

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ C_{60} , ЛЕГИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ

А. В. Баженов, С. И. Бредихин, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян,
Р. К. Николаев, Т. Н. Фурсова, А. И. Шальнин*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 13 мая 1999 г.

Обнаружена и изучена электродиффузия катионов лития в монокристаллах C_{60} . Предложен новый метод легирования кристаллов фуллеренов, основанный на инъекции ионов через гетеропереход «суперионный кристалл — монокристалл C_{60} ». Обнаружено, что легирование монокристаллов C_{60} литием приводит к возникновению сигнала ЭПР, исследована эволюция сигнала ЭПР во времени. Показано, что электронная проводимость, возникающая в кристаллах $Li_x C_{60}$, носит неметаллический характер. Исследования ИК-спектров отражения показали, что отражение, обусловленное квазисвободными электронами, постепенно уменьшается со временем, что хорошо коррелирует с эволюцией сигнала ЭПР и СВЧ-проводимости. Установлено, что введение Li в кристалл приводит к существенному возрастанию силы осциллятора колебательной моды $T_{1u}(4)$ и ее сдвигу в область низких энергий ($1429 \text{ см}^{-1} \rightarrow 1413 \text{ см}^{-1}$), что указывает на наличие одного электрона на молекуле C_{60} и может свидетельствовать о возникновении фазы $Li C_{60}$ в легированном кристалле C_{60} .

PACS: 61.46.+w, 76.30.-v, 78.30.-j

1. ВВЕДЕНИЕ

Почти сферическая форма молекулы C_{60} и слабое межмолекулярное взаимодействие позволяют классифицировать кристаллы C_{60} как типичные молекулярные кристаллы, в то же время по своим электронным свойствам кристаллы C_{60} могут быть отнесены к полупроводникам. Действительно, измерения электропроводности [1–3], оптических спектров поглощения (см., например, [4, 5]) и фотопроводимости [6] показывают, что кристаллический C_{60} представляет собой полупроводник с довольно узкими (около 0.5 эВ) зонами разрешенных энергий и шириной запрещенной зоны порядка 2.2 эВ. Валентная зона кристалла сформирована из полностью заполненных электронами A_g орбиталей молекул C_{60} , тогда как зона проводимости сформирована из трех, почти вырожденных по энергии, незаполненных орбиталей T_{1g} , T_{2g} и G_g молекул C_{60} .

Согласно простой одноэлектронной модели кристаллический C_{60} при достаточно сильном легировании его донорами (например, атомами щелочных металлов) должен проявлять металлические свойства. Однако малая ширина зон разрешенных энергий, большая роль кулоновских корреляций и возможность сильных ян-теллеровских эффектов, связанных с искажением формы молекул, могут привести к тому, что модель

*E-mail: kveder@issp.ac.ru

«жестких» одноэлектронных зон в этих системах далеко не всегда правомерна. В 1991 году были впервые получены пленки фуллерена C_{60} , легированного щелочными металлами, $A_x C_{60}$, где $A = Li, K, Na, Rb, Cs$ [7]. В дальнейшем было показано, что в системах $A_x C_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$) с $x = 1, 3, 4, 6$ происходит переход электрона с атома щелочного металла на молекулу C_{60} . Это соответствует заполнению трехкратно вырожденной нижней пустой орбитали C_{60} , ответственной за формирование зоны проводимости. Было обнаружено (см., например, [8–11]), что в случае наполовину заполненной зоны проводимости, достигаемом при $x = 3$, система является металлом и при низкой температуре становится сверхпроводником. Однако уже при $x = 4$, вероятно, в силу ян-теллеровского искажения молекул [12] на уровне Ферми возникает щель, и $A_x C_{60}$ демонстрируют диэлектрическое поведение. Следует также отметить, что в зависимости от условий синтеза соединений $A_x C_{60}$ наблюдались различные стабильные и метастабильные фазы [13]. Так, при $x = 1$ для $A = K, Rb, Cs$ наблюдались фазы мономеров, димеров, полимеров, отчетливо различающиеся с помощью ИК-спектроскопии. В соответствии со сказанным выше свойства даже наиболее изученных систем $A_x C_{60}$ ($A = K, Rb, Cs$) с $x = 1, 3, 4$ в настоящее время далеки от полной ясности.

Очевидно, что для понимания процессов, происходящих в системах $A_x C_{60}$, представляется необходимым исследовать поведение монокристаллов C_{60} при малых степенях легирования их щелочными металлами. Однако при использовании обычной диффузии получить такие образцы очень сложно из-за распада системы на стабильные фазы с целым x . Не меньший интерес представляет синтез и изучение систем $A_x C_{60}$, где A соответствует не только K, Cs и Rb , но и широкому набору других металлов. Такие системы в настоящее время остаются практически не изученными в связи со сложностью приготовления образцов.

В настоящей работе мы предлагаем нетрадиционный подход к легированию кристаллов C_{60} ионами металлов путем инъекции ионов из гетероперехода «суперионный кристалл — монокристалл C_{60} » методом электродиффузии. В суперионных проводниках величина ионной проводимости обычно на 5–6 порядков превышает величину их электронной проводимости и можно ожидать, что протекание электрического тока через гетеропереход будет сопровождаться инъекцией мобильных ионов в кристалл фуллерена. Известно, что при $T > 260$ К кристаллы C_{60} имеют гранецентрированную кубическую (FCC) структуру с параметром решетки 1.4 нм. Такая структура характеризуется наличием октаэдрических пустот, образующих трехмерные сетки каналов, расположенных вдоль кристаллографических осей [111]. Это должно приводить к высоким коэффициентам диффузии для большинства атомов металлов и позволить легко легировать монокристаллы фуллерена при пропускании через них ионного тока.

В присутствии электрического поля $E(r)$ уравнения диффузии выглядят следующим образом:

$$J = ND(eE + \nabla\mu)/kT, \quad (1)$$

$$dN(r)/dt = -\text{div } J, \quad (2)$$

где $N(r)$ — концентрация ионов в точке с координатой r , D — их коэффициент диффузии, $J(r)$ — поток, T — температура и $\mu(r)$ — химический потенциал ионов в данной точке. При малых концентрациях N , когда взаимодействием ионов друг с другом можно пренебречь, $\mu = kT \ln N$ и уравнение (1) сводится к

$$J = NeDE/kT - D\nabla N. \quad (3)$$

Если $eEN \gg kT\nabla N$, то электрическое поле приводит к значительному ускорению диффузии ионов в образце и позволяет осуществить практически однородное легирование образца большого объема даже при малых коэффициентах диффузии. При больших N зависимость $\mu(N)$ немонотонна, что при обычной диффузии приводит к расслоению образца на фазы с определенным составом и делает невозможным создание однородных образцов. В этом случае наличие большого электрического поля должно позволить существенно подавить (хотя и не устранить) расслоение системы на фазы.

