

05.4;12

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© Л.Н.Блинов, Н.А.Носкова, Т.Н.Оркина,
В.А.Каратаев, Н.С.Почепцова

В последнее время все большее число исследований направлено на изучение фуллеренов и их производных. Однако большинство разработок направлено на изучение результатов взаимодействий фуллеренов с ограниченным числом металлов или органических соединений. До настоящего времени отсутствует общий научный подход к поиску и получению фуллереносодержащих материалов, в том числе обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) [1,2].

Открытие сверхпроводимости в керамических составах показало, что она не является исключительным свойством металлических систем [3]. Во многих случаях наглядно прослеживается корреляция между сверхпроводимостью и степенью неупорядоченности (структурной неоднородностью) материалов [4,5]. Это подтверждает и тот факт, что явление сверхпроводимости недавно обнаружено в чисто халькогенидных стеклообразных системах [6]. Стеклообразная фаза была получена и на основе фуллерена C_{60} путем охлаждения соответствующего кристалла [7].

Исходя из изложенного представляло интерес изучить возможность получения и затем исследовать необычные свойства неупорядоченных материалов на основе фуллеренов и халькогенидных стекол. В основу поиска и моделирования составов таких материалов положены работы по взаимосвязи природы химического взаимодействия компонентов вещества с его стеклообразующей способностью и сверхпроводимости [8,9]. Одна из главных трудностей по практическому получению теоретически подобранных систем и конкретных составов фуллереносодержащих халькогенидных стеклообразных материалов заключалась в сохранении фуллеренов в расплаве и сохранении их основной структуры при химическом взаимодействии с халькогенидной матрицей. Так как фуллерены (как и их производные) могут сохраняться в термодинамически неравновесных расплавах лишь при относительно низких температурах, то конечные фуллереносодержащие стеклообразные материалы можно получить путем достаточно быстрого охлаждения

таких расплавов. По сравнению со стеклообразными материалами, полученными классическими методами быстрого охлаждения равновесных расплавов, рассматриваемые материалы будут характеризоваться пониженной конфигурационной энтропией, поскольку структуры типа C_{60} и C_{70} приводят к снижению структурного беспорядка всей системы [5,10].

За основу синтеза и режимов охлаждения фуллеренсодержащих халькогенидных материалов был положен разработанный нами метод получения шунгитсодержащих халькогенидных материалов [4,5,10], а также данные работ [12,13].

Были синтезированы фуллеренсодержащие стеклообразные материалы на основе систем $Se-C_{60}$, $P-Se-C_{60}$, $As-P-S-C_{60}$, $Ag-As-S-C_{60}$. Одним из критериев выбора халькогенидных матриц для ввода в них фуллеренов служила их способность быть донорами для последних, а также конфигурационная гибкость и разнообразие структурных образований. Так, например, стеклообразный селен имеет достаточно лабильный полимерный каркас на основе ковалентно-связанных структурных единиц $Se-Se$, способный подстраиваться под жесткую структуру фуллеренов. Матрицы на основе $P-S$ и $P-Se$ не только могут быть донорами для фуллеренов, но и характеризуются большим разнообразием пространственных группировок, что облегчает возможность встраивания фуллеренов в структурную сетку стеклообразного сплава. Выбор металлов в составе стеклообразных матриц определялся способностью таких систем образовывать структурно-неоднородные стекла.

В качестве исходных фуллеренов использовалась смесь C_{60} (96%) и C_{70} (4%). Базовая температура синтеза составляла $800^{\circ}C$. Критериями стеклообразного состояния полученных образцов служили отсутствие линий на дебаеграммах и наличие характерного для стекол раковистого излома. Во всех исследованных системах введение фуллеренов до 2 мас.% сохраняло стеклообразное состояние исходных матриц. При содержании фуллеренов более 2 мас.% получились стеклокристаллы.

