

05.4

©1993 г.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СЕЛЕНОУГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ, СОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРЕНЫ

*Л.Н.Блинов, И.Л.Лихолит, В.А.Ананичев, Т.Н.Оркина,  
Л.А.Байдаков, В.И.Лизоркин, Н.С.Почепцова*

Успехи последних лет, связанные с созданием неорганических материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, сделали особо актуальным получение новых сверхпроводящих составов, оптимизацию условий получения известных и другие смежные задачи [1-4]. Разработки новых материалов данного класса позволила бы не только расширить и оптимизировать практические возможности использования таких материалов, но и создать предпосылки для разработки универсальной теории высокотемпературной сверхпроводимости, обладающей предсказательной силой. Отметим, что генетически подобный подход ранее использовался для предсказания получения новых неупорядоченных материалов, обладающих определенными свойствами [5,6].

Создание новых сверхпроводящих материалов тем более важно, поскольку большинство исследований в последние годы по сверхпроводимости по существу были связаны с довольно узким кругом веществ [1-4,7-9]. Структурно-химический анализ таких веществ и теоретические основы подхода к созданию новых материалов [5,6] показывают, что явление сверхпроводимости должно быть присуще гораздо большему числу веществ различного класса, в том числе стеклообразным стеклокристаллическим, органическим [1,2].

В настоящем сообщении приводятся результаты по получению и исследованию материалов на основе аморфного селена, модифицированного шунгитом [10]. Теоретической базой для такого подхода послужили работы [1,5,6,11-13].

К началу исследования было известно, что в шунгитах обнаружены сверхпроводящие структурные образования углерода (типа  $C_{60}$  и более сложные), получившие названия фуллеренов, а также определенное количество примесей, основными из которых являются Cu, Fe, Ni, V, P. Содержание последних достигает (по каждому из элементов) порядка 1%. Для получения новых материалов из природных шунгитов были использованы только стекловидные образования, содержащие по данным спектрального анализа не менее 90% углерода по составу. Синтез образцов проводился в вакуумированных кварцевых ампулах по методике [12,13] из элементарного селена и мелкодисперсионных стекловидных образований шунгита. Концентрация последнего составляла 0.9 и 9 мас.%. Отметим, что стекловидные шунгиты обладают высокой проводимостью. Для сравнения были получены образцы селена, модифицированные углеродом в виде графита в таких же концентрациях, а также образцы стеклообразного углерода. Анализ полученных

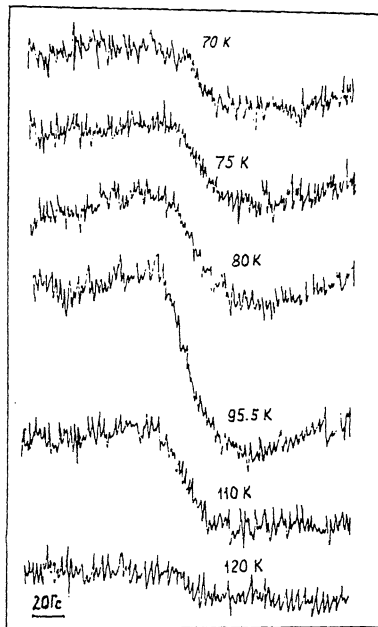
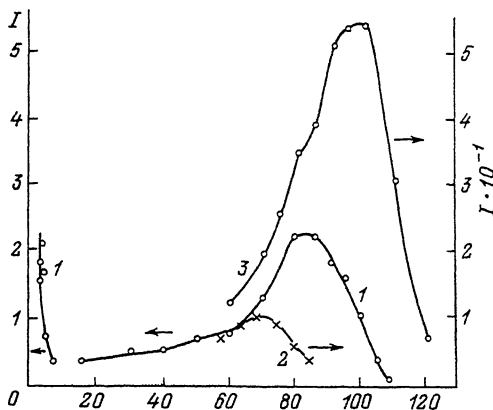


Рис. 1. Образцы спектров поглощения в слабых полях для стеклокристаллических образцов селена с 9 мас. % шунгита.

после синтеза образцов показал, что при концентрации 0.9 мас. % шунгита и графита образцы получались стеклообразными, при 9 мас. % — стеклокристаллическими (~ 7% по объему).

Для исследования свойств сверхпроводящих образований в матрице селена было проведено изучение микроволнового поглощения в нулевых магнитных полях для всех образцов. В основе данного метода лежит известное при исследовании сверхпроводников явление значительного изменения добротности СВЧ-резонатора при небольшом изменении относительно нуля внешнего магнитного поля [14]. Измерения проводились на спектрометре фирмы “Брукер” ER 220 DLR с криостатом фирмы “Oxford Instruments”. На спектрах образцов селена, содержащих добавки шунгитов, в “нулевых” полях были обнаружены линии микроволнового поглощения с характерными для сверхпроводников особенностями [14]. На рис. 1 приведены для различных температур спектры поглощения в слабых полях для образца селена с 9 мас. % шунгитов. Отметим, что какого-либо сигнала для образцов селена с добавками графита и стеклоуглерода в “нулевых” полях не наблюдалось. На рис. 2 приведены температурные зависимости интенсивности микроволнового поглощения для чистого стекловидного шунгита в парафине, а также селене с 0.9 и 9 мас. % шунгита. Из данных рис. 2 видно различие температур фазового сверхпроводящего перехода в шунгите и в селеносодержащих его образцах. Для последних наблюдается и изменение интенсивности перехода в состоянии сверхпроводимости в зависимости от концентрации допанта. Полученные результаты могут служить определенным аргументом в пользу доказательства: влияния неупорядоченной матрицы



**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности микроволнового поглощения для стекловидного шунгита в парафине (1), стеклообразного селена с 0.9 мас.% шунгита (2), стеклокристаллического селена с 9 мас.% шунгита (3).

