

## Электрические параметры материалов на основе модифицированных эндоэдральных металлофуллеренов

© Г.Н. Чурилов<sup>1,2</sup>, А.И. Дудник<sup>1,2</sup>, Н.А. Дрокин<sup>1</sup>, Н.Г. Внукова<sup>1,2</sup>, В.С. Бондарев<sup>1,2</sup>, В.И. Елесина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия <sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: churilov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2018 г.)

Представлены результаты исследования пленки на основе гидроксильированных эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) с Y. Показано, что полученная пленка является ионным проводником и может проявлять свойства сегнетоэлектрика.

DOI: 10.21883/0000000000

Молекулы ЭМФ имеют некоторые особенности в структуре расположения атомов. Как и в обычных фуллеренах, атомы углерода располагаются на квазисферической поверхности и имеют обобщенную  $\pi$ -систему электронов. При этом имеется атом-гость, который находится внутри каркаса и располагается вблизи поверхности. Обычно два или три валентных электрона этого атома (или молекулы) также принадлежат обобщенной  $\pi$ -системе.

Вещества на основе ЭМФ интересны как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения [1–4]. В литературе обширно представлены результаты исследований возможностей применения модифицированных фуллеренов, например, в качестве твердого электролита, контрастного агента для магнитно-резонансной томографии или прекурсоров для получения препаратов с противовирусной и противораковой направленностью [5–7].

В отличие от молекул фуллеренов с пустым каркасом, электрические свойства модифицированных ЭМФ недостаточно хорошо исследованы [8,9]. Это связано со сложностью их получения и выделения в достаточных для проведения экспериментов количествах. Нами разработана методика получения углеродного конденсата (УК) в ВЧ дуговом разряде с высоким содержанием ЭМФ с Y [10,11]. Применяя эту методику и современные методы выделения ЭМФ, мы получили композит эндоэдральных металлофуллеренов Y@C<sub>82</sub>, Y<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> с небольшими примесями Y<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>82</sub> и высших фуллеренов в достаточных для изготовления пленки количествах. Обогащение ЭМФ осуществлялось по методике, основанной на применении кислоты Льюиса TiCl<sub>4</sub> [12]. Полученный образец фуллереновой смеси был аттестован методом масс-спектрометрии (MALDI-TOF Bruker BIFLEX TM III), рис. 1.

Полученные ЭМФ были модифицированы методом кипячения в концентрированной кислоте HNO<sub>3</sub> [13]. В результате был получен водный раствор гидроксильированных ЭМФ с Y. Раствор прокапывался на измери-

тельный датчик, выполненный в виде плоской встречно-штыревой металлизированной структуры на подложке из поликора. В процессе прокапывания раствор сушился при температуре 23°C до образования пленки.

Электрофизические характеристики ЭМФ определялись методом импедансной спектроскопии на анализаторе импеданса Agilent Technologies E5061B в диапазоне частот 1 Hz–100 MHz и на WK4042 в диапазоне частот 0.1–1 MHz. На измерительный датчик подавалось напряжение 0.25 V.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был определен элементный состав пленки: углерод — 75.09 at.%, кислород — 24.78 at.%, иттрий — 0.13 at.%. Анализ РФЭС линии C 1s показал, что в состав пленки входят гидроксильированные ЭМФ и высшие фуллерены.

Измерения частотной зависимости модуля импеданса  $|Z(f)|$  и фазы  $\varphi(f)$  проводились при