Для доказательства сохранения фуллеренов после синтеза были сняты масс-спектры полученных стеклообразных образцов. Масс-спектрометрические исследования проводились с использованием времяпролетного масс-спектрометра типа масс-рефлектор с разрешающей способностью на половине высоты пика в области массового числа 500 а.е.м., равной 5000 [14]. Типичные результаты масс-спектрометрического исследования образцов фуллеренсодержащих халькогенидных стеклообразных материалов представлены на рис. 1. Наличие в масс-спектрах линий, отвечающих фуллеренам, наглядно свидетельствует о

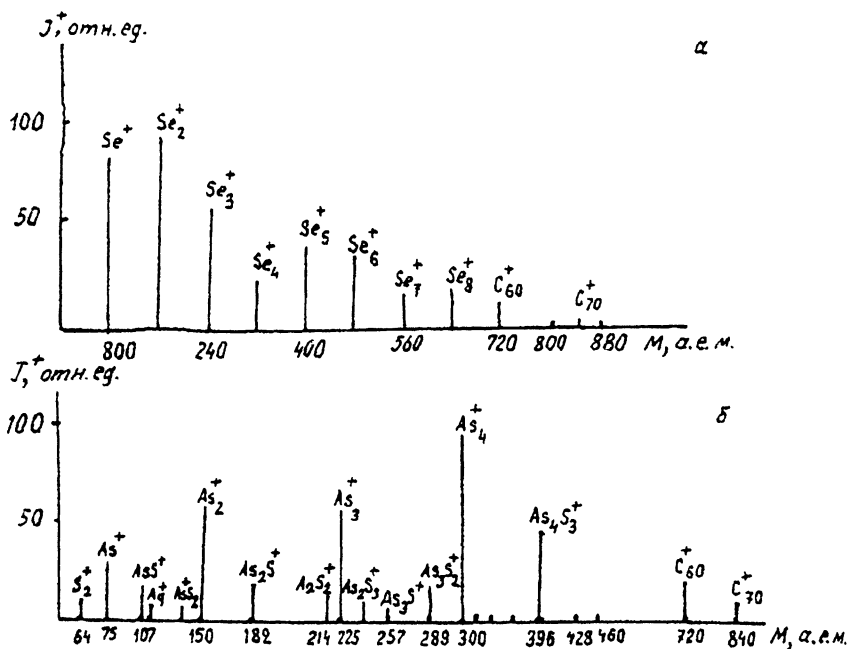


Рис. 1. Масс-спектры фуллеренсодержащих стеклообразных составов: а — $\text{Se}+2\%\text{C}_{60}$, $T_{\text{исп}} = 200^\circ\text{C}$, $U_{\text{эл}} = 50 \text{ вВ}$; б — $\text{Ag}_3\text{AsS}_3+2\% \text{C}_{60}$, $T_{\text{исп}} = 350^\circ\text{C}$, $U_{\text{эл}} = 30 \text{ вВ}$.

сохранении структуры последних при использованных нами режимах синтеза.

Некоторые физико-химические свойства полученных стеклообразных материалов представлены в табл. 1. Плотность образцов ρ измерялась методом гидростатического взвешивания в толуоле микротвердость — H -методом вдавливания индектора на приборе ПМТ-3. Электропроводность образцов измерялась двухзондовым методом в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$, погрешность определения $\lg\sigma$ не превышала 0.1 порядка. Температура стеклования T_g регистрировалась по точке перегиба зависимости электропроводности от температуры в условиях постоянного сжатия образца между электродами.

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшие изменения структуры и свойств после введения фуллеренов наблюдаются для образцов на основе селена. Об этом свидетельствуют и данные табл. 2. Результаты из-

Таблица 1. Физико-химические характеристики фуллеренсодержащих стеклообразных материалов

Система	Состав исходной матрицы	Содержание C ₆₀ , мас. %	ρ , г/см ³	H, кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20}$	Характер проводимости
Se-C ₆₀	Se	0.9	4.27	42	12.7	Электронная #
	Se	2.0	4.21	45	10.8	
P-Se-C ₆₀	P ₂ Se ₅	2.0	3.80	56	> 12	#
	P ₂ Se ₅ +0.1Fe	2.0	3.63	51	> 12	#
As-P-Se-C ₆₀	AsP ₃ S ₁₀	2.0	4.09	76	> 12	#
Ag-As-S-C ₆₀	Ag ₃ AsS ₃	2.0	5.75	62	6-7	Ионная

Таблица 2. Параметры стеклообразных материалов на основе селена

Состав	T_g , К	$-\lg \sigma_{20}$	$-\lg \sigma_{T_g}$	E_σ , ЭВ	$\lg \sigma_0$	Примечание
Se	314	13.8	11.0	0.90	4.0	Данные [15]
Se + 0.9 мас. % C ₆₀	333	12.7	10.4	0.95	3.7	$T < T_g$
				0.50	3.2	$T > T_g$
Se + 2.0 мас. % C ₆₀	338	10.8	10.7	1.15	6.8	$T < T_g$

