

Немонотонное изменение электропроводности кристаллов фуллерена C_{60} при динамическом сжатии до 300 кбар как свидетельство аномально сильного понижения энергетического барьера для полимеризации C_{60} при высоких давлениях

Ю. А. Осипьян, Б. В. Авдониин⁺, К. Л. Каган⁺, Р. К. Николаев, В. И. Постнов⁺, Н. С. Сидоров, Д. В. Шахрай⁺,
А. Ф. Шестаков⁺, В. В. Кведер, В. Е. Фортвов⁺

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

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

Поступила в редакцию 15 февраля 2005 г.

После переработки 30 марта 2005 г.

Измерена электропроводность кристаллов фуллерена C_{60} в условиях квази-энтропического нагружения размытой ударной волной до давления 30 ГПа при комнатной температуре. Обнаружено немонотонное поведение электропроводности образцов при увеличении давления: сначала электропроводность растет на много порядков, а затем быстро падает. Увеличение электропроводности объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны под давлением, тогда как уменьшение электропроводности можно объяснить в предположении, что энергетический барьер для полимеризации C_{60} понижается с ростом давления примерно в той же мере, что и ширина запрещенной зоны. В результате, при высоких давлениях резко (более чем на 7 порядков) увеличивается скорость полимеризации C_{60} .

PACS: 71.30.+h, 81.40.Vw

Исследование электрических свойств материалов при высоких давлениях показывает весьма нетривиальные закономерности изменения проводимости с давлением [1], отражающие сложный характер изменения состояния веществ при их сжатии. Очевидный интерес вызывает изучение электропроводящих свойств кристаллов фуллеренов поскольку из-за значительного размера молекул фуллеренов, можно надеяться на проявление металлизации при более низких давлениях, чем в случае молекул водорода и других малых молекул [2].

Кроме того, всестороннее исследование фуллеренов, спектр применения которых простирается от лекарственных препаратов до сверхпроводников, имеет несомненное фундаментальное значение для более глубокого понимания их свойств. В частности, условия очень быстрого изменения расстояния между молекулами фуллерена в решетке в экспериментах по ударному сжатию могут позволить выявить динамику образования химических связей между соседними молекулами.

В предыдущей работе [3] нами была измерена удельная электропроводность σ кристаллов фуллерена C_{60} в условиях квазиэнтропического нагружения размытой ударной волной до давления 15 ГПа при начальных температурах $T = 293$ и 77 К. В результате было зарегистрировано резкое увеличение

σ более чем на 6 порядков в диапазоне давлений 0–15 ГПа. При снятии давления значение σ возвращалось к исходной величине. Полученные результаты свидетельствовали о резком уменьшении ширины запрещенной зоны кристаллов C_{60} при приложении давления. Однако характер наблюдающейся зависимости электропроводности под нагрузкой от температуры свидетельствовал в пользу того, что ширина запрещенной зоны уменьшалась не до нуля и образец при 15 ГПа все еще оставался полупроводниковым. Рентгено-фазовый анализ показал, что в этих условиях образец C_{60} сохраняет свое исходное фазовое состояние после снятия давления. Аналогичные, но несколько менее выраженные эффекты в поведении проводимости наблюдались и в экспериментах по гидростатическому сжатию C_{70} [4].

Целью настоящего исследования является измерение электропроводности кристаллов фуллерена C_{60} при более высоких давлениях, чтобы выяснить, возможна ли металлизация C_{60} . В наших экспериментах мы использовали режим многоступенчатого квазиэнтропического сжатия кристаллов фуллерена серией последовательных ударных волн, который дает возможность достичь очень высоких давлений без существенного перегрева, характерного для сжатия однократной ударной волной. Например, оцененное с помощью известной [5, 6] сжимаемости кристал-

лов C_{60} изменение температуры фуллерена за фронтом однократной волны амплитудой 30 ГПа составляет примерно 900 К, тогда как разогрев образцов в применяемом нами квазиизэнтропическом режиме сжатия заведомо не превышает 100–150 К при том же давлении.

Экспериментальная часть. Схема экспериментов показана на рис.1. Образец – кристалл C_{60} (1) в виде прямоугольной пластинки размером $8 \times 2 \times$

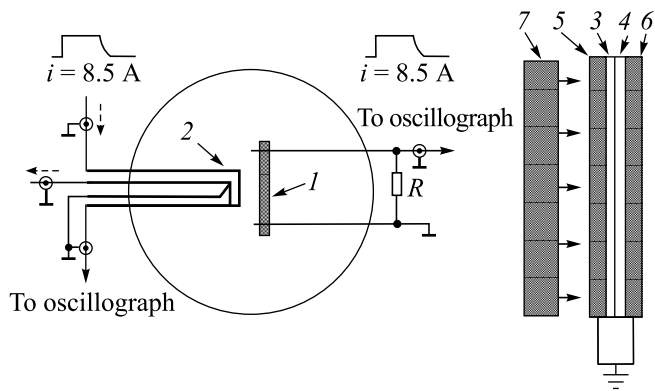


Рис.1. Схема эксперимента: 1 – кристалл C_{60} , 2 – датчик давления, 3, 4 – слои фторопласта, 5 – основание, 6 – отражатель, 7 – пластина

