

Школа В. Ф. Мастерова и фуллереновые исследования на кафедре экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета

© А.В. Приходько, О.И. Коньков

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

(Получена 2 апреля 2002 г. Принята к печати 11 апреля 2002 г.)

Представлен обзор экспериментальных исследований по фуллереновой тематике на кафедре экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, проводившихся под руководством профессора, доктора физ.-мат. наук В.Ф. Мастерова. Основное внимание уделяется исследованию обнаруженного в медь-фуллереновых структурах эффекта слабой сверхпроводимости.

Введение

Представленный обзор является результатом исследований, проводившихся под руководством профессора, доктора физ.-мат. наук В.Ф. Мастерова по фуллереновой тематике на кафедре экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Основное внимание уделяется исследованию обнаруженного в медь-фуллереновых структурах на основе пленок, порошков и кристаллов эффекта слабой сверхпроводимости. Уделено внимание разработке моделей сверхпроводимости и практическому исследованию результатов фуллереновых исследований.

I. Слабая сверхпроводимость в медь-кислородных кластерных структурах на основе C_{60} (порошки и пленки)

По инициативе проф. В.Ф. Мастерова в 1993 г. на кафедре начались интенсивные исследования фуллереновых структур. Проведенный за сравнительно короткое время комплекс микроволновых, магнитных и электрических экспериментов на порошкообразных и тонкопленочных образцах Cu_nC_{60} [1–15] свидетельствовал в пользу существования высокотемпературной сверхпроводимости в системе Cu_nC_{60} . Было установлено: во-первых, переход в диамагнитное состояние образцов сопровождается появлением линии микроволнового поглощения (температура начала перехода 118 К); во-вторых, параметры (форма, ширина) в слабых магнитных полях близки к параметрам линии микроволнового поглощения, наблюдаемой в высокотемпературных сверхпроводниках при температурах T меньше критической T_c ($T < T_c$); в-третьих, наблюдается гистерезис зависимости произвольной поглощения СВЧ мощности по магнитному полю (dP/dH) как функции магнитного поля H , характерный для микроволнового поглощения в сверхпроводниках, содержащих внутренние джозефсоновские переходы [6]. Для подтверждения сверхпроводниковых свойств образцов Cu_nC_{60} были проведены исследования

полного магнитного момента на СКВИД-магнетометре в интервале температур 4.2–150 К в нулевом (ZFC) и в ненулевом магнитном поле (FC) [10]. Полный магнитный момент образца при 4.2 К был парамагнитным. При повышении температуры в режиме ZFC в магнитном поле 98 Гс парамагнетизм резко возрастал в интервале температур 100–120 К. Отметим, что начальная температура фазового перехода 120 К совпадала с температурой, полученной из измерений микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости на низких частотах. По измерениям в режиме ZFC оценивался объем мейснеровской фазы в образце — около 10%. Наблюдаемый парамагнитный момент объяснялся в рамках модели слабо связанных петель, согласно которой в джозефсоновских петлях, содержащих парамагнитные примеси, могут существовать отрицательные критические точки. Результаты электрических исследований порошкообразных и тонкопленочных образцов Cu_nC_{60} методом наносекундной вольт-амперной характеристики (ВАХ) также указывали на резкое уменьшение сопротивления образца при понижении температуры ниже 90 К [11,12]. Данное обстоятельство в свете магнитных экспериментов естественно было связать с фазовым переходом в сверхпроводящее состояние.

Первый этап исследований выявил следующее.

1. Для порошков Cu_nC_{60} наблюдается микроволновое поглощение, которое связано с проявлением эффекта Мейснера при температурах ниже 100–120 К. При этом регистрируемый гистерезис линии по магнитному полю соответствует джозефсоновским переходам.

2. В порошках Cu_nC_{60} обнаружен обратный эффект Джозефсона и аналог ступеней Шапиро на зависимости тока от мощности СВЧ излучения, характерные для внутренних джозефсоновских переходов в ВТСП-структурах.

3. В порошках Cu_nC_{60} при помощи СКВИД-измерений зарегистрирован диамагнитный переход при температуре 120 К на фоне парамагнетизма.

4. Проведенное исследование транспортных свойств в наносекундном диапазоне длительностей напряжения подтверждает существование фазового перехода в

объемных (при 90 К) и тонкопленочных (при 83–103 К) образцах Cu_nC_{60} .