учения полированных поверхностей синтезированных сплавов с помощью металл-микроскопа показали, что наиболее однородными являются образцы на основе селена. Для них также наблюдается повышение микротвердости и существенное возрастание температуры стеклования. Вероятно, в этой системе более всего проявляется химическое взаимодействие углеродных кластеров с селеном, приводящее к упрочнению структуры сплавов. Температурная зависимость электропроводности имеет хорошо выраженный экспоненциальный характер как при $T < T_g$, так и в интервале стеклования (рис. 2). Наблюдаемые различия в энергии активации до и после T_g свидетельствуют о структурных превращениях, происходящих в сетке стекла. Следует отметить, что наличия двух характерных областей с различными энергиями активации проводимости наблюдались и в пленках на основе C₆₀ [16].

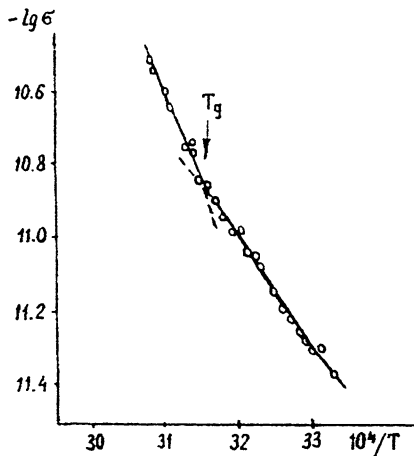


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности стеклообразного состава $\text{Se}+2\%\text{C}_{60}$.

Результаты работы показывают, что существует принципиальная возможность получения фуллеренсодержащих неупорядоченных материалов на базе халькогенидных систем различного состава. При этом глубина взаимодействия фуллеренов с разными матрицами различна, о чем, в частности, свидетельствует различная степень микронеоднородности получаемых составов. Сохранение структуры фуллеренов в матрицах халькогенидных стекол открывает также новые возможности для получения на их основе материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью.

Список литературы

- [1] Асатиани П.К. // Ж. сверхпроводимость — применение и развитие. 1994. № 3-4. С. 38-40.
- [2] Соколов В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 1. С. 10-19.
- [3] Головашкин А.И. // УФН. 1987. Т. 152. № 4. С. 553-573.
- [4] Блинов Л.Н., Лизолит И.А., Ананичев В.А., Оркина Т.Н., Байдаков Л.А., Лизоркин В.И., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 12. С. 47-50.
- [5] Balmakov M.D., Blinov L.N., Pochepctsova N.S. // Tech. Phys. Lett. 1994. V. 20. N 6. P. 444-445.
- [6] Mott N.F. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 164-166. P. 1177-1178.
- [7] Toyoda N., Sakaue K., Teranchi H. // Phys. Soc. Japan. 1994. V. 63. N 6. P. 2025-2027.
- [8] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Кузнецова Л.А., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 6. С. 74-78.
- [9] Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Почепцова Н.С. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 10. С. 11-15.
- [10] Бальмаков М.Д., Блинов Л.Н., Байдаков Л.А. // Физика и химия стекла. 1995. Т. 21. № 4. С. 321-329.

- [11] Буравов Л.И., Дьяченко О.А., Коновалитин С.В., Кунд Н.Д., Лаврентьев И.П., Спицына Н.Г., Шилов Г.В., Ягубский Э.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 2. С. 262-266.
- [12] Zhu L., Xu Z., Liq Z., Chen S., Liang H., Zeng F., Zhang X., Sheng R. // J. Fullerenes science and technology. 1993. V. 1. N 1. P. 45-53.
- [13] *Fullerene (Technology-Analyse)* / Ed. H. Eickenbusch and P. Hartwich (Vdl Technologiezentrum, Physikalische Technology, 1993).
- [14] Блинов Л.Н., Каратаев В.И., Байдаков Л.А., Попов С.П., Ненашев В.Г. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 3. С. 337-342.
- [15] Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л., 1983. 344 с.
- [16] Шерман А.Б., Шакин О.В., Леманов В.В., Сырников П.П., Талызин А.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 6. С. 19-22.

Поступило в Редакцию
20 марта 1996 г.

