

Медь–кислородные субструктуры в аллотропных формах углерода (графит и фуллерен)

© В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Т.Р. Степанова, А.А. Шакланов, О.И. Коньков

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 1 июля 1998 г.)

Проведены сравнительные исследования проводимости и структуры кристаллического графита и фуллереновых мембран, допированных медью. Предполагается, что кластеры C_{60} образуют с кислородом и медью комплексы, аналогичные существующим в графите. Эти комплексы при температурах выше комнатной, во-первых, изменяют симметрию кристаллической решетки фуллеренов, и во-вторых, ответственны за немонотонное поведение зависимости электрического сопротивления от температуры.

Обнаруженный ранее экспериментальный факт, что десорбция кислорода приводит к увеличению сопротивления порошкообразных образцов графита и фуллерена C_{60} [1], свидетельствует об электрической активности молекулярного кислорода, сорбированного на поверхности гранул, который может влиять на электронную плотность у границ гранул и изменять условия протекания тока через поверхностные барьеры.

Предполагалось, что при температурах, близких к комнатной в порошкообразных структурах на основе графита и фуллерена, реализуется перколяционная проводимость по бесконечному кластеру. При повышении температуры молекулярный кислород постепенно перестает быть связанным на границе гранул и при критической температуре T_c происходит разрушение бесконечного проводящего кластера, что приводит к росту сопротивления и изменению характера вольтамперных характеристик. Близкие значения температурных порогов перколяции для обеих аллотропных форм углерода могут быть обусловлены схожими значениями энергии связи молекул кислорода на границах гранул графита и фуллерена. В фуллеритах кислород связывается на гексагонах молекул C_{60} [2]. В то же время подобные углеродные гексагоны являются основными элементами, образующими плоскости графита. Очевидно, что в образцы графита с большим размером гранул или рыхлого (слабосжатого) фуллерена молекулы кислорода проникают практически по всему объему образца и повышение температуры приводит только к десорбции кислорода. Этот эффект выражается в плавном росте сопротивления.

Наряду с интеркалированными атомами кислорода на гексагонах могут существовать и другие атомы, например, медь [3]. При этом в межплоскостном пространстве графита образуются двумерные слои CuO , а фуллерены, возможно, трансформируются в гиперкластеры, покрытые CuO [4]. В данной работе приведены результаты сравнительных исследований проводимости и структуры кристаллического графита, интеркалированного медью и

кислородом, а также поликристаллических фуллереновых медьсодержащих образцов [5].

1. Образцы и методика

В качестве образцов использовался высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ), интеркалированный медью [3], а также поликристаллические фуллереновые медьсодержащие образцы (C_{60}/C_{70}): Cu , изготовленные с применением модифицированного процесса сублимации исходного фуллеренового порошка в термокамере малых размеров [5]. Интеркалирование медью образцов НОРГ осуществлялось их двадцатиминутной выдержкой в расплаве меди чистоты 9.99% при $T = 1473$ К в вакууме не хуже 10^{-3} Торг. Масс-спектрометрический анализ, проведенный для исходного фуллеренового порошка, выявил содержание C_{60} –67%, C_{70} –28%, $C_{76,78,84}$ –2% (порошок изготовлен и аттестован в рамках Государственной программы "Фуллерены и атомные кластеры"). Медь вводилась в исходный порошок в соотношении 1 : 1. Масс-спектрометрические исследования выявили содержание меди в графитовых и фуллереновых образцах в пределах 10^{-3} %. Сопротивление образцов R измерялось с использованием метода наносекундной вольтамперметрии по регистрации падающего (U_i) и отраженного импульса (U_r) напряжения, когда разогрев образцов в процессе измерения минимален [6]. При достаточно больших величинах сопротивления образцов ($R/\rho \geq 10^2$, где ρ — волновое сопротивление коаксиальной линии) производилась только качественная оценка поведения R на основе регистрации переходных процессов ns-длительности. При этом учитывалось, что крутизна нарастания импульса, отраженного от образца, эквивалентна постоянной времени [6].

Сопротивление образца рассчитывалось по формуле $R = \rho(U_i + U_r)/(U_i - U_r)$, где $U = U_i + U_r$ — напряжение на образце, $I = (U_i - U_r)/\rho$.

