

CONDUCTIVITY OF C₆₀ FULLERENE CRYSTALS UNDER DYNAMIC COMPRESSION

Yu. A. Osip'yan¹, V. E. Fortov, K. L. Kagan, V. V. Kveder¹, V. I. Kulakov¹, D.V. Shakhrai, R.K.Nikolaev¹, V. I. Postnov*, and N. S. Sidorov¹

¹Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences. Chernogolovka. Moscow region. 142432 Russia

- Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences. Chernogolovka. Moscow region. 142432 Russia

Introduction

In the crystalline state, C₆₀ fullerene is a semiconductor with an energy gap E_g of about 2.1 eV and with rather narrow valence and conduction bands (about 0.5 eV each). The excitonic optical absorption edge corresponds to an energy of about 1.7 eV (i.e., the binding energy of singlet excitons is about 0.4 eV) [1]. The C₆₀ molecules are mainly bound by the Van der Waals forces, and the compressibility of C₆₀ crystals under hydrostatic pressure is very high. Under a pressure of 50 kbar, the relative variation of the crystal volume $\Delta V/V_0$ reaches 20%, and at 200 kbar it exceeds 30% [2]. An analysis of numerous data on the changes of the optical absorption spectra of C₆₀ crystals under hydrostatic pressure (see, e.g., [3]) shows that the energy gap decreases rapidly with increasing pressure. The estimates of the pressure corresponding to the transition to the metal state show a considerable scatter 200-700 kbar. The wide scatter of experimental data can be caused by several factors. First, high pressures may lead to the polymerization of C₆₀ molecules (the formation of covalent bonds between the molecule) [4]. Second, most hydrostatic experiments use a pressure-transmitting medium. Because of the large diameter of C₆₀ molecules and their almost spherical shape, the C₆₀ crystal structure is characterized by the presence of large intermolecular voids, which can be easily filled with the molecules of the pressure-transmitting medium. The latter process can strongly affect the electron band structure of the samples.

These problems can be avoided in the experiments with a shock action. Special dynamic experiments allow one to obtain fairly smooth, quasi-isentropic loading conditions with the minimal heating of the medium. Earlier [5], a method was proposed for recording the phase transformations under such a compression by measuring the resistivity R of thin samples. In these measurements, the characteristic

time of the pressure increase to the maximal value was $\sim 1 \mu\text{s}$.

Results and discussions

Using the dynamic compression method described above, we studied the conductance of crystalline samples of a C₆₀ fullerene with a density of 1.67 g/cm³ under pressure up to 200 kbar. Solid samples of C₆₀ were fabricated by the method developed at the Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences.

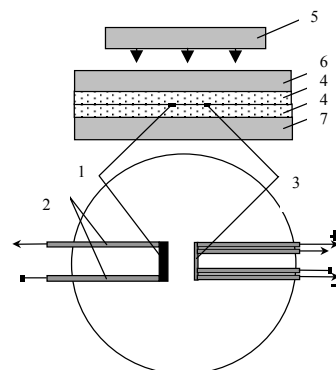


Fig. 1. Scheme of experiment

The dynamic experiment is schematically represented in Fig. 1. The fullerite sample 1 had the form of a rectangular plate with the dimensions 8 x 3 x 1.5 mm. Copper foil leads 2 were attached to the sample. The sample and the manganin pressure sensor 3 were separated from the quartz surfaces by a teflon film 0.1 mm thick. The quartz plates 4 were 5 mm thick. The assembly was loaded by an aluminum impactor 5 through a 6-mm-thick copper screen 6, the impactor being accelerated to a velocity of 2 km/s by a special explosion device. The rear copper screen 7 was necessary for the generation of a reflected shock wave and a pressure increase to 200 kbar. The experiments were carried out at the room initial temperature T=293 K and also by cooling the measuring cell to the liquid nitrogen temperature T=77 K. The resistivity was measured against the background of the resistances R_{sh}=10-10000 Ohm, shunting the sample, as in [6].