Для первых экспериментов мы выбрали ионы Li, поскольку из всех щелочных металлов система Li_2C_{60} является наименее изученной. Целью работы является исследование вольт-амперных характеристик гетеропереходов «кристалл C_{60} - Li_7SiPO_8 », исследование возможности легирования кристаллов C_{60} ионами металлов методом электродиффузии и изучение электронных свойств легированных кристаллов C_{60} .

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Монокристаллы C_{60} были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) в градиенте температуры в вакуумированной ампуле при температурах от 600 до 640°C. Исходный материал C_{60} после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.98%. Для измерений отбирались монокристаллы в виде тонких плоскопараллельных пластинок с естественной огранкой. Плоскости огранки соответствовали плоскостям типа (111). Толщина образцов была от 0.7 до 2 мм, остальные два размера обычно были 2–4 мм.

Для инъекции ионов Li в образец к противоположным плоскопараллельным граням (111) монокристалла C_{60} механически прижимались электроды. В качестве катода использовался графит, а в качестве анода — двухслойные электроды $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3|\text{Li}_7\text{SiPO}_8$, обладающие высокой ионной проводимостью по катионам лития и блокирующие электронную компоненту тока. В соответствии с вышесказанным использование ячеек типа



позволяло инжектировать катионы лития в монокристаллы C_{60} и осуществлять контролируемое легирование исследуемых образцов. В процессе легирования ячейка (4) располагалась на кварцевой подложке в вакуумном термостате. К ячейке прикладывалось напряжение и исследовались как вольт-амперные характеристики, так и зависимости тока от времени при различных температурах. Температуру подложки с ячейкой можно было регулировать в диапазоне от -150 до 500°C. Большинство экспериментов было выполнено при напряжении на ячейке от 10 до 200 В при температурах 400–520 К. Характерный ток, протекающий через ячейку, был порядка 2–20 мкА. После проведения электродиффузии (время процесса варьировалось от одного до 100 ч) образец быстро перегружался в кварцевую ампулу и хранился при температуре жидкого азота до последующих измерений.

Для визуализации процесса диффузии использовался микроскоп МБС-4, снабженный кремниевой CCD-камерой. В процессе диффузии образец освещался снизу монохроматическим светом при помощи монохроматора и галогенной лампы. Изображение образца в проходящем свете, полученное при помощи CCD-камеры, в реальном

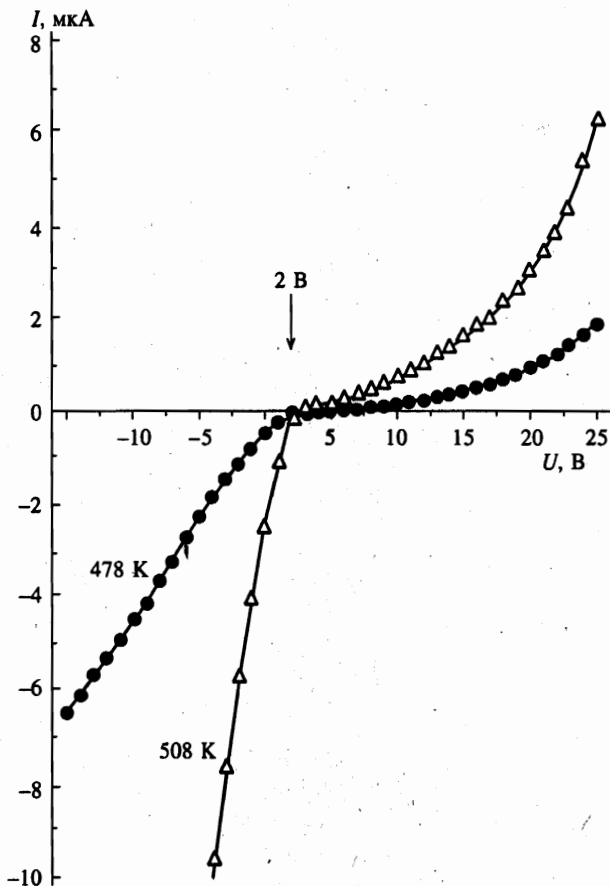


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики ячейки (4) при $T = 478$ и 508 К. Положительная полярность напряжения соответствует инжекции ионов Li^+ в кристалл C_{60}

времени поступало в компьютер и отдельные кадры через заданный интервал времени (обычно 20–60 с) записывались на диск компьютера для последующей обработки. Одновременно этот же компьютер осуществлял регулирование температуры образца и измерял зависимость тока через ячейку от времени.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Электродиффузия лития и спектры поглощения в ближнем ИК-диапазоне

К ячейке (4) прикладывалось внешнее электрическое поле с положительной полярностью на Li -проводящем электроде, вследствие чего катионы лития инжектировались внутрь монокристалла C_{60} через гетеропереход $\text{Li}_{0.2}\text{WO}_3|\text{Li}_7\text{SiPO}_8|$ кристалл C_{60} , а электроны через гетеропереход $\text{C}_{60}|\text{графит}$. Исследования температурных зависимостей вольт-амперных характеристик ячейки показали, что на начальной стадии легирования монокристалла C_{60} электродиффузия катионов лития является активационным процес-

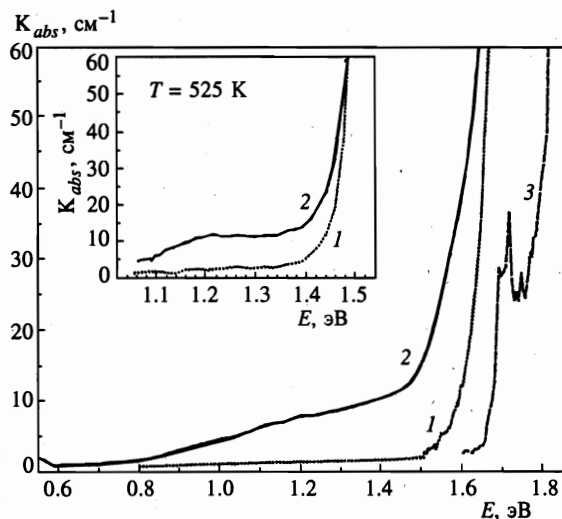


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла C_{60} при $T = 290$ К до (кривая 1) и после (кривая 2) электродиффузии Li. Кривая 3 — спектр поглощения нелегированного кристалла при $T = 10$ К. На вставке показаны спектры поглощения, измеренные *in-situ* во время диффузии Li при $T = 525$ К. Спектр 1 — сразу после приложения напряжения к ячейке, 2 — через 2 ч пропускания тока

сом с энергией активации $\Delta E \approx 0.93-0.96$ эВ. Эта энергия, по-видимому, может быть связана с активационной энергией диффузии катионов лития в монокристаллах C_{60} . Насыщение кристаллов C_{60} литием сопровождается увеличением химического потенциала Li (μ_{Li}) в кристалле фуллерена и возникновением на ячейке в режиме разомкнутых контактов потенциала порядка 2В ($\mu_{Li} = 2$ эВ). Это означает, что концентрация лития в образце, полученная в результате электродиффузии, существенно выше равновесной, которая может быть получена при обычной диффузии. На рисунке 1 показаны типичные вольт-амперные характеристики ячейки (4) при $T = 478$ и 508 К после насыщения монокристаллов C_{60} литием. Видно, что вольт-амперные характеристики имеют вид, типичный для процесса зарядки химического источника тока (батареи). Равенство нулю напряжения на ячейке (закорачивание контактов) сопровождается разрядом полученного химического источника тока и выходом части лития на поверхность.

