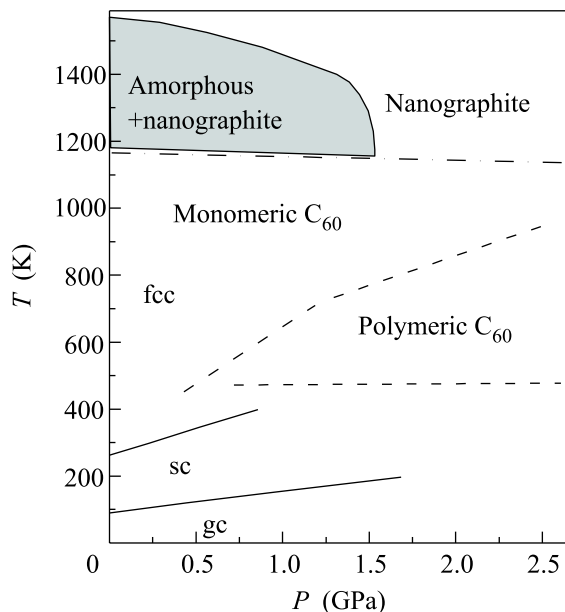


Рис.1. Фрагмент фазовой  $P - T$ -диаграммы и диаграммы превращений фуллерита  $C_{60}$  в области “умеренных” давлений (воспроизведено из [2], там же см. ссылки на соответствующие работы), на которой показана примерная  $P - T$ -область (выделена серым) формирования образцов, содержащих новую аморфную фазу. Сплошные линии соответствуют фазовому переходу между ГЦК (fcc) и простой кубической (sc) фазами и линии ориентационного стеклования (gc – ориентационное стекло с кубической структурой) для мономерного молекулярного  $C_{60}$ . Пунктиры соответствуют областям формирования полимолекулярных фаз  $C_{60}$  (при высоких температурах это обратимый фазовый переход с гистерезисом). Штрих-пунктир – область необратимого разрушения молекулярной структуры в аморфную фазу и/или нанографит

новая аморфная фаза, отличная от нанографита по своим структурным свойствам [11]. Хотя обе фазы неупорядоченные, атомарного типа и  $sp^2$  по типу связи, но на аморфных фазах “умеренного” давления ( $P < 1.5$  ГПа) наблюдается характерный аморфный рентгеновский пик с максимумом волнового векто-

ра рассеяния  $Q \approx 1.34 \text{ \AA}^{-1}$ , причем практически в чистом виде аморфная фаза получается лишь при относительно низких давлениях  $P \sim 0.1$  ГПа (рис.2). С