Изменение крутизны фронта импульса регистрировалось по амплитуде фронта импульса $U_f \sim 1/R$ в определенной точке переднего фронта (0.45 ns). Длительность

фронта импульса напряжения составляла 0.5 ns. Измерения проводились в вакууме 10^{-3} Торг и температурном интервале 290–400 К.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился с использованием дифрактометрической системы "Geigerflex" на $\text{CuK}\alpha$ излучении.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния интеркалированного кислорода на сопротивление медьсодержащих образцов кристаллического графита (рис. 1, *a*) и фуллереновых образцов (рис. 1, *b*). Для исходных образцов НОРГ при увеличении температуры выше 330 К сопротивление возрастает, причем температура $T_{c_0} = 360$ К (кривая 1 на рис. 1, *a*) практически совпадает с температурой окончания десорбции кислорода из порошкообразного графита [1]. Тогда как для образцов (НОРГ):Cu значение $T_{c_1} = 306$ К совпадает с величиной десорбционного пика (305–310 К), который появляется в мелкодисперсном плотном материале. Кроме того, обнаружена особенность — появление второй десорбционной температуры $T_{c_2} = 312$ К. Следовательно, десорбционный процесс происходит в два этапа. Первый — соответствует кристаллическому графиту, второй — регистрируется при введении меди. На рис. 2 представлена зависимость $R(U)$, свидетельствующая об

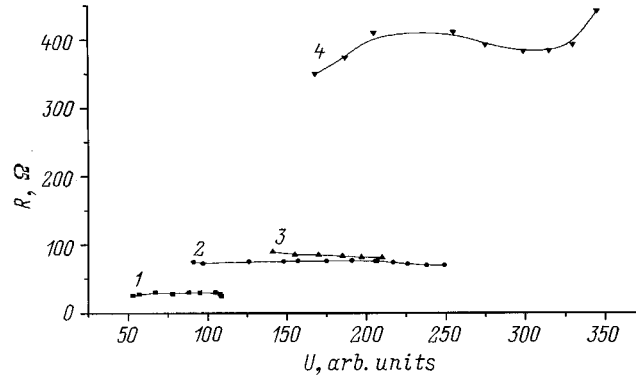


Рис. 2. Зависимость $R(U)$ для образцов НОРГ (1 — $T_0 = 297$ К, 2 — $T_{c_0} = 360$ К), НОРГ(Cu) 3 — $T_{c_1} = 306$ К, 4 — $T_{c_2} = 312$ К).

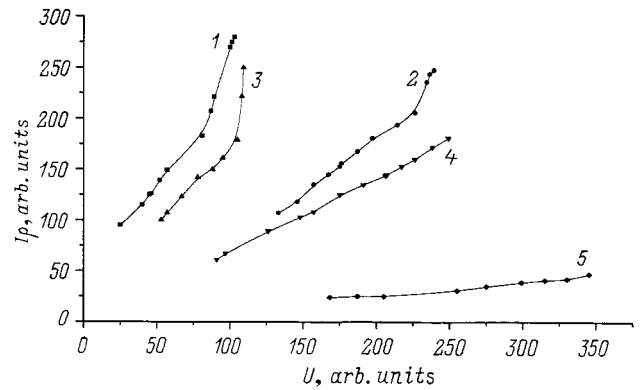


Рис. 3. Зависимость $I_p = f(U)$ для образцов НОРГ (1 — T_0 , 2 — T_c), НОРГ(Cu) (3 — T_0 , 4 — $T_{c_1} = 306$ К, 5 — $T_{c_2} = 312$ К)