На рисунке 2 показаны спектры поглощения кристалла C_{60} до (кривая 1) и после (кривая 2) электродиффузии в них ионов Li. Спектры измерены при $T = 290$ К. Сильное поглощение, начинающееся в исходном кристалле при энергии порядка 1.6 эВ, соответствует краю экситонного поглощения кристалла. Видно, что после введения в образец лития появляется дополнительная широкая полоса поглощения в области энергий от 0.9 до 1.5 эВ. Эта полоса очень похожа на спектры «фотоиндуцированного поглощения», т. е. дополнительного оптического поглощения, стимулированного лазерным фотовозбуждением, наблюдавшегося в кристаллах C_{60} [14, 15]. По аналогии с результатами работ [14, 15] мы полагаем, что наблюдаемая нами полоса поглощения соответствует возбуждению электронов из T_{1g} -, T_{2g} - и G_g -орбиталей C_{60} , формирующих зону проводимости, в вышележащую энергетическую зону, формируемую T_{1u} -орбиталями молекул C_{60} . Если это так, то мы должны предположить, что электродиффузия катио-

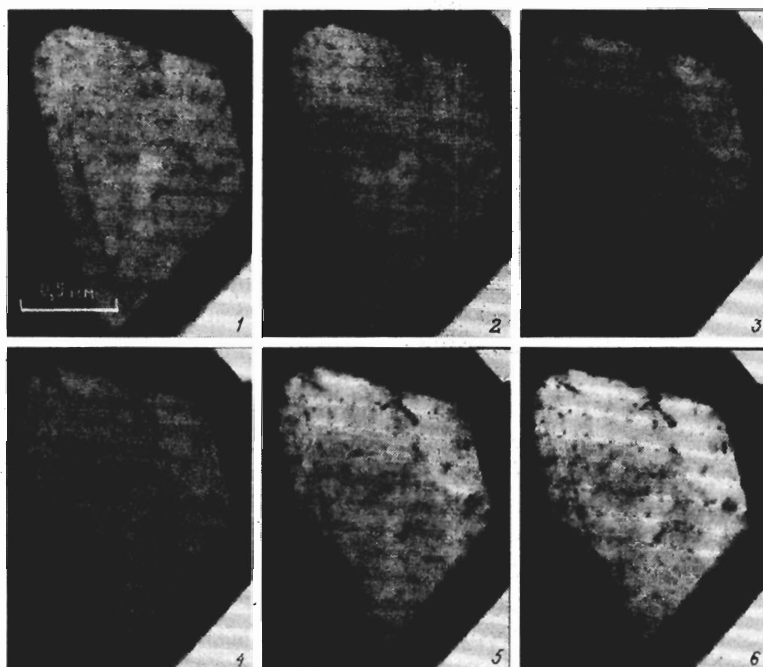


Рис. 3. Фотографии монокристалла C_{60} , полученные *in-situ* при $T = 525$ К в проходящем свете с энергией фотонов 1.4 эВ (885 нм). Суперионный контакт — слева от образца. Фото 1 — до пропускания тока, фото 2 и 3 через 10 и 30 мин после пропускания тока порядка 15 мкА в прямом направлении. Фото 4 получено через 40 мин после переключения полярности тока на противоположную. Фото 5 — через 60 мин дополнительного тока прямой полярности, фото 6 — после 60 мин после выключения тока

нов Li^+ и электронов в монокристаллы C_{60} приводит к появлению электронов в зоне проводимости.

Появление дополнительного поглощения позволяет визуализировать процесс диффузии ионов Li непосредственно в ходе эксперимента. На рисунке 3 показаны фотографии монокристалла C_{60} , полученные при $T = 525$ К в проходящем свете с энергией фотонов 1.4 эВ (885 нм). Фото 1 соответствует моменту включения тока через ячейку, а фото 3 получено через 30 мин после пропускания тока 10 мкА в прямом направлении. Суперионный контакт прижат к левой грани образца. Видно, как от левого контакта в глубь кристалла распространяется темное «облако». Полагая, что коэффициент поглощения на длине волны 885 нм пропорционален концентрации N катионов Li^+ (точнее, концентрации анионов C_{60}^- или электронов в зоне проводимости), можно непосредственно наблюдать за динамикой диффузии. Быстро распространяющееся темное «облако» не имеет резких границ и, очевидно, соответствует составу $Li_x C_{60}$, где $x \ll 1$, причем x плавно изменяется в пространстве образца. В непосредственной близости от инжектирующего Li электрода наблюдается рост черной области с более резкими очертаниями, который, по-видимому, соответствует составу $x = 1$. Фото 4 на

рис. 3 показывает эволюцию концентрации Li после переключения полярности тока на противоположную. Видно, что темное «облако» исчезает за счет выхода лития из образца. На рисунке 4 представлены количественные характеристики этого эксперимента. Рисунок 4а демонстрирует зависимость от времени величины тока до и после изменения его полярности, рис. 4б — протекший через образец заряд, который примерно соответствует числу инжектированных в образец ионов Li. Рисунок 4в показывает коэффициент поглощения света с длиной волны 885 нм (1.4 эВ) в двух разных точках образца. Точка, которой соответствует кривая 2, находится на 0.65 мм дальше от Li-контакта, чем точка, которой соответствует кривая 1. Как видно из рис. 4, имеется хорошая корреляция между протекшим через образец зарядом и изменением коэффициента поглощения образца. Рисунок 5 представляет профили коэффициента поглощения, пропорциональные концентрации Li, в зависимости от расстояния x до литиевого электрода при прямом направлении тока (кривые 1, 2) и при последующем изменении полярности тока (кривые 3, 4).

Обратимость процесса инжекции лития внутрь исследуемых образцов свидетельствует о том, что часть катионов лития подвижна в монокристаллах C_{60} , и кристаллы фуллерита проявляют суперионные свойства. Кроме того, обратимость процесса диффузии при изменении полярности тока свидетельствует о доминирующем вкладе электрического поля в процесс диффузии Li в кристалле C_{60} и, как следствие, о работоспособности нового метода контролируемого легирования кристаллов C_{60} различными ионами.