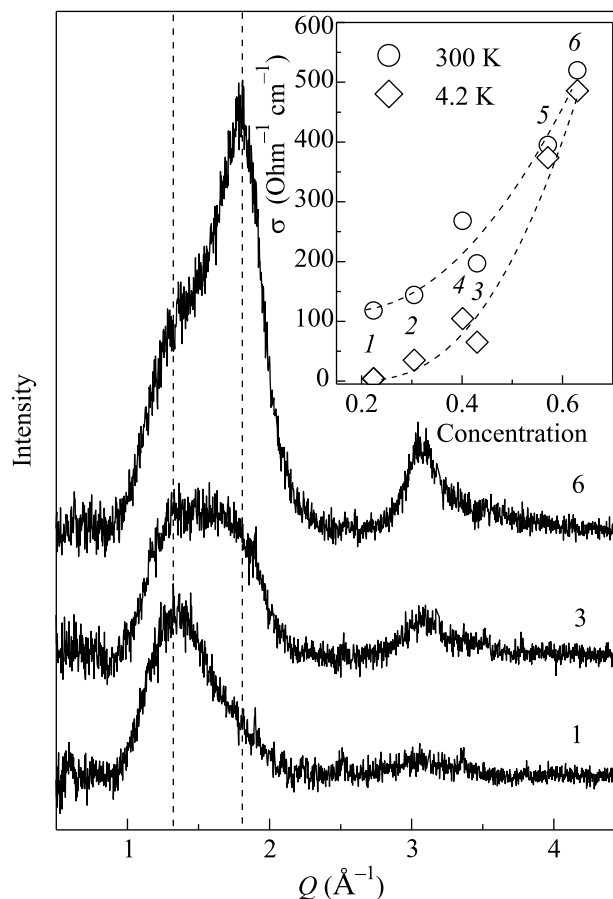


Рис.2. Примеры картин рентгеновской дифракции ( $CuK\alpha$ ) образцов, синтезируемых из  $C_{60}$  при умеренных давлениях  $P_{syn} < 1.5$  ГПа и высоких температурах  $T_{syn} > 1000$  К. Вертикальными пунктирами показаны положения максимумов первых дифракционных пиков аморфной и нанографитовой компонент. На вставке показана зависимость проводимости от эффективной концентрации нанографитовой фазы (см. текст), причем показанная нумерация образцов используется для индексации кривых на всех рисунках и в тексте. Условия синтеза образцов следующие: 1 –  $P_{syn} = 0.15$  ГПа,  $T_{syn} = 1300$  К; 2 – 0.5 ГПа, 1200 К; 3 – 0.5 ГПа, 1350 К; 4 – 1.1 ГПа, 1200 К; 5 – 1.2 ГПа, 1400 К; 6 – 1.4 ГПа, 1500 К

повышением давления синтеза и в определенной степени с повышением температуры синтеза в области формирования новой аморфной фазы (рис.1) на картинах рентгеновской дифракции получаемых образцов проявляется и нарастает (рис.2) пик с максимумом волнового вектора рассеяния  $Q \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ , который соответствует формированию графитовых нанозерен [11].

В данной работе мы покажем, что аморфная (“умеренного” давления) и нанографитовая фазы имеют также различные электротранспортные и магнитотранспортные свойства, и что в ряду атомарных фаз, приготовленных из  $C_{60}$  при умеренных давлениях  $P_{\text{syn}} < 1.5$  ГПа, наблюдается переход металл – изолятор. При этом в отличие от графитизации полупроводниковых углеродных фаз [7, 8] удается детально проанализировать такой переход с металлической стороны. Заметим, что давление синтеза не может быть выбрано в качестве управляющего параметра задачи, так как увеличение температуры и времени синтеза также влияют на соотношение аморфного и нанографитового пиков в рентгеновских спектрах получаемых образцов в сторону нарастания последнего. Более адекватным параметром задачи для проводимости оказывается концентрация нанографитовой фазы (см. вставку на рис.2), оцененная из соотношения амплитуд вкладов первых рентгеновских пиков двух компонент ( $Q \approx 1.34 \text{ \AA}^{-1}$  и  $Q \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ). При этом подчеркнем, что разделение на две фазы носит условный характер, так как конкретные образцы уже однородны на масштабах порядка десятой доли микрона в соответствии с данными просвечивающей микроскопии атомного разрешения (предварительные результаты представлены в [11]), и характер перехода от аморфной к нанографитовой фазе (рис.2) не описывается строго двухфазной моделью при более детальном анализе рентгеновских данных, который будет опубликован позднее.

Измерения удельного электрического сопротивления проводились методом Ван-дер-Пау в области температур 4.2 – 300 К, а для измерений магнетосопротивления в постоянных полях до 5 Тл и области температур 2.0 – 25.0 К в криостате интегрированной магнитной системы Quantum Design использовалась обычная 4-контактная методика.

Результат измерений удельного сопротивления показан на рис.3а. В температурном диапазоне 4.2 – 300 К уровень удельной проводимости для всех образцов выше, чем  $0.01 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Образец 1 (“чистая” аморфная фаза) находится в полупроводниковом состоянии, и зависимость его удельной проводимости подчиняется закону моттовского типа:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(- (T_0/T)^\alpha) \quad (1)$$

с показателем<sup>2)</sup>  $\alpha \sim 0.35 \pm 0.05$  (на рис.3б эта зависимость показана в соответствующих спрямляющих

<sup>2)</sup>Значение показателя степени, отличного от классического моттовского  $\alpha = 1/4$  или “кулоновского”  $\alpha = 1/2$ , часто наблюдается в неупорядоченных углеродных материалах. Примеры и обсуждение возможных причин такого отклонения