II. Слабая сверхпроводимость в медь-кислородных структурах на основе поликристаллов C_{60}

Следующий этап фуллереновых исследований был сформирован на основе технологического успеха — создания нового способа получения фуллереновых поликристаллов [16]. Параметры образцов были уникальными: диаметр 2.8–8 мм, толщина 2 мм, отдельные монокристаллы имели диаметр 0.2 мм, максимальная длина достигала 2 мм. Результаты структурных исследований объемного поликристаллического фуллеренового образца (в дальнейшем — мембрана), изготовленного из смеси C_{60} и C_{70} , свидетельствовали, что начальная сторона роста образца (со стороны подложки) представляет плоскость из C_{60} , конечная — полусферу из C_{70} [17,18]. На рис. 1, *a* представлен отдельный кристаллит, а на рис. 1, *b* — фотография среза образца.

Сопоставляя данные рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, можно сделать предположение, что исследуемый образец представляет собой фуллерит с переменным составом от C_{60} до C_{70} . Сравнительный анализ рентгенограммы исходных фуллереновых образцов C_{60}/C_{70} и $(C_{60}/C_{70}):Cu$ выявил, что для $(C_{60}/C_{70}):Cu$ наблюдается расщепление рентгеновских максимумов, отвечающих структуре с параметрами решетки $a = 14.42$ и 14.47 Å. Расщепление рефлексов означает появление тетрагональности, т.е. начало перехода из гранцентрированной кубической (ГЦК) структуры в структуру более низкой симметрии. Таким образом, делается предположение, что молекулы C_{60} образуют с кислородом и медью комплексы, по-видимому, аналогичные существующим в графите.

В этот период проводятся комплексные исследования микроволновых и магнитных свойств поликристаллических образцов C_{60}/C_{70} , легированных медью [19–21]. Диамагнетизм отдельных кристаллов фуллерита проявляется в образце при $T < 150$ К в виде своеобразной „ямы“ на зависимости статической магнитной восприимчивости от температуры. Интервал существования такой аномалии диамагнитных свойств составляет 75–150 К для разных кристаллов фуллерита из состава мембраны. Из полевой зависимости магнитной восприимчивости можно оценить значение „критического“ магнитного поля — около 8 кЭ для данного образца при температуре 80 К. Неоднородность в распределении диамагнитных свойств как по объему всего поликристаллического образца, так и по объему отдельного кристаллита, что проявляется в нестабильности температурного диапазона „ямы“ в зависимости от выбора кристалла и его размера, очевидно, обусловлена неоднородным распределением меди в образцах.

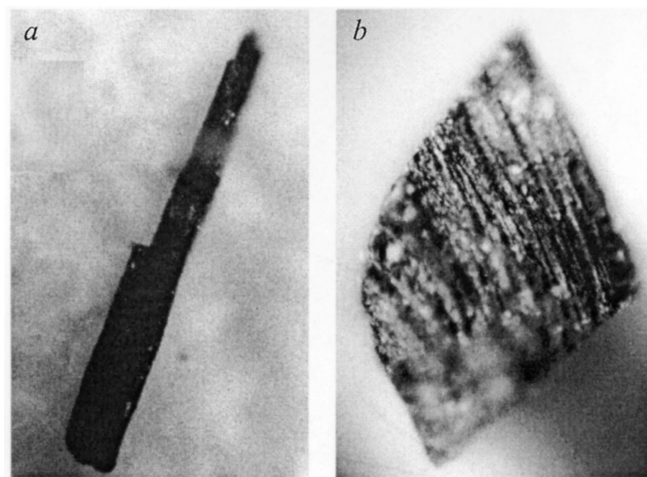


Рис. 1. Фотографии кристаллической структуры мембраны: *a* — отдельный кристаллит, *b* — срез образца.