1 мм, а также пьезорезистивный манганиновый датчик давления (2) располагались между слоями фторопласта (3) и (4) толщиной 1 мм. Динамическое нагружение образца осуществлялось серией ударных волн, циркулирующих между основанием (5) и отражателем (6), которая инициировалась ударом стальной пластины (7), разгоняемой до скорости 2–2.5 км/с специальным взрывным устройством.

Измерение электрической проводимости образца и манганинового датчика давления при ударном воздействии производилось путем регистрации электрических сигналов с них цифровым осциллографом Tektronix TDS-744A, данные с которого затем обрабатывались компьютером. Результат типичного эксперимента по измерению электропроводимости C_{60} при ступенчатом квазиизэнтропическом сжатии до конечного давления ~ 30 ГПа представлен на рис.2 в виде зависимостей от времени электропроводимости образца σ и давления P , измеренного при помощи манганинового датчика. Видно, что электропроводимость образца сначала резко увеличивается с ростом давления, а затем начинает плавно уменьшаться. Важным обстоятельством является то, что рост проводимости можно связать именно с ростом давления, тогда как падение проводимости происходит и в области практически постоянного давления.

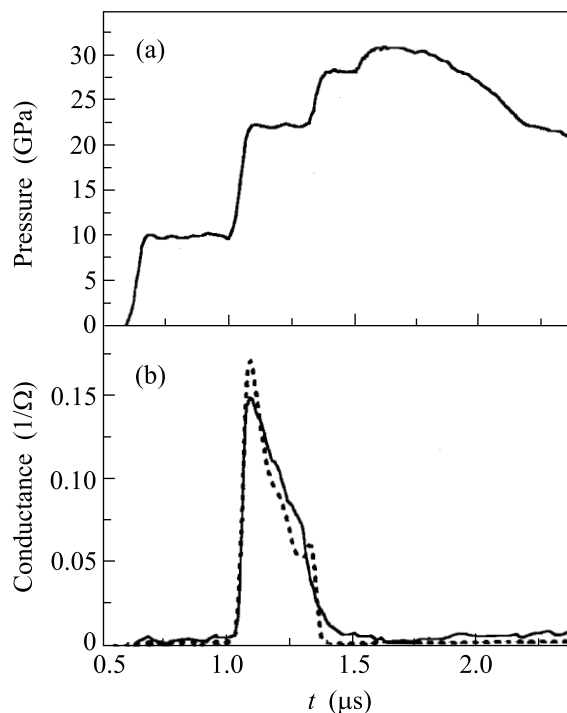


Рис.2. Зависимости от времени давления P (а) и электропроводимости кристалла C_{60} при начальной температуре $T = 300$ К – (б). Пунктир – теоретическая кривая, рассчитанная при $\beta' = 2.1$ мэВ/ГПа, $\beta = 2.24$ мэВ/ГПа

Отметим, что в условиях динамических нагрузок характерные пространственный и временной масштабы приводят к практическому отсутствию диффузионного и химического взаимодействий исследуемых образцов и среды, что исключает возможность объяснения полученных результатов такого сорта эффектов.

Обсуждение результатов. Фуллерен C_{60} в кристаллическом состоянии является полупроводником с шириной запрещенной зоны E_g порядка 2 эВ. Край оптического экситонного поглощения соответствует энергии порядка 1.7 эВ [7–9].

В кристалле молекулы C_{60} связаны, в основном, ван-дер-ваальсовым взаимодействием и поэтому сжимаемость кристаллов C_{60} при гидростатическом давлении очень велика (модуль Юнга составляет 13.5 ГПа [5, 6]). Таким образом, уже при умеренных давлениях происходит заметное сокращение расстояний между соседними молекулами C_{60} в кристалле. Это приводит к резкому увеличению перекрытия электронных оболочек и, соответственно, к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны из-за уширения как заполненных (валентных), так и незаполненных энергетических зон. В пределе можно ожидать перехода кристалла в металлическое состояние.