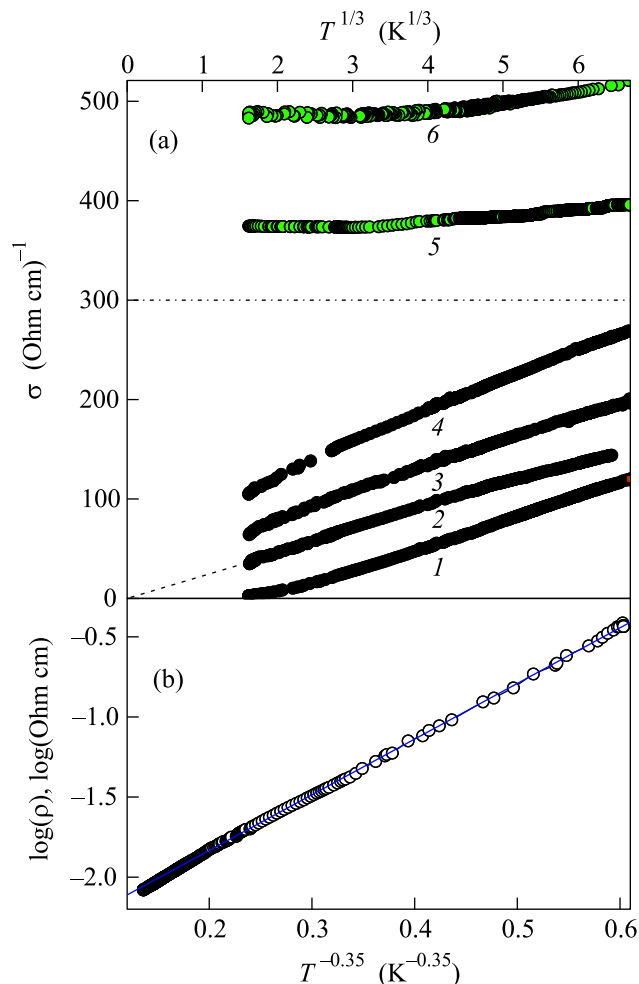


Рис.3. (а) Температурные зависимости удельной проводимости исследованных образцов; (б) зависимость 1, перестроенная в моттовских координатах

координатах). В то же время удельное сопротивление образцов 5 и 6 с существенной долей нанографитовой компоненты демонстрирует достаточно низкие значения  $\rho \sim 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и обладает слабой температурной зависимостью, что согласуется с данными, полученными ранее [2], и характерно для образцов, находящихся в состоянии “грязного” металла.

Для описания проводимости образцов, полученных в промежуточных состояниях между нанографитом и аморфной полупроводниковой фазой  $C_{60}$ , мы воспользуемся выводами теории диффузионного электронного транспорта (см., например, [13]). При рассмотрении движения электронов в среде с высокой концентрацией рассеивателей приближение свободных электронов (баллистический режим или чистый

можно найти в [9, 7, 8], хотя однозначного ответа на этот вопрос пока нет.

предел) уже неприменимо, поскольку не выполняется условие статистической независимости актов рассеяния. Поэтому в этом случае необходимо учитывать интерференцию рассеянных электронов, причем оказывается, что в результате последовательного применения этой теории движение электронов выглядит как диффузионный процесс с коэффициентом диффузии  $D$ , откуда этот режим и получил свое название. Для проводимости в этом режиме теория [13] предлагает формулу

$$\sigma(T) = \frac{e^2}{\hbar} \left( \text{const} + \frac{1}{L_\phi(T)} \right), \quad (2)$$

где  $L_\phi \sim \sqrt{D \frac{\hbar}{kT}}$  – “расстояние сбоя фазы” или “длина расфазировки”, то есть расстояние, на котором интерференция рассеянных электронов еще можно рассматривать как когерентную.

Температурная зависимость проводимости во многом определяется температурной зависимостью электронного коэффициента диффузии – эта зависимость слабая в случае не слишком высокого беспорядка (то есть в металлической области), где проводимость определяется первым слагаемым в формуле (2), но при приближении к области, в которой начинает наблюдаться сильная локализация носителей заряда, зависимость от температуры становится более заметной, приводя к поведению, описываемому уравнением

$$\sigma(T) = \frac{e^2}{\hbar} \left( \text{const} + (T g_F)^{1/3} \right). \quad (3)$$

Как показано в [13], в окрестности перехода металл-диэлектрик происходит также обнуление аддитивной константы в (3), что наблюдается и на экспериментальных данных для образца 2 на рис.3а (экстраполяция зависимости к нулю показана штриховой прямой). На наш взгляд, это является хорошим аргументом в пользу наличия диффузионного транспорта в исследуемых нами образцах. При этом для той же кривой из формулы (3) можно получить оценку плотности состояний на уровне Ферми  $g_F = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ , что является довольно правдоподобным результатом для образца, находящегося на пороге перехода в полупроводниковое состояние.