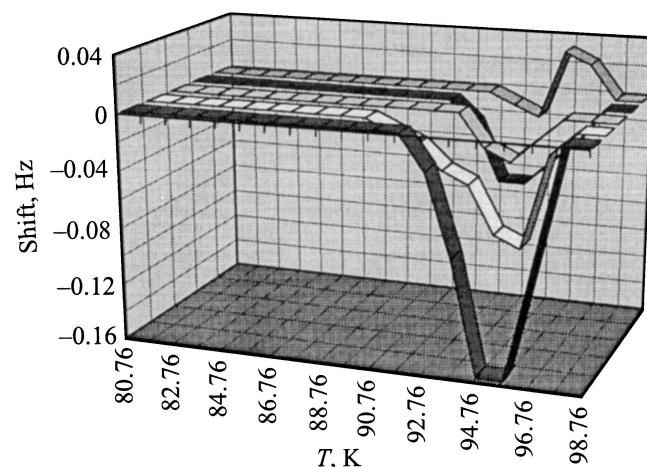


Рис. 2. Температурные зависимости частотного сдвига для тонкой мембраны $(C_{60}/C_{70}):Cu$ при термоциклировании. Отсчет циклов ведется слева направо и в глубину рисунка.

По данным масс-спектрометрического анализа средняя концентрация меди в мембране C_{60} не превышала $10^{-2}\%$. Установлено, что при изготовлении тонких мембран (толщина в центре не более 0.5 мм) соответственно изменяется размер отдельных кристаллитов и, как следствие, резко уменьшается их диамагнетизм. На рис. 2 представлены результаты эксперимента по измерению магнитной проницаемости образца с использованием методики разбаланса частот кварцевых генераторов, при этом сам разбаланс df (shift) линейно зависит от магнитной проницаемости. Существование резкой диамагнитной „ямы“ (существование диамагнитных свойств в определенном температурном интервале), по-видимому, связано с разрушением диамагнитного состояния в сильно неоднородных областях образца,

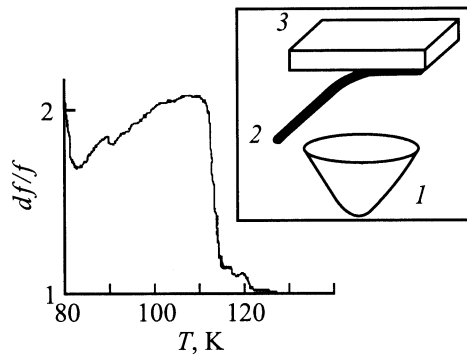


Рис. 3. Зависимость разбаланса частоты df/f от температуры. На вставке — схема эксперимента по прямому обнаружению эффекта „выталкивания“ магнитного поля из объема образца при 110 К: 1 — образец, 2 — ферромагнитная пленка, 3 — поверхность кварца.

по аналогии с эффектами, наблюдаемыми на ВТСП-структурах при различных условиях их получения. На данном этапе исследований проводится эксперимент по прямому обнаружению эффекта „выталкивания“ при 110 К [22] магнитного поля из объема образца с использованием модифицированной методики разбаланса частот кварцевых генераторов, при этом относительный разбаланс df/f (f — частота генератора) линейно зависит от массы кварца. При появлении силы, связанной с эффектом Мейснера в образце 1 (рис. 3), происходит касание ферромагнитной пленки 2 поверхностью кварца 3 и его частота увеличивается.

На втором этапе исследований установлено следующее.

1. Обнаружен эффект разделения фазового состава и модификации исходной смеси C_{60} – C_{70} при изготовлении мембран, а изготовленные образцы представляют собой либо поликристаллический фуллерен с переменным составом от C_{60} до C_{70} , либо высокооднородный C_{60} (или C_{70}).

2. Образцы C_{60} образуют с кислородом и медью комплексы, уменьшающие симметрию кристаллической решетки фуллеренов.

3. Зарегистрирован микроволновый скачок при 260 К для фуллерита C_{60} .

4. Экспериментально обнаружен диамагнитный эффект в диапазоне температур 100–150 К, который коррелирует с особенностями микроволновой проводимости, и обнаружен эффект Мейснера при 110 К.

5. Появление перехода в сверхпроводящее состояние может быть связано с кластеризацией атомов углерода (от графеновой плоскости → к молекуле фуллерена) при одновременном существовании медь-кислородной субструктуры.

6. Выявлены особенности микроволнового излучения в диапазоне температур 90–100 К.

III. Новые применения медьсодержащих фуллереновых мембран

Большое внимание В.Ф. Мастеров уделял практическому использованию результатов фуллереновых исследований [23–27]. Итогом такой деятельности стали: экраны для приборов нанoeлектроники, газовые сенсоры, $(\lambda/4)$ -излучающие диполи, а также случайные отражающие решетки на основе массивов Костаса из таких диполей.