При более длительном пропускании прямого тока через ячейку концентрация лития в «облаке» достигает некоторого предельного значения, зависящего от температуры и приложенного напряжения, после чего дальнейшая эволюция происходит за счет расширения области «черной» фазы, соответствующей, вероятно, соединению LiC_{60} ($x = 1$). Тот факт, что концентрация лития в образце за счет электроинжекции намного превышает равновесную, подтверждается наблюдающимся ростом отдельных кластеров фазы LiC_{60} в объеме образца (см. фото 5 на рис. 3). Выключение тока при заданной температуре приводит к заметному убыванию концентрации лития в «облаке» с одновременным выпадением кластеров «фазы» (см. фото 6 на рис. 3). Кинетика этого процесса сильно зависит от температуры, степени пересыщения и подробно нами не исследовалась. Можно лишь сказать, что достаточно быстрое (в течение нескольких минут) охлаждение образца до комнатной температуры позволяет сохранить сильно неравновесное распределение лития, полученное в процессе электродиффузии.

2. ЭПР и СВЧ-проводимость

В отличие от исходных образцов, в которых не наблюдался сигнал ЭПР, в кристаллах C_{60} , легированных литием, появлялся интенсивный сигнал ЭПР, состоящий из нескольких линий с g -факторами близкими к 2.0 (см. рис. 6, 7). Основные линии, всегда присутствующие в спектрах ЭПР легированных кристаллов, можно разбить на 3 группы.

1. Широкая изотропная линия ($X1$) с g -фактором 2.004 ± 0.001 , полуширина которой при $T = 290$ К варьируется в разных образцах от 5 до 8 Э и при $T = 5$ К уменьшается до 2–3 Э.

2. Три узкие анизотропные линии ($X2$), соответствующие центрам в разных ориентациях. Линии имеют g -фактор 2.002, варьирующийся в диапазоне ± 0.0008 при вращении образца. Полуширина этих линий уменьшается от 1.5 Э при $T = 290$ К до 0.35 Э при понижении температуры до 5 К. Наличие анизотропии свидетельствует о том, что симметрия парамагнитных центров, ответственных за появление в спектре линий $X2$,

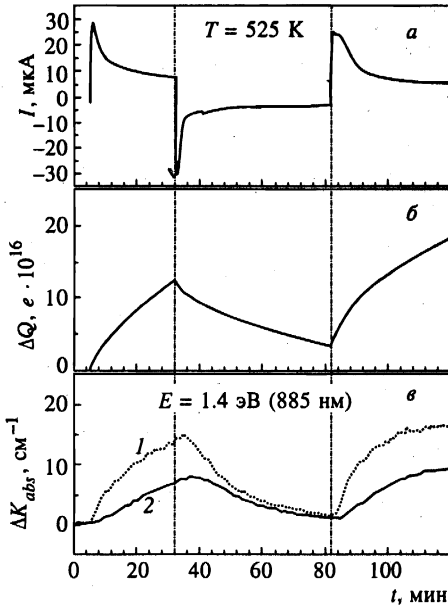


Рис. 4

Рис. 4. а) Зависимость тока через ячейку от времени при $T = 525$ К. В момент $t = 5$ мин включено напряжение $+200$ В, при $t = 32$ мин полярность напряжения изменена на противоположную, при $t = 82$ мин снова подана положительная полярность $+200$ В; б) зависимость протекшего заряда от времени; в) изменение коэффициента поглощения на длине волны 885 нм (1.4 эВ) в двух разных точках образца. Кривая 2 соответствует области на 0.65 мм дальше от Li-контакта, чем область для кривой 1

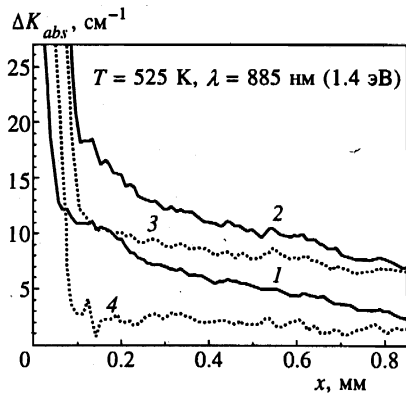


Рис. 5

Рис. 5. Профили коэффициента поглощения кристалла C_{60} на длине волны 885 нм при $T = 525$ К в зависимости от расстояния x до Li-контакта. Кривые 1 и 2 — через 12 и 29 мин пропускания тока в прямом направлении. Кривые 3, 4 через 11 и 41 мин после смены полярности тока на противоположную

ниже кубической.

3. Пара линий X3 одинаковой интенсивности и полушириной 1.5 Э при $T = 290$ К. Средний g -фактор линий равен 2.003 и расщепление 33 Э. Интенсивность этих линий очень слаба по сравнению с остальными и плохо воспроизводима от образца к образцу. По-видимому, они соответствуют электронам на молекулах C_{60} , имеющим в ближайшем окружении какую-то химическую примесь с ядерным спином $I = 1/2$, а расщепление равное 33 Э соответствует сверхтонкому расщеплению. В связи с малой интенсивностью этих линий их можно отнести к неконтролируемой примеси, присутствующей в образце. Интегральная интенсивность спектра ЭПР при достаточно малых временах легирования (вдали от насыщения образца C_{60} литием) примерно пропорциональна протекшему через ячейку заряду и возникающему при этом дополнительному оптическому поглощению образца. Это позволяет связать возникновение ЭПР-центров X1, X2 с легированием образца литием. Природный литий на 92.5% состоит из изотопа Li^7 с ядерным спином $3/2$. Поэтому, если бы парамагнитный электрон был локали-

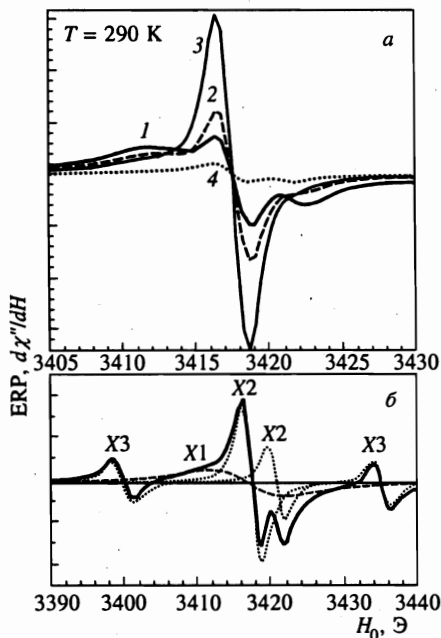


Рис. 6. а) Спектры ЭПР, записанные при $T = 290$ К на кристалле C_{60} после электродиффузии в него Li при 520 К. Спектр 1 измерен сразу после охлаждения, спектры 2-4 последовательно с интервалом несколько часов при выдержке образца при 290 К, б) спектр 4 в увеличенном масштабе и его разложение на отдельные линии

зован достаточно близко от ядра лития, в спектре ЭПР должно было бы наблюдаться расщепление каждой линии на 4 сверхтонкие компоненты. Отсутствие сверхтонкого расщепления подтверждает наше предположение о том, что парамагнитные электроны находятся на молекулах C_{60} , а отрицательный заряд молекул компенсируется ионами Li^+ , находящимися в пустотах кристалла.