Наблюдаемое нами в ряду неупорядоченных углеродных фаз изменение характера проводимости вблизи уровня  $\sigma \sim 300 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  (показанный штрихпунктирной линией на рис.3а), по всей видимости, обусловлено переходом через уровень минимальной металлической проводимости. При этом оказывает-

ся, что концентрация носителей  $n_1 = 1.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , оцененная из формулы [13]

$$\sigma_{min} = (3\pi^2)^{-2/3} (e^2/\hbar) n_1^{1/3}, \quad (4)$$

оказывается существенно ниже концентрации атомов углерода  $n_2 = 9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , полученных из плотности  $\rho = 1.8 \text{ г/см}^3$  [11]. Вместе с тем, наблюдаемое нами значение минимальной металлической проводимости, по всей видимости, характерно для большого числа углеродных материалов, о чем свидетельствуют, например, данные [3].

Теория диффузионного электронного транспорта в магнитном поле оказывается достаточно сложна и включает в себя взаимодействие нескольких факторов, которые в сумме могут приводить как к положительному, так и к отрицательному магнетосопротивлению (которые при этом могут проявляться на одном образце при разных значениях магнитного поля). Однако в случае аморфных фаз “умеренного” давления полевая зависимость сопротивления в области температур 3–20 К описывается простым квадратичным законом:

$$\Delta\rho/\rho_0 \sim A H^2, \quad (5)$$

что демонстрирует вставка на рис.4, где показана наблюдаемая в эксперименте полевая зависимость при температуре 4.0 К для трех образцов. Следует отметить, что при измерениях образцов 5 и 6 с доминированием наногрфита заметного магнеторезистивного эффекта обнаружить не удалось. Это позволяет дать оценку сверху абсолютной величины коэффициента магнетосопротивления для этого типа фаз  $|A(T = 3 \text{ К})| \leq 0.0004 \text{ Тл}^{-2}$ , что существенно меньше величин, наблюдавшихся в [6].

Температурная зависимость магнеторезистивного коэффициента в слабых полях для образцов аморфных фаз “умеренного” давления приведена на рис.4. На первый взгляд, кажется, что между этими зависимостями наблюдаются только количественные, но не качественные изменения, несмотря на то, что, согласно данным по проводимости, механизм токопереноса в этих образцах различен (диффузионный для образцов 2 и 4 и прыжковый для образца 1). Однако ниже будет показано, что различия между этими кривыми весьма значительны. Для оценки поведения магнетосопротивления в диффузионном режиме воспользуемся размерными соображениями. Поскольку во всех образцах магнетосопротивление зависит от поля квадратичным образом, то безразмерное соотношение  $\Delta\rho/\rho_0$  должно быть пропорционально четвертой степени отношения магнитной длины