Анализ многочисленных данных по изменению спектров оптического поглощения кристаллов C_{60} при приложении гидростатического давления (см., например, [9–13]) показывает, что ширина запрещенной зоны падает с увеличением давления с коэффициентом $\beta = dE_G/dP$ порядка 70–100 мэВ/ГПа. Полагая, что в используемых чистых кристаллах уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны, можно оценить зависимость электропроводности σ от давления при постоянной температуре T :

$$\sigma/\sigma_0 = \exp(-\beta P/2kT), \quad (1)$$

где σ_0 – электропроводность при нулевом давлении. На рис.3 показана зависимость $\log_{10}(\sigma/\sigma_0)$ от дав-

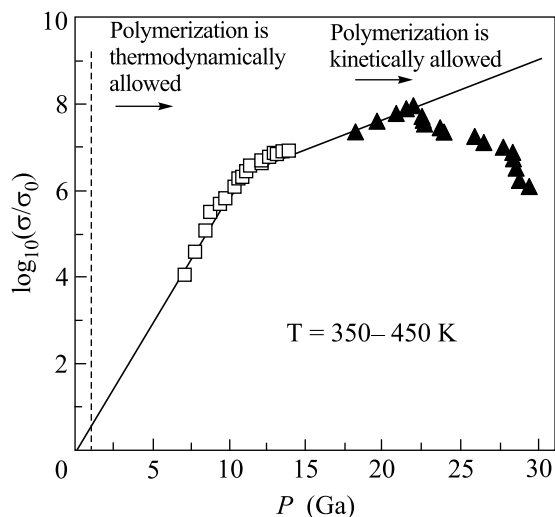


Рис.3. Зависимость проводимости σ от давления P для кристаллов C_{60} при импульсном нагружении. Светлые квадраты – данные из работы [1], темные треугольники – данные настоящей работы (см. рис.2)

ления P , суммирующая наши результаты, полученные в нескольких экспериментах. Видно, что при $P < 11$ ГПа экспериментальные данные хорошо описываются формулой (1), причем величина β порядка 84 мэВ/ГПа. При большем давлении величина β , формально вычисленная как $\beta = -2kTd(\log(\sigma/\sigma_0))/dP$ из наклона зависимости, показанной на рис.3, заметно падает, что до некоторой степени может быть следствием уменьшения сжимаемости (увеличения модуля Юнга) кристалла в силу сильной непараболичности потенциала взаимодействия между молекулами C_{60} .

Однако наиболее существенным фактом, полученным в настоящей работе, является то, что при увеличении давления свыше 20 ГПа электропроводность вместо дальнейшего увеличения, наоборот, начинает падать (см. рис.2, 3), причем в отличие от роста

проводимости, которое, очевидно, связано именно с ростом давления, падение проводимости происходит и при практически постоянном давлении, что свидетельствует в пользу какого-то кинетического процесса, развивающегося во временной шкале (см. рис.2).

Перейдем теперь к обсуждению полученных результатов.

Принципиальным обстоятельством для объяснения полученного эффекта является то, что при давлениях выше $P_0 = 0.5–1$ ГПа, согласно [14–17,] термодинамически выгодной становится полимерная фаза C_{60} , характеризующаяся образованием ковалентных связей между молекулами C_{60} . Таким образом, с повышением давления одновременно с уменьшением щели появляются термодинамические условия и для фазового перехода в полимерное состояние.

В то же время, хорошо известно, что полимеризация C_{60} является очень медленным термоактивационным процессом с довольно большим энергетическим барьером. Элементарным процессом при полимеризации является образование связей между соседними молекулами C_{60} в решетке (димеризация), энергия активации которой при $P = 1$ ГПа составляет ~ 1.4 эВ [18]. При давлениях до 1.5–2 ГПа полимеризацию удается наблюдать лишь при температурах выше 500–600 К и достаточно длительной (десятки минут) выдержке образцов при высоком давлении. Именно поэтому в наших попытках наблюдать переход диэлектрик – металл в кристаллах C_{60} мы и применяли импульсные давления, надеясь, что полимеризация в этих условиях не успеет произойти.

Тем не менее, единственный, на наш взгляд, способ объяснить понижение проводимости образцов при $P > 20$ ГПа заключается в предположении об очень резком ускорении процесса полимеризации при давлениях свыше 15–20 ГПа.

Основанием для такого предположения является тот факт, что энергия активации димеризации молекул C_{60} по величине близка к энергии возбуждения триплетных экситонов. Можно предположить, что это не случайно, и димеризация происходит при возбуждении одной из молекул в триплетное состояние. Действительно, молекула фуллерена в возбужденном триплетном состоянии с химической точки зрения является бирадикалом и может, подобно другим радикалам, достаточно легко присоединяться к соседним молекулам по двойным связям. Это коррелирует с известным фактом, что при оптическом возбуждении молекул C_{60} их димеризация и полимеризация происходит при комнатной температуре и нулевом давлении [19–21]. В первичной реакции, по видимому, происходит присоединение возбужденной

триплетной молекулы C_{60} к соседней невозбужденной и образуется димер в триплетном состоянии, имеющий только одну С–С-связь между молекулами. Согласно расчетам, выполненных методом функционала плотности РВЕ [22] в SBK базе [23] с помощью программы “Природа” [24], при этом происходит выигрыш в энергии порядка 0.23 эВ. С учетом уменьшения объема при такой димеризации можно полагать, что под давлением это понижение может составлять и большую величину.