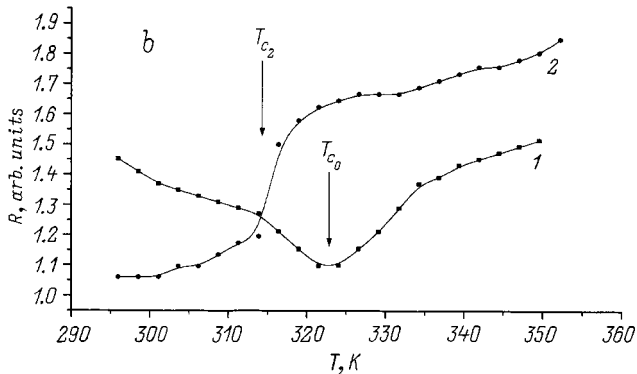
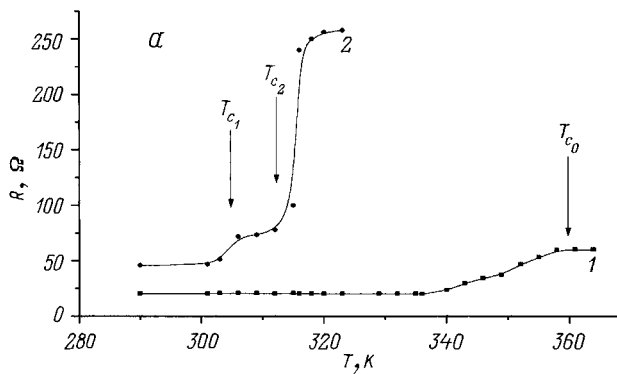


Рис. 1. Зависимость $R(T)$ для образцов НОРГ(Cu) (*a*) и $R(T)$ для образцов $(\text{C}_{60}/\text{C}_{70})$:Cu (*b*). 1 — кривые соответствуют исходным образцам: для (*a*) — НОРГ, для (*b*) — $(\text{C}_{60}/\text{C}_{70})$.

изменении сопротивления образцов НОРГ и НОРГ(Cu) при достижении критических температур T_c . Изменение вольтамперных характеристик в координатах (I_p и U) при T_c показано на рис. 3.

Для образцов $(\text{C}_{60}/\text{C}_{70})$:Cu регистрируется резкое изменение крутизны фронта импульса напряжения U_f , отраженного от образца, примерно при 310 К (кривая 2 на рис. 1, *b*). Из сравнения кривых на рис. 1, *a, b* следует, что существует корреляция процесса начала десорбции кислорода в данном образце с началом десорбции в медьсодержащем графите при $T_{c_2} = 312$ К. Для исходных образцов $(\text{C}_{60}/\text{C}_{70})$ наблюдается увеличение сопротивления при 320 К, что обусловлено, по нашему мнению, резким увеличением поверхностного сопротивления на частоте 1 GHz в образцах кристаллического графита [3].

Производился сравнительный анализ рентгенограммы исходных фуллереновых образцов $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ и $(\text{C}_{60}/\text{C}_{70})$:Cu, а также рентгенограммы НОРГ и НОРГ(Cu) (рис. 4). Как видно из рис. 4, *a*, структура фуллереновых образцов является поликристаллической без заметных признаков аморфной фазы, тип решетки в обоих случаях — ГЦК. Для $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$, как следует

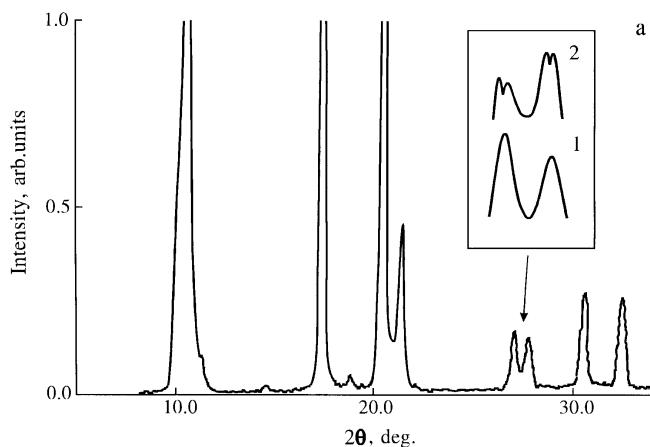


Рис. 4, а. Рентгенограмма для фуллереновых образцов (C_{60}/C_{70}). На вставке — изменение рентгеновских максимумов при $2\theta = 26 - 29^\circ$ для 1 — (C_{60}/C_{70}), 2 — (C_{60}/C_{70}):Cu.