*Fax: (095) 7857029 E-mail: postnov@icp.ac.ru

The oscillogram of one of the experiments (without cooling the assembly) is presented in Fig. 2. In the first pressure wave with the amplitude up to 100 kbar, the conductance of the sample $1/R$ increases from its initial value about 10^{-7} Ohm to a value of about 10^{-2} Ohm. With the arrival of the reflected wave whose maximal amplitude is 200 kbar, the conductance of the sample sharply, within approximately 100 ns, increases to 0.35 Ohm^{-1} . When the load is removed, the conductance drops to its initial value. The pressure dependence of conductance observed for a C_{60} sample cooled to 77 K is qualitatively the same, with the only difference that the value of $1/R$ in the second pressure wave is much smaller about $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1}$. It was found that, when the initial temperature of a C_{60} sample was 293 K, its conductivity σ under pressure up to 200 kbar reached $5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. For a sample cooled to 77 K before loading, the conductivity σ observed under a similar dynamic compression was almost two orders of magnitude less: $0.07 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. This kind of temperature dependence of the conductivity is characteristic of semiconductors. Note that, in the first case, σ increases with pressure by seven, to eight orders of magnitude with respect to the initial conductivity equal to $10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. One should also note (the reversible character of the conductivity variation (see Fig. 2), which testifies that the samples regain their properties after the dynamic load is

removed. This assumption was tested in special experiments in which C_{60} samples placed in fiat metal storage ampoules were subjected to shock-wave action. The geometry of the devices was identical to the geometry of the measuring cell shown in Fig. 1. The X-ray phase analysis showed that the stored samples had a single-phase C_{60} structure with a somewhat smaller lattice constant $a=14.145 \pm 0.004 \text{ \AA}$.

Conclusions

The results of our study testify to a sharp decrease in the band gap of C_{60} crystals under pressure. However, the experimental temperature dependence of conductivity under pressure indicates that the band gap does not decrease down to zero, and the samples compressed to 200 kbar remain semiconducting. This fact qualitatively agrees with the data on the effect of static pressure on crystalline C_{60} [2]. However, quantitatively, the value of σ observed in our experiments in the dynamic compression conditions is two orders of magnitude greater than the conductivity observed at room temperature under a static pressure of 200 kbar. The difference between our and static experiments is presumably caused by the dynamic heating of the samples in our experiments: in the case of the isentropic compression to 200 kbar, the temperature range of this heating is 100-200°C. It is also possible that the quantitative difference is partially caused by such processes as the polymerization of the C_{60} molecules and the diffusion of impurities into the sample, which occur in the static experiments.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 03-02-16322).

References

1. A. N- Izotov, V. V.Kveder, Yu. A. Osip'yan, et al., Zh. Eksp. Teor. Fiz. 114, 2211 (1998) [JETP 87, 1205 (1998)].
2. B. Sundqvist, Adv. Phys. 48, 1 (1999).
3. K.P.Meletov, V.K.Dolganov, O.V.Zharikov, et al., J.Phys. 2, 2097 (1992)
4. I. O. Bashkin, V. I. Rashchupkin, A. F. Gurov, et al, J. Phys.: Condens. Matter 6, 7491 (1994).
5. V. I. Postnov, S. S. Nabatov, A. A. Shcherban', and V. V. Yakushev, Zh. Tekh. Fiz. 57, 1181 (1987) [Sov. Phys. Tech. Phys. 32, 694 (1987)].
6. V. E. Fortov, A. S. Kotosonov, V. I. Postnov, et al, Dokl. Akad. Nauk 357, 761 (1997) [Phys. Dokl. 42, 673 (1997)].

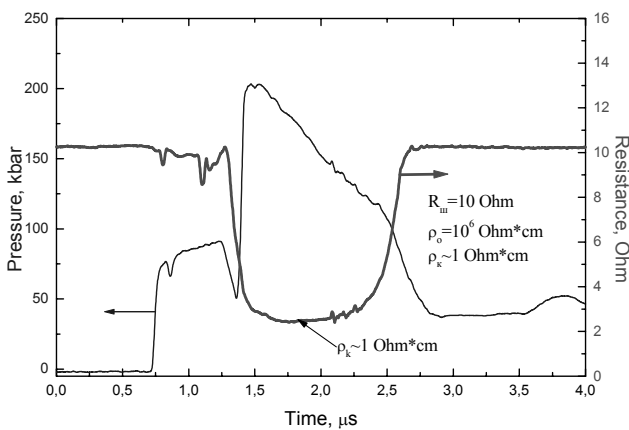


Fig.2. Time dependencies the pressure and the resistivity of a C_{60}

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Ю.А. Осипьян¹, К.Л. Каган, В.И. Кулаков¹, Д.В. Шахрай
Р.К. Николаев¹, В.И. Постнов*, Н.С. Сидоров¹, В.В. Кведер¹, В.Е. Фортов