При уменьшении запрещенной зоны с ростом давления растет и термодинамически равновесная концентрация триплетных возбужденных состояний. При высоких давлениях концентрация триплетных возбуждений может возрасти настолько, что становится возможным их непосредственное взаимодействие, которое при противоположной ориентации спинов приводит практически безактивационно к одновременному образованию двух С–С-связей между молекулами фуллерена (аннигиляция триплетных экситонов). Таким образом, при высоких давлениях процесс полимеризации может сильно ускориться и привести к наблюдаемому падению проводимости. Описывая этот процесс эффективной константой скорости r первого порядка, в первом приближении имеем:

$$r/r_0 = \exp(-\beta' P/kT), \quad (2)$$

где r_0 – константа скорости при $P = 0$, а β' – коэффициент порядка β . Таким образом, при приложении давления доля неполимеризованного C_{60} будет экспоненциально уменьшаться со временем t как $\exp(-rt)$. Полагая для простоты, что электропроводность полимерной фазы C_{60} мала (например, порядка σ_0), можно записать зависимость электропроводности от времени после приложения давления P в виде:

$$\sigma/\sigma_0 = 1 + \exp\left(-\int r dt\right) (\exp(-\beta P/2kT) - 1). \quad (3)$$

Хотя приведенная формула достаточно груба (например, она не учитывает эффекты, связанные с особенностями перколяции двух фаз), она качественно согласуется с экспериментальными наблюдениями. На рис.2б пунктиром показана теоретическая кривая, рассчитанная с использованием формулы (3) в предположении, что $\beta' \approx \beta \approx 21$ мэВ/ГПа при $P > 15$ ГПа.

Таким образом, полученные экспериментальные данные можно объяснить в предположении, что энергетический барьер полимеризации C_{60} понижается с ростом давления в той же мере, что и ширина запрещенной зоны.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН “Низкоразмерные кванто-

вые структуры”, ГНТП “Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров”, гранта Президента России # НШ-1938.2003.2, программы Президиума РАН “Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий” и гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 03-02-16322.

1. V. V. Yakushev, V. I. Postnov, V. E. Fortov, and T. I. Yakysheva, JETP **90**, 617 (2000).
2. V. E. Fortov, V. Ya. Ternovoi, M. V. Zhernokletov et al., JETP **97**, 217 (2003).
3. Ю. А. Осипьян, В. Е. Фортов, К. Л. Каган и др., Письма в ЖЭТФ **75**, 563 (2002).
4. Y. K. Vohra and S. T. Weir, Proc. of the intern. school of physics “Enrico Fermi”, “High Pressure Phenomena”, 3–13 July 2001, p. 96.
5. Yu. I. Prilutskii and G. G. Shapovalov, Phys. Stat. Sol. **201**, 361 (1997).
6. N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, Ya. M. Soifer, and S. S. Khasanov, Chemical Phys. Lett. **276**, 263 (1997).
7. А. Н. Изотов, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян и др., ЖЭТФ **114**, 2211 (1998).
8. U. D. Venkateswaran, M. G. Schall, Y. Wang et al., Solid State Comm. **96**, 951 (1995).
9. G. Z. Li, J. Material Science **38**, 921 (2003).
10. F. Moshary, N. H. Chen, I. F. Silvera et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 466 (1992).
11. К. Р. Meletov, V. K. Dolganov, O. V. Zharikov et al., J. Phys. (Paris) **2**, 2097 (1992).
12. A. K. Sood, Solid State Comm. **81**, 89 (1992).
13. Yong-Nian Xu, Ming-Zhu Huang, W. Y. Ching, Phys. Rev. **B46**, 4241 (1992).
14. I. O. Bashkin, V. I. Rashcupkin, A. F. Gurov et al., J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7491 (1994).
15. Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
16. L. Marques, Nunes-M. Regueiro, and M. Perroux, Phys. Rev. **B54**, R12633 (1996).
17. A. M. Rao, P. C. Eklund, U. D. Venkateswaran et al., Appl. Phys. **A64**, 231 (1997).
18. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., Chem. Phys. Lett. **333**, 224 (2001).
19. A. M. Rao, Zhou Ping, Wang Kai-An et al., Science **259**, 955 (1993).
20. C. Sekar, A. Thamizhavel, and C. Subramanian, Physica **C275**, 193 (1997).
21. I. Manika, J. Maniks, and J. Kalnacs, Fullerene Science and Technology **5**, 149 (1997).
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996).
23. H. Basch and P. G. Jasien, Can. J. Chem. **70**, 612 (1992).
24. D. N. Laikov, Chem. Phys. Lett. **281**, 151 (1997).