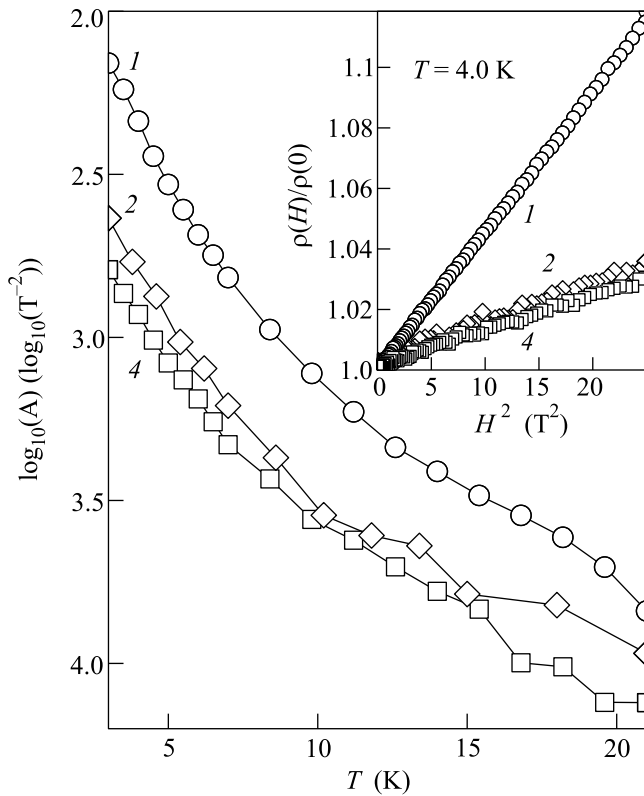


Рис.4. Данные по магнетосопротивлению трех образцов неупорядоченных фаз, полученных из  $C_{60}$ . На вставке показана зависимость сопротивления от магнитного поля, а на основном рисунке – температурная зависимость коэффициента магнетосопротивления

( $l_H = (\hbar c/2eH)^{1/2}$ ) и некоторой длины, характеризующей диффузионный транспорт. В качестве последней возьмем “длину расфазировки”  $L_\phi$ . Таким образом в окрестности перехода металл-диэлектрик для коэффициента магнетосопротивления в диффузионном режиме  $A_{\text{dif}}$  имеет место пропорциональность:

$$A_{\text{dif}} \sim (L_\phi/l_H)^4 \sim \rho_0^4, \quad (6)$$

где в последнем соотношении использована формула (2). На рис.5 показано применение этой формулы к данным по магнетосопротивлению  $C_{60}$ , где значения сопротивления в нулевом поле и коэффициент магнетосопротивления построены в соответствующих спрямляющих координатах. Как видно из рис.5, формула (6) работает для диффузионного транспорта и не выполняется для прыжкового. При этом для образцов 2, 4 оценка показателя степени из коэффициента наклона прямых рис.5 дает  $n = 3.3 \pm 0.2$  и  $n = 4.8 \pm 0.2$ , что находится в неплохом согласии с формулой (6). Нетрудно также показать, что поведение коэффициента магнетосопротивления для образца с прыжковым транспортом удовле-

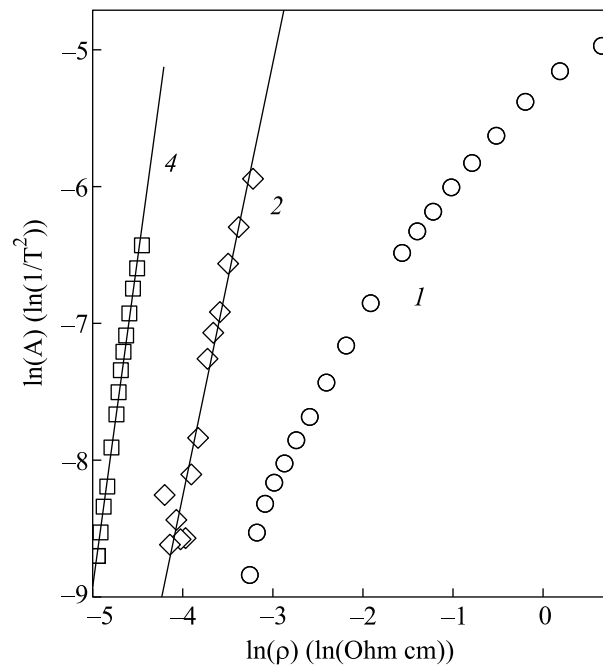


Рис.5. Корреляция между коэффициентом магнетосопротивления и удельным сопротивлением образцов вблизи перехода металл – диэлектрик

творяет результатам теории Шкловского-Эфроса. В самом деле, в [10] показано, что размерные соображения, аналогичные приведенным выше, приводят к соотношению

$$\Delta\rho/\rho_0 \sim a_B R^3/l_H^4, \quad (7)$$

где взяты две характерные длины – радиус локализации  $a_B$  и средняя длина прыжка  $R$ , при этом температурная зависимость коэффициента магнетосопротивления определяется последним параметром. Оценку для средней длины прыжка можно получить из температурной зависимости сопротивления, причем в этом случае корреляция между коэффициентом магнетосопротивления в режиме оптимальных прыжков  $A_{\text{hop}}$  и сопротивлением в нулевом поле оказывается не зависящей от значения показателя Мотта  $\alpha$ :

$$A_{\text{hop}}^{1/3} \sim \log(\rho_0). \quad (8)$$

Как видно из рис.6 для образца 1 экспериментальные данные по магнетосопротивлению находятся в согласии с результатами теории Шкловского-Эфроса.