При температуре ниже 250 К мы не заметили изменения интенсивности линий ЭПР от времени. Однако при $T > 280$ К наблюдается сильная эволюция интенсивностей линий X1 и X2. Качественно это можно видеть на рис. 6а, где спектр 1 измерен сразу после быстрого (в течение нескольких минут) охлаждения образца от $T = 520$ К, при которой осуществлялось насыщение образца литием, до комнатной температуры. Спектры 2-4 последовательно измерялись с интервалом несколько часов. При этом образец постоянно находился при комнатной температуре. Для вычисления концентрации отдельных центров мы нормировали сигнал ЭПР образца на сигнал ЭПР парамагнитного эталона, затем разлагали спектр ЭПР на отдельные линии (путем подгонки методом наименьших квадратов) и вычисляли интегральные интенсивности отдельных линий, пропорциональные произведению амплитуды линии на квадрат ее полуширины. Оказалось, что эволюцию спектров ЭПР во времени можно объяснить в предположении, что параллельно происходят два независимых процесса.

1. Уменьшение концентрации X1-центров (широкая линия ЭПР) за счет преобразования X1-центров в X2 (узкая линия ЭПР).
2. Уменьшение концентрации X2-центров за счет их превращения в ЭПР-неактивные комплексы.

Если концентрация X1-центров исходно намного превышает концентрацию X2-центров, то первый процесс приводит к росту концентрации X2-центров, несмотря на второй процесс. Действительно, спектр 1 на рис. 6а соответствует концентрации

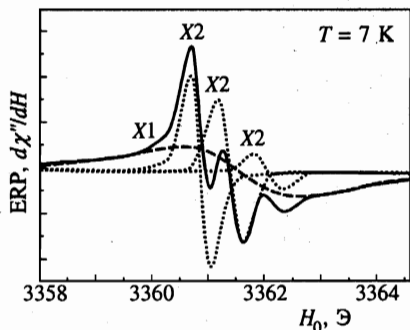


Рис. 7

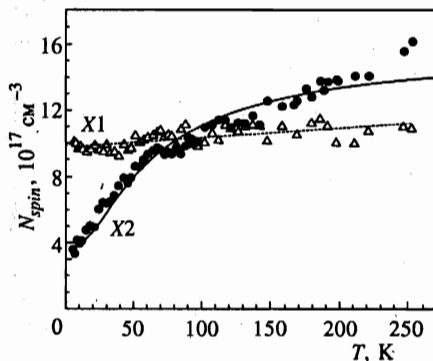


Рис. 8

Рис. 7. Типичный спектр ЭПР кристалла Li_xC_{60} , записанный при $T = 7 \text{ K}$, и его разложение на отдельные линии

Рис. 8. Температурные зависимости эффективного числа парамагнитных спинов, соответствующих X1- и X2-центрам, спектр ЭПР которых приведен на рис. 7. Число спинов вычислено как отношение интегральной интенсивности сигнала ЭПР X1- и X2-центров к интегральной интенсивности сигнала ЭПР парамагнитного эталона

$6.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ X1-центров и $0.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ X2-центров, тогда как в спектре 3 соотношение X1- и X2-центров уже $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в течение нескольких часов концентрация X1-центров уменьшилась на $4.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, тогда как концентрация X2-центров увеличилась на $1.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Когда X1-центров становится достаточно мало, процесс 2 доминирует и приводит к уменьшению концентрации всех центров, что иллюстрирует спектр 4 на рис. 6а. Кинетика процессов 1 и 2 сильно зависит от температуры и условий приготовления образцов (локальной концентрации Li). Она носит неэкспоненциальный характер и требует дополнительных исследований.

Можно предположить, что X1-центры (широкая линия ЭПР) соответствуют электронам в зоне проводимости слабелегированной области кристалла Li_xC_{60} с $x \ll 1$, тогда как X2-центры соответствуют электронам на молекулах C_{60} в образующейся в результате самоорганизации фазе с $x = 1$. Тогда процесс 1, трансформирующий X1 в X2, соответствует наблюдающемуся экспериментально процессу коагуляции «облака» равномерно распределенных ионов Li в кластеры фазы $x = 1$ (см. фото 5,6 на рис. 3).

Процесс 2, ответственный за исчезновение X2-сигнала ЭПР, очевидно, более сложен. По-видимому, он соответствует возникновению мономерных или полимерных образований, включающих четное число атомов Li, имеющих ковалентные связи с молекулами C_{60} внутри кластеров фазы. Дополнительные аргументы в пользу этой гипотезы будут приведены в следующем разд. 4, посвященном измерениям оптического поглощения на колебательных модах в легированных образцах Li_xC_{60} .

Температурные зависимости эффективного числа парамагнитных спинов, соответствующих X1- и X2-центрам (спектр которых приведен на рис. 7) в одном из образцов продемонстрированы на рис. 8. Число спинов было вычислено путем деления интегральной интенсивности сигнала ЭПР соответствующих центров на интегральную интенсивность сигнала ЭПР парамагнитного эталона с известным числом спинов. Видно,

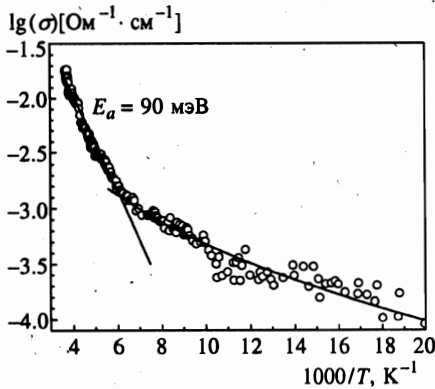


Рис. 9. Температурная зависимость проводимости кристалла Li_xC_{60} , измеренная на частоте 9300 МГц. Проводимость $\sigma(T)$ вычислялась из изменения полуширины ΔF резонансной кривой прямоугольного СВЧ-резонатора при помещении в него образца

что X1-центры соответствуют слабо взаимодействующим друг с другом невырожденным электронам. Это подтверждает наше предположение, что X1-центры соответствуют электронам на молекулах C_{60} в слабо легированных областях кристалла. Напротив, эффективное число парамагнитных X2-центров заметно уменьшается с понижением температуры, примерно как

$$N = N_{\text{пара}} + N_{\text{эф}} \exp\left(-\frac{E_{\text{эф}}}{kT}\right), \tag{5}$$

где $E_{\text{эф}} = 4.9$ мэВ, $N_{\text{пара}}/N_{\text{эф}} = 0.3$, $N_{\text{эф}} = 1.28 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, либо электроны локализованы и между ними имеется антиферромагнитное взаимодействие порядка 5 мэВ, либо такое поведение есть следствие фермиевского вырождения в электронной системе.