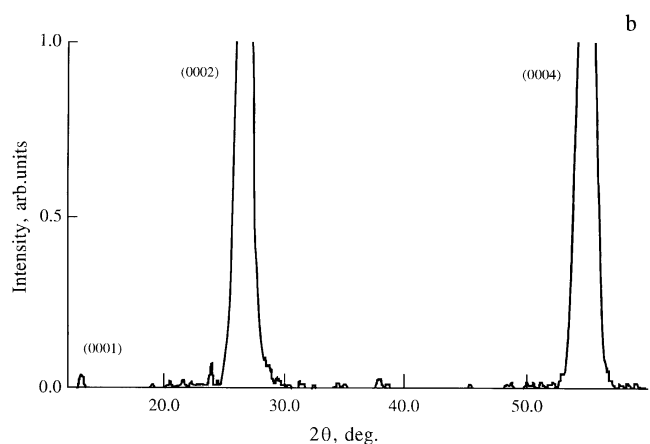


Рис. 4, б. Рентгенограмма для образцов НОРГ:(Cu)

из анализа рентгеновских данных, основной структурой является ГЦК-решетка с параметром $a = 14.308 \text{ \AA}$. Для (C_{60}/C_{70}):Cu наблюдается расщепление рентгеновских максимумов, отвечающих структуре с параметрами $a = 14.42$ и 14.47 \AA (вставка на рис. 4, а). Расщепление рефлексов означает появление тетрагональности, т.е. начало перехода из ГЦК-структуры в структуру более низкой симметрии. Исходный графит НОРГ представляет из себя монокристалл политипа $2H$ с линиями (0002) и (0004) $d_{0004} = 1.681 \text{ \AA}$ (параметр решетки $c = 6.725 \text{ \AA}$). Структура графита с медью представляет также политип $2H$, но кроме линий (0002) и (0004) есть линия (0001) и узкий рефлекс $d_{111} = 2.371 \text{ \AA}$ ($2\theta = 37.5^\circ$), не принадлежащий никакому известному политипу графита (рис. 4, б). Параметр решетки графита с медью $d_{0004} = 1.680 \text{ \AA}$ ($c = 6.720 \text{ \AA}$). Уменьшение параметра решетки в образцах с медью сопровождается уменьшением областей когерентного рассеяния (ОКР). Следовательно, в образце прошла релаксация напряжений, сопровождающаяся диффузией атомов меди в кристалле. Возможно поэтому распределение медной

примеси носит регулярный характер, отсюда и появление пика (0001). Кроме того, часть атомов меди вступает в реакцию с кислородом, растворенном в графите, в результате чего образуются сложные комплексы с атомами решетки графита. Взаимодействия этих комплексов с дефектами решетки приводит к появлению субструктурного рефлекса с периодом 2.371 \AA .

Таким образом, можно предположить что, во-первых, медь и кислород образуют сложные комплексы с решеткой графита, и во-вторых, что молекулы C_{60} образуют с кислородом и медью комплексы, по-видимому, аналогичные существующим в графите. Эти комплексы при температурах выше комнатной изменяют симметрию кристаллической решетки фуллеренов, а также ответственны за появление десорбционных особенностей захваченного в процессе изготовления образцов кислорода. Известно, что углеродная гексагональная сетка может быть представлена как макромолекула ароматического ряда [7]. При этом краевые места сетки, или области неупорядоченного расположения атомов, образуют связи типа C—OH, к которым и могут присоединяться атомы меди и кислорода. Включение таких кислородных комплексов в гексагональную сетку приведет к изменению зонной структуры кристалла, нарушению электронной плотности смежных углеродных атомов, что может обуславливать особенности поведения проводимости образцов не только при высоких, но и при низких температурах.

Работа поддержана Научным Советом по направлению "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98063 "Градиент") и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 96-02-16886а).

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Н.И. Немчук, А.А. Шакланов, О.И. Коньков. ФТТ **39**, 9, 1703 (1997).
- [2] H. Werner, M. Wohlers, D. Bublak, Th. Belz, W. Bensch, R. Schlegel. Electronic Properties of Fullerenes / Ed. H. Kusmany, J. Fink, V. Mehring. S. Roth. Springer-Verlag, Berlin — Heidelberg (1993). P. 16.
- [3] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, А.А. Шакланов. ФТТ **39**, 1, 97 (1997).
- [4] M.D.N. Regueiro, M.N. Regueiro. Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials / Ed. K. M. Kadish, R.S. Ruoff. The Electrochemical Soc. Inc. **94-24** (1994). P. 647.
- [5] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Т.Р. Степанова, В.Ю. Давыдов, О.И. Коньков. ФТТ **40**, 3, 580 (1998).
- [6] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков. ФТТ **38**, 6, 1687 (1996).
- [7] А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. М. (1965). С. 119.