В заключение можно сказать, что с помощью магнеторезистивных измерений удалось продемонстрировать отличие полупроводниковых фаз, полученных из фуллеритов  $C_{60}$  под давлением  $P_{\text{syn}} \leq 1.0$  ГПа, от металлических нанографитовых фаз, формируемых

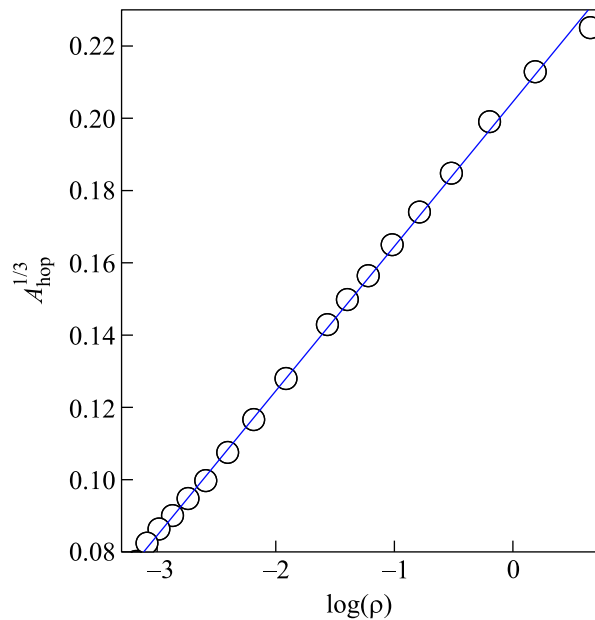


Рис.6. Применение теории Шкловского-Эфроса к коэффициенту магнетосопротивления в области прыжковой проводимости. Символами показаны экспериментальные данные для образца 1, а прямой линией – подгонка по закону (8)

в области давлений и температур  $P_{\text{syn}} \geq 1.0$  ГПа и  $T_{\text{syn}} \geq 1000$  К. Особенности их синтеза, в частности умеренные значения давления синтеза, позволяют с высокой степенью точности изменять свойства фаз, получаемых из фуллерита  $C_{60}$ , что позволяет изучать на них перестройку электронного спектра неупорядоченных углеродных соединений и наблюдать переход от металлической проводимости диффузионного типа к полупроводниковому прыжковому режиму.

Авторы выражают признательность В.А. Давыдову, А.А. Позднякову и А.В. Рудневу за помощь в получении образцов и проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 07-02-01275 и # 08-02-00014), программы Президиума РАН и Фонда содействия отечественной науки.

1. В. Sundqvist, *Advances in Physics* **48**, 1 (1999).
2. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова et al., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 805 (2002).
3. Т. Л. Макарова, *Физика и техника полупроводников* **35**, 257 (2001).
4. Т. Makarova, В. Sundqvist, P. Scharff et al., *Carbon* **39**, 2203 (2001).
5. Т. Makarova, P. Scharff, В. Sundqvist et al., *Synthetic Metals* **121**, 1099 (2001).
6. S. G. Buga, V. D. Blank, G. A. Dubitsky et al., *J. of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1009 (2000).
7. С. В. Демишев, А. А. Пронин, В. В. Глушков и др., *Письма в ЖЭТФ* **78**, 984 (2003).
8. А. Пронин, В. Глушков, М. Кондрин и др., *ФТТ* **49**, 1336 (2007).
9. S. Demishev, A. Pronin, N. Sluchanko et al., *ФТТ* **44**, 585 (2002).
10. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
11. V. Brazhkin, V. Solozhenko, V. Bugakov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007).
12. E. V. Tat'yanin, A. G. Lyapin, V. V. Mukhamadiarov et al., *J. of Physics: Condensed Matter* **17**, 249 (2005).
13. V. Gantmakher, *Electrons and Disorder in Solids*, Oxford University Press, 2005.