IV. Модель сверхпроводимости в медь-кислородных структурах на основе неупорядоченных полупроводников

В.Ф. Мастеров активно работал над проблемой ВТСП в медьсодержащих фуллеренах. Одним из его предложений было обратить внимание на модель U -минус центров как альтернативной модели БКШ для объяснения высокотемпературной сверхпроводимости в таких структурах. Это направление исследований получило свое дальнейшее развитие на кафедре в настоящее время. Предпосылки такого подхода следующие. Установлено [28], что для поведения молекул C_{60} при комнатной температуре характерен ротационный беспорядок, приводящий к состоянию „пластического кристалла“. Сферический беспорядок иллюстрирует рассчитанное [28] неоднородное распределение плотности заряда для сферы C_{60} при комнатной температуре. Ниже температуры 261 К четыре молекулы кристаллической ячейки становятся ориентационно эквивалентными, и система испытывает фазовый переход I рода из ГЦК в кубическую структуру. Экспериментально такой переход наблюдался и в исследуемых фуллереновых образцах. Было также установлено, что и при температуре 90 К остается ориентационный беспорядок. Таким образом, считается, что молекулы C_{60} испытывают ориентационный беспорядок в широком низкотемпературном интервале 260–90 К. Также известно, что присоединение одного атома кислорода (формула $C_{60}O$) практически не изменяет молекулярную структуру C_{60} , при этом сохраняется ориентационный беспорядок при комнатной температуре и фазовый переход при 278 К. Остановимся на роли другого интеркалянта (меди) в проявлении ориентационного беспорядка. Известно [29], что присутствие примесного атома меди над графитовой плоскостью приводит к неоднородности в распределении эффективного заряда, т. е. появляются неэквивалентные зарядовые состояния в графитовой плоскости для соседних атомов. Данная ситуация может приводить к изменению зарядовой плотности на сфере C_{60} и тем самым к увеличению ориентационного беспорядка. Таким образом, существуют реальные предпосылки представления фуллерена C_{60} как ориентационного стекла. В таком случае можно сделать предположение, что применима и концепция

U -минус центров Андерсона. Кроме того, наблюдаемые достаточно высокие критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние согласуются с оценками температуры в рамках модели U -минус центров [30,31].

Заключение

Перечислим основные выводы фуллереновых исследований.

1. Создан новый класс неупорядоченных структур на основе твердых фуллереновых поликристаллических растворов и медьсодержащих фуллереновых растворов.

2. Доказано существование высокотемпературной сверхпроводимости (эффект Мейснера, электромагнитный и микроволновые эффекты) в исследуемых структурах.

3. Предложено использование модели сверхпроводимости на основе синхронизации U -минус центров для объяснения сверхпроводимости медь-кислородных фуллереновых структур.

Представленный обзор является результатом исследований, проводившихся под руководством В. Ф. Мастерова в соответствии с программами „Фуллерены и атомные кластеры“ (грант № 98063) и „Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России“ (грант № 991144).

Список литературы

- [1] В.Л. Аверьянов, Н.Е. Базиева, В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, С.Г. Ястребов. Письма ЖТФ, **19** (12), 77 (1993).
- [2] S.G. Yastrebov, M.N. Kotov, A.V. Prichodko, O.V. Smertin, V.E. Masterov. *Int. Conf. on Millimeter and Submillimeter Waves and Applications*, ed. by Mohammed N. Afsar [Proc. SRIE, **2250**, 322 (1994)].
- [3] N.E. Bazieva, S.G. Yastrebov, V.F. Masterov, A.V. Prichodko. *Mol. Mat.*, **4** (1–3), 143 (1994).
- [4] В.Ф. Мастеров, О.И. Коньков, А.В. Приходько, Е.И. Теруков, Б.П. Попов, С.Г. Ястребов. Письма ЖТФ, **20** (15), 17 (1994).
- [5] В.Ф. Мастеров, Л.З. Дапкус, А.В. Приходько. Письма ЖТФ, **21** (20), 34 (1995).
- [6] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Б.П. Попов. ФТТ, **37** (8), 2503 (1995).
- [7] V.F. Masterov, A.V. Prichodko, O.I. Konkov, E.I. Terukov. *Abstracts Int. Workshop IWFAC-95* (St. Petersburg, Russia 1995) p. 136.
- [8] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков. Письма ЖТФ, **21** (1), 66 (1995).
- [9] V.F. Masterov, A.V. Prichodko, O.I. Konkov, E.I. Terukov. *Mol. Mat.*, **8**, 41 (1996).
- [10] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, К. Лидерс, М. Краус. ФТТ, **38** (6), 1709 (1996).
- [11] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков. ФТТ, **38** (6), 1687 (1996).