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

¹Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка
Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Введение

Фуллерен C₆₀ в кристаллическом состоянии является полупроводником с шириной запрещенной зоны E_g порядка 2.1 эВ и довольно узкими (порядка 0.5 эВ) ширинами валентной зоны и зоны проводимости. Край оптического экситонного поглощения соответствует энергии порядка 1.7 эВ (т.е. энергия связи синглетных экситонов порядка 0.4 эВ) [1]. Молекулы C₆₀ связаны, в основном, Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием и сжимаемость кристаллов C₆₀ при гидростатическом давлении очень велика. При давлении 50 кбар изменение объема кристалла $\Delta V/V_0$ составляет 20%, а при 200 кбар превышает 30% [2]. Ширина запрещенной зоны при этом должна соответственно падать и при некотором давлении кристалл может перейти в металлическое состояние. Анализ многочисленных данных по изменению спектров оптического поглощения кристаллов C₆₀ при приложении гидростатического давления (см. например [3]) показывает, что ширина запрещенной зоны действительно быстро падает с увеличением давления. При этом оценки давления перехода в металлическое состояние характеризуются значительным разбросом (200-700 кбар). Существуют несколько объективных причин для большого разброса данных. Во-первых, при больших давлениях возможна полимеризация молекул C₆₀ (образование ковалентных связей между молекулами) [4]. Во-вторых, в большинстве гидростатических экспериментов используется среда, передающая давление. В силу большого диаметра молекул C₆₀ полости между ними могут легко заполняться молекулами среды передающей давление, что естественно может сильно влиять на электронную зонную структуру образцов. Указанных выше двух трудностей можно избежать в экспериментах с ударно-волновым воздействием. Проведение специальных динамических экспериментов позволяет получить достаточно плавный, квазиизэнтропический, режим нагружения, когда разогрев среды минимален. Ранее в работе [5] был

представлен метод регистрации фазовых превращений при подобном сжатии посредством измерения электросопротивления R тонких образцов. При этом характерное время увеличения давления до максимальной величины составляло ~1 мкс.

Результаты и обсуждение

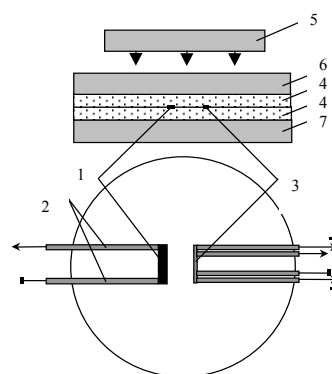


Рис.1. Схема эксперимента

Для изготовления монокристаллических образцов C₆₀ с плотностью 1,67 г/см³ использовали метод, разработанный в Институте физики твердого тела РАН. Схема эксперимента показана на Рис.1. К образцу 1 в виде пластинки 8 x 3 x 1,5 мм присоединялись контакты 2. Образец и манганиновый датчик давления находились в одной плоскости. Толщина кварцевых пластин 4 составляла 5 мм. Сборка нагружалась алюминиевым ударником 5, разогнанным с помощью взрывного устройства до скорости 2 км/с, через медный экран 6. Тыльный медный экран 7 был необходим для генерации отраженной ударной волны и повышения давления до 200 кбар. Эксперименты проводили как при начальной комнатной температуре, так и при охлаждении измерительной ячейки до температуры жидкого азота. Электросопротивление измеряли аналогично [6] на фоне шунтирующих образец сопротивлений R_{sh}=10 Ом-10 кОм. Осциллограмма одного из экспериментов (без