На рисунке 9 показана температурная зависимость проводимости этого же образца, измеренная на частоте 9300 МГц. Проводимость $\sigma(T)$ вычислялась из изменения полуширины ΔF резонансной кривой прямоугольного СВЧ-резонатора при помещении в него образца. Видно, что проводимость образца носит неметаллический характер. В области температур $T > 170$ К функция $\sigma(T)$ хорошо описывается зависимостью $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации $E_a \approx 90$ мэВ, тогда как при $T < 160$ К она неплохо описывается кривой $\sigma(T) = \sigma_{0H} \exp(-(A/T)^{1/4})$, характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Обсудим полученные результаты. Прежде всего заметим, что при достаточно длительной электродиффузии и при медленном охлаждении образца интенсивность сигнала X2 обычно много меньше, чем та, которая соответствует концентрации Li, содержащегося в непрозрачных областях фазы с $x = 1$. Это происходит за счет процесса 2. В наших экспериментах интенсивность сигнала X2 обычно составляла от 1 до 0.1% от числа атомов Li в образце, оцененного по прошедшему через образец заряду и по визуально наблюдаемому объему непрозрачной фазы (см. рис. 3, 4). Приведенные выше данные соответствуют образцу, через который в течение нескольких часов был пропущен заряд 10^{21} e/cm^3 , что примерно соответствует числу молекул C_{60} . При этом практически весь образец стал непрозрачным на длине волны 885 нм (1.4 эВ) и можно предположить, что значительная часть его объема оказалась занята фазой с $x = 1$. Однако интегральный сигнал ЭПР в этом образце при $T = 290$ К соответствует лишь $1.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ электронам. Это означает, что большая часть электронов выбыла из игры за счет образования

новых соединений, состоящих из одной или нескольких ковалентно связанных молекул C_{60} и четного числа атомов Li, образующих ковалентные связи с C_{60} . Таким образом, мы имеем дело с сильно дефектной системой, содержащей мало свободных электронов. В такой системе уровень Ферми находится, вероятно, ниже края подвижности зоны проводимости, электроны при низкой температуре локализованы и наблюдается прыжковая проводимость.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ В ОБЛАСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД

Спектры отражения монокристаллов Li_xC_{60} измерялись с помощью фурье-спектрометра Bruker 113v при комнатной температуре в спектральном диапазоне от 80 до 5000 см^{-1} ($\sim 0.1\text{--}0.6\text{ эВ}$) и разрешением 1 см^{-1} . Исходные монокристаллы имели зеркальные грани, их спектр отражения обозначен цифрой 1 на рис. 10а. После введения Li поверхности граней монокристалла стали матовыми. При этом на исходно черной в видимом свете поверхности образца в областях, близких к Li-электроду, появились локальные области с желто-зеленым оттенком. Спектры отражения различных областей кристалла Li_xC_{60} , измеренные с помощью ИК-микроскопа фурье-спектрометра, представлены на рис. 10. Заметим, что шероховатость поверхности существенно влияет на величину отражения, поэтому спектры легированных Li образцов представлены в относительных единицах. Спектры отражения как от желто-зеленых (рис. 10а), так и от темных (рис. 10б) областей поверхности, через которую литий вводился в кристалл, отличаются от спектра 1 исходного C_{60} наличием фона, монотонно возрастающего с уменьшением волнового числа. Эта составляющая спектра отражения свидетельствует о наличии свободных либо квазисвободных носителей в приповерхностной области легированного литием кристалла, что согласуется с наблюдением СВЧ-проводимости. При комнатной температуре интенсивность фона уменьшается со временем: пунктирные спектры на рис. 10 были измерены через 40 мин после измерения спектров, показанных сплошными кривыми. Этот факт свидетельствует об уменьшении концентрации квазисвободных носителей, что также согласуется с уменьшением СВЧ-проводимости

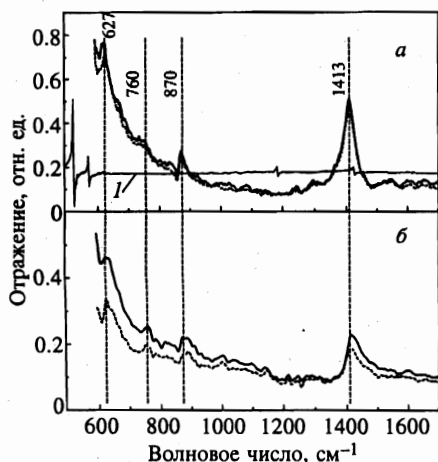


Рис. 10. Спектры отражения при $T = 290\text{ К}$ поверхности свежеприготовленного кристалла Li_xC_{60} : а — области с повышенной концентрацией Li (поверхность имеет желто-зеленый оттенок в видимом свете); б — области с меньшей концентрацией (темные участки поверхности). Сплошные кривые — спектры, измеренные примерно через 1 ч после диффузии Li, пунктирные кривые — спектры, измеренные еще через 40 мин нахождения образцов при $T = 290\text{ К}$. Спектр 1 на рис. 1а соответствует исходному (нелегированному) монокристаллу C_{60}

и сигнала ЭПР со временем при $T = 300$ К. Кроме того, из рис. 10 видно, что скорость уменьшения интенсивности фона различна в разных областях поверхности, через которую вводился литий: в желто-зеленых областях (рис. 10а) она существенно меньше, чем в темных (рис. 10б). Таким образом, кинетика уменьшения концентрации квазисвободных носителей во всем объеме образца носит сложный характер.

В спектрах образцов Li_xC_{60} наблюдаются также по крайней мере 4 интенсивные линии, связанные с различными колебательными модами: 1415, 870, 760 и 627 см^{-1} . Интенсивная линия с максимумом 1415 см^{-1} является аналогом колебательной моды $T_{1u}(4) = 1429$ см^{-1} в исходных монокристаллах C_{60} . Точность определения частоты колебательной моды, проявляющейся в виде максимума 1415 см^{-1} , важна для определения концентрации электронов в молекуле C_{60} . К сожалению, мы не можем воспользоваться методом Крамерса—Кронига для расчета частоты моды из-за влияния рассеяния света шероховатой поверхностью. Метод дисперсионного анализа позволяет аппроксимировать спектр отражения с невысокой точностью и дает частоту этой колебательной моды 1410 см^{-1} . По-видимому, реальная частота этой моды составляет 1413 ± 2 см^{-1} .

В спектре отражения исходного кристалла интенсивности линий, связанных с модами $T_{1u}(4) = 1429$ см^{-1} и $T_{1u}(3) = 1183$ см^{-1} , практически равны (спектр 1 рис. 10а). Введение Li в кристалл приводит, во-первых, к существенному возрастанию силы осциллятора моды $T_{1u}(4)$ по сравнению с модой $T_{1u}(3)$, во-вторых, к ее низкоэнергетичному сдвигу на 16 см^{-1} . Низкоэнергетичный сдвиг и возрастание силы осциллятора моды $T_{1u}(4)$ наблюдались ранее в пленках C_{60} , допированных K и Rb [16] и объяснялись с помощью модели «заряженного фонона» [17]. В соответствии с этой моделью появление электронов на нижних незаполненных орбиталях C_{60} , формирующих зону проводимости кристалла, приводит к взаимодействию колебательных мод C_{60} с виртуальным электронным переходом из этих состояний в лежащую выше них примерно на 1.2 эВ энергетическую зону. В зависимости от содержания электронов x на молекуле C_{60} колебательные моды смещаются в низкоэнергетичную сторону пропорционально x , а их силы осцилляторов возрастают как x^2 . Среди наблюдаемых в C_{60} четырех дипольно-активных колебательных мод максимальную константу электрон-фононной связи λ имеет мода $T_{1u}(4)$. Для моды $T_{1u}(3) = 1183$ см^{-1} величина λ мала, поэтому данная мода практически не меняется при введении Li в кристалл.