и условий ее получения на распределение сверхпроводящих образований; роли и эффективной величины определенных кластеров, кристаллитов и аморфитов [13,15,16], в состав которых могут входить не только селеновые и углеродные образования, но и медь, железо, фосфор. Известно, что халькогенидные стеклообразные сплавы могут состоять из крупных молекулярно-атомных кластеров, содержащих несколько десятков атомов [17]. На периферии и в объеме подобного рода структурных образований имеются атомы, в частности атомы халькогена с ненасыщенными (оборванными) связями [12,18]. Концентрация таких собственных парамагнитных центров (СПЦ) в стеклообразном селене равна  $10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$  [12]. СПЦ имеются и в различных структурных образованиях на основе углерода, о чем свидетельствует интенсивная линия ЭПР-спектра исследуемых образцов с  $g = 2.0027$ ,  $N = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Наличие в шунгитах определенного количества других элементов, в первую очередь меди, железа, фосфора, может также способствовать эволюции среднего порядка, приводя к изменению размеров кластеров и появлению в матрице атомов Си и Fe в разных зарядовых состояниях степенях окисления. Последнее определяется локальным окружением, степенью неупорядоченности сплава, наличием межкристаллитных барьеров и т.д. [13].

В настоящее время пока не представляется возможным полно и однозначно интерпретировать полученные результаты. Однако наличие высоких температур сверхпроводящего фазового перехода, их зависимость от концентрации вводимого допанта (шунгита), практически полное отсутствие деградации параметров в материалах на основе халькогенидных стекол [12,13,19], позволяет сделать вывод о необходимости расширения подобного рода исследований. Следует отметить, что разнообразие по структурно-химическому и полиморфному составу халькогенидных стеклообразных систем дает основание надеяться на нахождение неупорядоченных ма-

триц, позволяющих еще более повысить температуру фазового сверхпроводящего перехода при допировании их фуллеренами или другими компонентами с подобного рода структурой, типам химической связи, составом и концентрацией металлических примесей.

### Список литературы

- [1] Высокотемпературные сверхпроводники. Пер. с англ. / Под ред. Нелсона Д., Уиттингема М., Джорджа Т. М.: Мир, 1988. 400 с.
- [2] Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А., Баздев Г.В., Евдокимов А.А. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука, 1990. 239 с.
- [3] Гольман Е.К., Зайцев А.Г., Лихолетов Ю.В., Логинов В.Е., Мелев Б.Т. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 23. С. 53-55.
- [4] Сайко А.П., Гусаков В.Е., Кузьмин В.С. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. В. 8. С. 425-428.
- [5] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. В. 15. С. 954-957.
- [6] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 10. С. 11-15.
- [7] Высокотемпературные сверхпроводящие материалы. Ч. 1. Методы получения ВТСП — материалов и их сверхпроводящие свойства: Обзоры по электронной технике. Сер. 6, материалы.- Вып. 9 (1648) / Ларин В.П., Сумароков В.Н., Меньшенин Ю.В., Кузовкина Н.Н.- М.: ЦНИИ "Электроника". 1991. 28 с.
- [8] Казаков А.П. В сб.: Высокотемпературная сверхпроводимость. 1989. В. 1. С. 67.
- [9] Головашкин А.Н. // УФН. 1987. Т. 152. № 4. С. 553.
- [10] Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. Соколова В.А. Петрозаводск, Карелия. 1975. 237 с.
- [11] Блинов Л.Н., Бальмаков М.Д., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 1. С. 86-89.
- [12] Блинов Л.Н. Автореф. докт. дисс. Свердловск, 1991. 32 с.
- [13] Борисова З.У., Бычков Е.А., Тверьянович Ю.С. Взаимодействие металлов с халькогенидными стеклами. Л.: 1991. 252 с.
- [14] Высокотемпературная сверхпроводимость / Под ред. Киселева А.А. Л., 1990.
- [15] Александров В.В., Ильин Н.В., Смирнова С.К., Федорова Т.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, технология. 1992. Т. 5. В. 11. С. 2028-2036.
- [16] Мюллер Р.Л. В сб.: Химия твердого тела. Л.: 1965. С. 9-63.
- [17] Phillips J.C. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 34. P. 153.
- [18] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Борисова З.У., Касаткин Б.Е., Лихолит И.Л., Мистеров В.Ф. // ФТП. 1982. Т. 16. № 4. С. 749-751.
- [19] Быков Е.В., Григорьева А.В., Шкут В.А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1992. Т. 5. В. 11. С. 2089-2091.

С.-Петербургский технический университет

Поступило в Редакцию  
13 мая 1993 г.