- [12] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, Л.З. Дапкус. ФТТ, **38** (5), 1401 (1996); V.F. Masterov, A.V. Prichodko, O.I. Konkov. *E-MRS Spring Meeting* (1998), Symposium K, p. 12.
- [13] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Н.И. Немчук, А.А. Шапканов, О.И. Коньков. ФТТ, **39** (9), 1703 (1997).
- [14] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков. ФТТ, **39** (5), 816 (1997).
- [15] V.F. Masterov, A.V. Prichodko, O.I. Konkov. *Fullerene Sci. Technol.*, **6** (3), 481 (1998); В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков. *Тез. докл. Всероссийского симпозиума с участием ученых из стран СНГ* (СПб., 1998) с. 81.
- [16] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, В.Ю. Давыдов. Патент на изобретение РФ от 11.06.97, № 2135648 [Бюл. Изобрет., № 24 (1999)].
- [17] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Т.Р. Степанова, В.Ю. Давыдов, О.И. Коньков. ФТТ, **40** (3), 580 (1998); В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Т.Р. Степанова, В.Ю. Давыдов, О.И. Коньков. *Тр. 2-го Росс. симп. „Процессы тепло-массопереноса и рост монокристаллов и тонкопленочных структур“* (Обнинск, 1998) с. 271; V.F. Masterov, A.V. Prichodko, O.I. Konkov. *E-MRS Spring Meeting* (1998), Symposium K, p. 5.
- [18] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, В.Ю. Давыдов. ФТТ, **40** (3), 577 (1998); В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, В.Ю. Давыдов. *Фундаментальные исследования в технических университетах. Матер. науч.-техн. конф.* (СПб., 1997) с. 243.
- [19] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Т.Р. Степанова, А.А. Шапканов, О.И. Коньков. ФТТ, **41** (4), 748 (1999).
- [20] А.В. Приходько, О.И. Коньков. Письма ЖТФ, **25** (20), 44 (1999).
- [21] V.F. Masterov, A.V. Prichodko, V.V. Romanov, K.F. Stelmakh, O.I. Konkov. *Book of abstracts IWFAC99* (1999) p. 204; В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков. *Научно-технические ведомости СПбГТУ*, № 3, 18 (2000).
- [22] А.В. Приходько, О.И. Коньков. ФТП, **35** (6), 687 (2001).
- [23] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков. *Тез. докл. Всеросс. науч.-техн. конф. „Микро- и нанoeлектроника — 98“* (1998) т. 2, с. 15.
- [24] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, М.В. Шахрай, А.А. Шапканов. Письма ЖТФ **25** (8), 71 (1999).
- [25] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков. *Научно-технические ведомости СПбГТУ*, № 2, 38 (2000); В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков. *Тез. докл. II Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., 2000) с. 140.
- [26] О.И. Коньков, А.В. Приходько. Письма ЖТФ, **26** (6), 27 (2000).
- [27] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, И.Н. Капитонов. *Сб. тр. Межд. симп. „Углеродосодержащие формации в геологической истории — CFGH98“* (Петрозаводск, 1998) ч. 3, с. 118.
- [28] J.E. Fischer, P.A. Heiney. *J. Phys. Chem. Sol.*, **12**, 1 (1993).
- [29] В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская. ФТП, **41** (5), 868 (1999).
- [30] Б.П. Попов, К.Д. Цендин. Письма ЖТФ, **24** (7), 45 (1998).
- [31] K.D. Tsendin, V.P. Popov. *Supercond. Sci. Technol.*, **12**, 255 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

**V. F. Masterov's school and fullerenes
researches on Experimental Physics
Department of St. Petersburg State
Polytechnical University**

A.V. Prichodko, O.I. Kon'kov

St. Petersburg State Polytechnical University,
Experimental Physics Department,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The review is submitted on experimental research of fullerenes of Experimental Physics Department of St. Petersburg State Polytechnical University which were supervised by Prof. V.F. Masterov. The basic attention is given to results obtained in copper-fullerene structures, i.e. to the effect of weak superconductivity.