В результате исследования пленок C_{60} , допированных K и Rb, в [16] было установлено, что мода $T_{1u}(4)$ смещается в низкоэнергетичную сторону примерно на 15 см^{-1} при помещении одного электрона на молекулу C_{60} . Используя приведенную в [16] зависимость частоты моды $T_{1u}(4)$ от количества электронов x на одной молекуле, мы приходим к заключению, что в нашем случае на поверхности кристалла, через которую вводился литий, на одну молекулу C_{60} приходится один электрон. Поэтому высказанное выше предположение о формировании фазы LiC_{60} ($x = 1$) в легированном кристалле представляется правомочным.

В отличие от спектра нелегированного C_{60} спектр LiC_{60} содержит богатый набор сравнительно слабых линий в широком спектральном диапазоне. Среди них выделяются интенсивные линии в районе частот 870, 760 и 627 см^{-1} (рис. 10), ненаблюдавшиеся при введении K, Rb, Cs в C_{60} [16, 18]. Ранее при введении Li в графит наблюдались линии 880, 670 и 450 см^{-1} [19]: линия 880 см^{-1} приписывалась скелетному колебанию связи Li—Li в семи- и шестиатомных кластерах лития, линия с частотой 670 см^{-1} была отнесена к валентным колебаниям связи Li—C. В нашем случае линия с частотой 870 см^{-1} также может быть отнесена к скелетному колебанию связи Li—Li, а линия

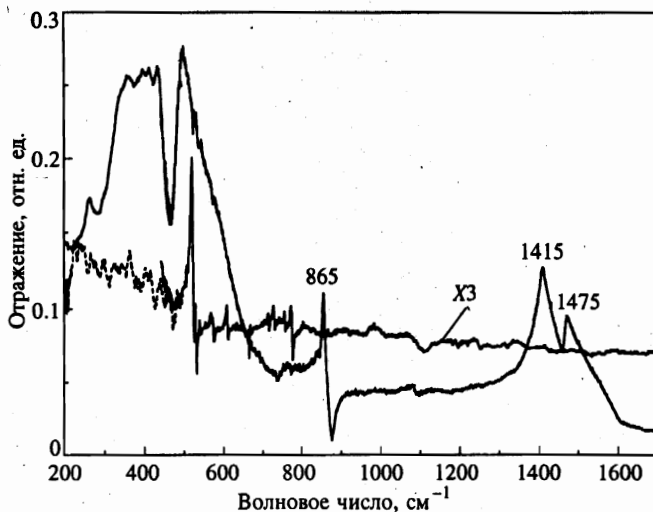


Рис. 11. Спектры отражения поверхности (пунктир) и скола (сплошная кривая) «составившегося» образца, в котором сигнал ЭПР и СВЧ-проводимость практически отсутствуют, $T = 290$ К

627 см^{-1} соответствует, по-видимому, валентному колебанию связи $\text{Li}-\text{C}_{60}$. Заметное отличие ее частоты от наблюдавшейся в интеркалированном литием графите (670 см^{-1}) можно объяснить различием масс атома углерода и молекулы C_{60} . Более сложным представляется идентификация линии с частотой 760 см^{-1} . Не исключено, что литий может находиться в разных состояниях в кристалле, образуя ионную связь $\text{Li}^+-\text{C}_{60}$ и ковалентную $\text{Li}-\text{C}_{60}$, что проявляется в наличии двух частот валентных колебаний 627 и 760 см^{-1} . Заметим, что возможность формирования ковалентной связи $\text{Li}-\text{C}_{60}$ позволяет объяснить исчезновение центров X2-сигнала ЭПР со временем.

Как уже отмечалось выше, выдержка образцов при комнатной температуре приводит к сильному падению сигнала ЭПР, СВЧ-проводимости и ИК-отражения от квазисвободных электронов. Возможно, часть Li выходит из объема образца на поверхность. Этот процесс может быть причиной появления трещин в образце со временем. Однако исследование деградировавших образцов показало, что в них сохранялись обширные области, которые выглядели черными в свете с длиной волны менее 1000 нм . Это говорит о том, что деградацию нельзя полностью объяснить выходом лития на поверхность. Необходимо предположить образование в легированных образцах новых фаз (или соединений), имеющих поглощение в указанном оптическом диапазоне и значительный (более 3–5%) дефект объема, приводящий к растрескиванию образца. Кроме того, такие фазы не должны давать сигнал ЭПР и должны быть слабопроводящими.

Это предположение подтверждается приведенными на рис. 11 спектрами ИК-отражения деградировавших образцов. Спектр отражения поверхности образца, показанный пунктирной кривой на рис. 11, очень похож на спектр димеров $(\text{C}_{60})_2$, наблюдавшийся ранее [18] при изучении спектров пропускания фазы мономеров C_{60} , димеров и полимеров в RbC_{60} . В [18] было показано, что переход от исходной фазы C_{60} к димерам приводит, например, к расщеплению моды $T_{1u}(4)$ (1429 см^{-1}) на несколько линий и появлению набора линий с частотой около 700 см^{-1} . Это объясняется значительным

понижением симметрии молекул C_{60} при переходе в фазу димеров.

Спектр, показанный сплошной кривой на рис. 11, получен со скола деградировавшего образца. Сравнение его с данным [18] показывает, что его можно приписать полимерной фазе. Об этом свидетельствует расщепление моды $T_{1u}(4)$ (1429 см^{-1} в исходном C_{60}) на две линии с частотой 1415 и 1480 см^{-1} и меньшее количество наблюдаемых в спектре линий по сравнению с фазой димеров. Это определяется более высокой симметрией молекул C_{60} в полимерной фазе по сравнению с фазой димеров. В спектре также отчетливо видны линии, свидетельствующие о присутствии кластеров лития (865 см^{-1}) и связи $Li-C_{60}$ (760 см^{-1}). Более того, как и в случае фазы мономеров, наблюдавшейся на поверхности свежеприготовленного образца (рис. 10а), сила осциллятора колебательных мод на частотах 1415 и 1480 см^{-1} существенно превышает силу осциллятора моды на частоте 1183 см^{-1} . Третий факт, который следует отметить, — это отличие спектрального положения линий 1415 и 1480 см^{-1} от наблюдавшегося в фотополимеризованной фазе: 1424 и 1460 см^{-1} [20], т.е. линия с частотой 1415 см^{-1} смещена на 9 см^{-1} в низкоэнергетичную сторону по сравнению со спектром фотополимеризованной фазы. Это смещение меньше 15 см^{-1} , характерных для одного электрона на молекулу C_{60} в фазе мономеров [16]. Данные три факта позволяют заключить, что литий входит в структуру полученной нами полимерной фазы, в которой количество электронов на молекуле C_{60} , по-видимому, заметно меньше единицы.