* Факс: (095) 7857029 E-mail: postnov@icp.ac.ru

охлаждения сборки) приведена на рис.2. В первой волне сжатия до давления 100 кбар электропроводность образца $1/R$ увеличивается от начальной величины порядка 10^{-7} Ом^{-1} до величины порядка 10^{-2} Ом^{-1} . С приходом отраженной волны с максимальной амплитудой 200 кбар проводимость образца резко, за время порядка 100 нс, увеличивается до 0.35 Ом^{-1} . При снятии нагрузки электропроводность падает к исходному значению. Характер зависимости от давления электропроводности, охлажденного до 80К образца C_{60} , качественно является таким же, с той разницей, что величина $1/R$ во второй волне сжатия существенно меньше, порядка $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}$.

Оказалось, что при стартовой температуре 300К, σ образцов C_{60} при сжатии до 200 кбар достигает $5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а удельная проводимость σ образца, охлажденного перед нагружением до 80К, в аналогичных условиях динамического сжатия почти на два порядка меньше и составляет величину $0.07 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как видно, в первом случае σ возрастает с давлением на 7-8 порядков относительно исходной проводимости равной $10^{-6} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следует обратить внимание на обратимое изменение электропроводности образцов (см. рис.2), что свидетельствует о сохранении физических свойств образцов после снятия динамической нагрузки. Это предположение было нами проверено в экспериментах, когда образцы C_{60} ,

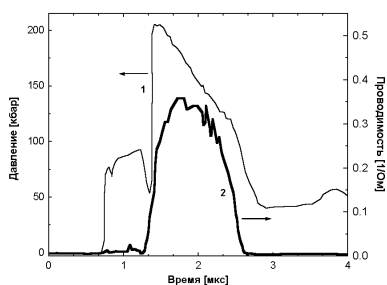


Рис.2. Зависимость давления (кривая 1) и электропроводности (кривая 2) от времени при динамическом сжатии.

размещенные в плоских металлических ампулах сохранения, подвергались ударно-волновому воздействию. Геометрия таких устройств была идентична геометрии измерительной ячейки, приведенной на рис.1. Действительно, рентгенофазные исследования показали, что сохраненные образцы представляют собой

однофазный C_{60} с несколько уменьшенным параметром решетки: $a=14,145 \pm 0,004 \text{ \AA}$

Выводы

Полученные результаты позволяют говорить о резком уменьшении запрещенной зоны кристаллов C_{60} при приложении давления. Однако, наблюдающаяся зависимость электропроводности под нагрузкой от температуры свидетельствует о том, что ширина запрещенной зоны уменьшается не до нуля и образец при 200кбар остается полупроводниковым. Это качественно согласуется с данными по воздействию статического давления на кристаллический C_{60} , приведенными в обзоре [2]. Однако, количественно значение σ , зафиксированное нами в условиях динамического сжатия, на два порядка превышает электропроводность, полученную при 300К под действием статического давления 200 кбар. Количественное различие наших и статических экспериментов, возможно, является следствием некоторого динамического разогрева образцов в наших экспериментах. Однако, вполне вероятно, что частично это количественное различие обусловлено также процессами полимеризации молекул C_{60} и диффузии примесей в образец, происходящими при статических экспериментах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 03-02-16322.

Литература

1. А.Н.Изотов, В.В.Кведер, Ю.А.Осипьян, Э.А.Штейнман, Р.К.Николаев, Н.С.Сидоров, ЖЭТФ, **114**(6), 2211 (1998)
2. В. Sundqvist, *Advances in Physics*, **48**, 1 (1999).
3. К.Р.Meletov, V.K.Dolganov, O.V.Zharikov, I.N.Kremenskaya, Yu.A.Ossipyanyan, *J.Phys.Paris*, **2**, 2097 (1992)
4. I.O.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov et al, *J.Phys.Condens.Matter*, **6**, 7491 (1994)
5. В.И. Постнов, С.С. Набатов, А.А. Щербань, В.В. Якушев, ЖТФ **57**, 1181 (1987).
6. В.Е. Фортов, А.С. Котосонов, В.И. Постнов, А.В. Уткин, В.В. Якушев, ДАН РАН **357**, 761 (1997).