Основное отличие полимерной фазы LiC_{60} от полимера RbC_{60} , исследовавшегося в [18], связано со свободными (либо квазисвободными) носителями. В [18] было установлено, что оптическая проводимость свободных носителей в RbC_{60} возрастает в ряду фаза димеров–мономер–полимер. В нашем случае полимерная фаза LiC_{60} оказалась непроводящей. Это было установлено как путем измерения СВЧ-проводимости, так и видно из спектра отражения рис. 11, в котором практически отсутствует монотонный рост коэффициента отражения с уменьшением волнового числа, характерный для вклада свободных носителей. Таким образом, в отличие от RbC_{60} в полимерной фазе LiC_{60} формируется ковалентная связь $Li-C_{60}$, валентное колебание которой определяется линией 760 см^{-1} в спектре отражения. Линию отражения 627 см^{-1} , также приписывавшуюся валентным колебаниям связи $Li-C_{60}$ в свежеприготовленных образцах и отсутствующую в полимерной фазе деградировавшего Li_xC_{60} , по-видимому, следует приписать колебанию ионной связи Li^+-C_{60} . Таким образом, исследование спектров отражения показывает, что высказанное выше предположение о формировании фаз димеров и полимеров в деградировавших кристаллах $Li-C_{60}$ является верным. Более того, отсутствие сигнала ЭПР в полимере Li_xC_{60} позволяет заключить, что с молекулой C_{60} ковалентно связано четное число атомов Li .

5. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предложен и реализован новый метод регулируемого легирования кристаллов фуллеренов методом диффузии ионов в электрическом поле из супер-ионного контакта. Исследованы особенности электродиффузии ионов Li в кристалле C_{60} и электронные свойства полученных таким образом монокристаллов Li_xC_{60} .

В кристаллах C_{60} , легированных литием, обнаружен сигнал ЭПР, состоящий из нескольких линий с g -факторами близкими к 2.0. Обнаружена и изучена эволюция спектров ЭПР во времени и исследованы температурные зависимости эффективного

числа парамагнитных спинов, соответствующих X1- и X2-центрам.

Изучена температурная зависимость СВЧ-проводимости кристаллов C_{60} , легированных литием. Показано, что проводимость образца носит неметаллический характер. В области температур $T > 170$ К зависимость $\sigma(T)$ хорошо описывается кривой $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ с энергией активации E_a порядка 90 мэВ, тогда как при $T < 160$ К она неплохо описывается зависимостью $\sigma(T) = \sigma_{0H} \exp(-(A/T)^{1/4})$, характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Таким образом, в монокристаллах Li_xC_{60} мы имеем дело с сильно дефектной системой, содержащей мало свободных электронов. В такой системе уровень Ферми находится, вероятно, ниже края подвижности зоны проводимости, электроны при низкой температуре локализованы и наблюдается прыжковая проводимость.

В спектрах ИК-отражения образцов Li_xC_{60} наблюдаются линии, связанные с колебательными модами (1415, 870, 760 и 627 cm^{-1}), и монотонно растущий с уменьшением энергии широкий фон, обусловленный отражением на свободных или слабо локализованных электронах. Спектральное положение линии 1415 cm^{-1} свидетельствует о наличии одного электрона на молекуле C_{60} . Линии 627 и 760 cm^{-1} связываются с валентными колебаниями соответственно ионной связи Li^+-C_{60} и ковалентной связи $Li-C_{60}$. Первая из них исчезает со временем при деградации кристаллов, и в деградировавших образцах наблюдается только ковалентно связанный литий (а также литиевые кластеры). Структура спектров отражения деградировавших образцов свидетельствует о переходе от проводящей фазы мономеров в свежеприготовленных образцах к непроводящим фазам димеров на поверхности и полимеров в объеме деградировавших образцов. Это подтверждает наше предположение о том, что часть атомов Li образует ковалентные связи с молекулами C_{60} , что и является причиной деградации сигнала ЭПР и СВЧ-проводимости.

Работа выполнена в рамках задания 2-1-98 «Физические свойства, фазовые переходы и метастабильные фазы кристаллов фуллеренов и их производных» ГНТП «Фуллерены и атомные кластеры» и при частичной финансовой поддержке фонда ГНТП ВТСП (проект 96031).

Литература

1. T. Asakawa, M. Sasaki, T. Shiraishi, and H. Koinuma, *J. J. Appl. Phys.* **34**, 1958 (1995).
2. M. Hosoya, K. Ichimura, Z. H. Wang, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **49**, 4981 (1994).
3. T. Rabenau, S. Roth, and R. K. Kremer, *Acta Phys. Polonica A* **87**, 881 (1995).
4. В. В. Кведер, В. Д. Негрии, Э. А. Штейнман, А. Н. Изотов, Ю. А. Осипьян, Р. К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998).
5. А. Н. Изотов, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян, Э. А. Штейнман, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров, *ЖЭТФ* **114**, 2211 (1998).
6. S. Matsuura, T. Ishiguro, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **51**, 10217 (1995).
7. R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky et al., *Nature* **350**, 320 (1991).
8. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al., *Nature* **350**, 600 (1991).
9. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
10. S. H. Irons, J. Z. Liu, P. Klavins, and R. N. Shelton, *Phys. Rev.* **52**, 15517 (1995).

11. H. Funasaka, K. Sakurai, K. Sugiyama, K. Yamamoto, and T. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 154 (1995).
12. R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, D. Jerome, S. Brazovskii, N. Kirova, I. Luk'yanchuk, F. Rachdi, and C. Goze, *Synthetic Metals* **77**, 205 (1996).
13. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 2, ed. by K. M. Kadish and R. S. Ruoff, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington (1995).
14. D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R. E. Benner, and Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. Lett.* **73**(20), 2760 (1994).
15. А. В. Баженов, А. В. Горбунов, М. Ю. Максимук, Т. Н. Фурсова, *ЖЭТФ* **112**, 246 (1997); A. V. Bazhenov, A. V. Gorbunov, M. Yu. Maksimuk, and T. N. Fursova, *Mol. Mat.* **7**, 191 (1996).
16. T. Pichler, R. Winkler, and Kuzmany, *Phys. Rev. B* **49**, 15879 (1994).
17. M. J. Rice and H. Y. Choi, *Phys. Rev. B* **45**, 10173 (1992).
18. K. Kamaras, D. B. Tanner, and L. Forro, *Fulleren Science and Technology* **5**(2), 465 (1997).
19. D. E. Sklovsky, H. Gaucher, G. N. Bondarenko et al., *High Pressure Lithium Intercalation in Catalytic Carbon Nanotubes*, Intern. Symp. of Intercal. Comp., France (1997).
20. A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang et al., *Science* **259**, 955 (1993).