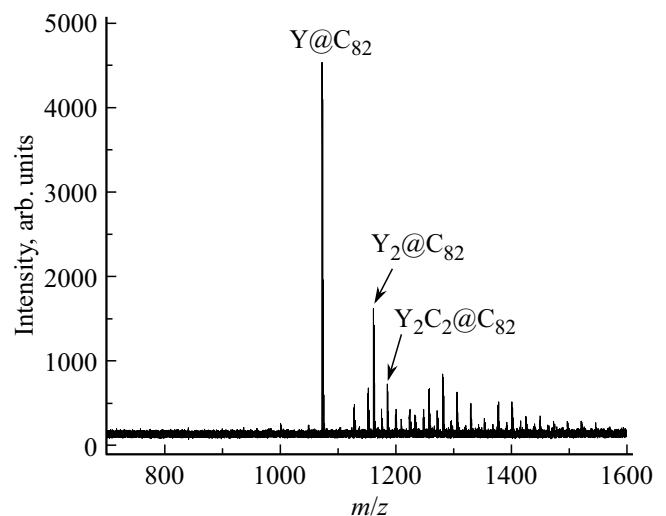
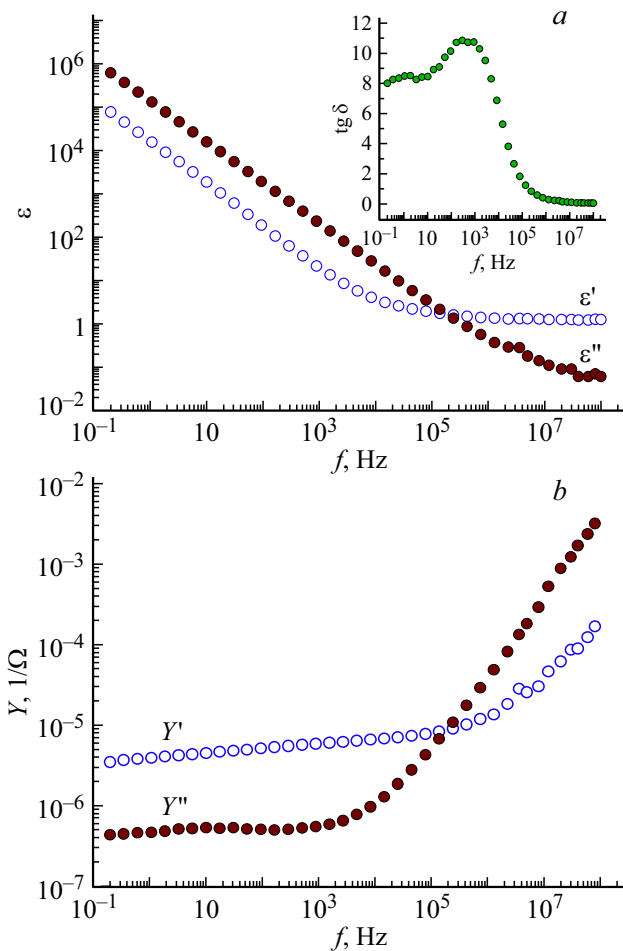


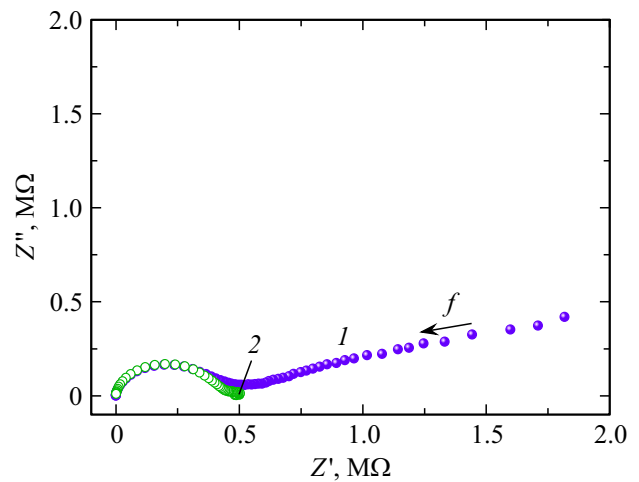
Рис. 1. Масс-спектр в положительных ионах хроматографической фракции.

температуре 21°C. Полученные данные позволили рассчитать действительную  $Z'(f) = |Z(f)| \cos \varphi(f)$  и мнимую  $Z''(f) = |Z(f)| \sin \varphi(f)$  компоненты импеданса, определить эффективную емкость  $C_{\text{eff}}(f) = Z''(f)/(\omega Z'(f)R_{\text{eff}}(f))$  и эффективное сопротивление пленки  $R_{\text{eff}}(f) = Z'(f)(1 + Z''^2(f)/Z'^2(f))$  [14]. Далее, с учетом проведенной калибровки измерительного датчика, были вычислены частотные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компонент диэлектрической проницаемости (ДП) [15] и проводимости  $Y' = Z'(f)/|Z(f)|$ ,  $Y'' = Z''(f)/|Z(f)|$  [14], которые приведены на рис. 2, а, b соответственно.

Как видно на рис. 2, а в пленке отчетливо наблюдается высокие значения как действительной  $\epsilon'$ , так и мнимой  $\epsilon''$  компонент ДП в области низких частот, что указывает на существование процессов движения и накопления электрических зарядов, в данном случае протонов [16]. Образец обладает заметной действительной компонентой проводимости  $Y'$ , которая в области низких частот имеет величину  $\sim 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ , а с ростом частоты возрастает до значений  $\sim 10^{-4} \Omega^{-1}$ . Возрастание мнимой компоненты проводимости  $Y''(f)$  на



**Рис. 2.** Зависимость от частоты: а — действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) компонент ДП; б — действительной ( $Y'$ ) и мнимой ( $Y''$ ) компонент проводимости.



**Рис. 3.** Годограф сопротивлений пленки в диапазоне частот 0.1 Hz–3 MHz. 1 — без постоянного смещения, 2 — с добавлением постоянного смещения 2V.

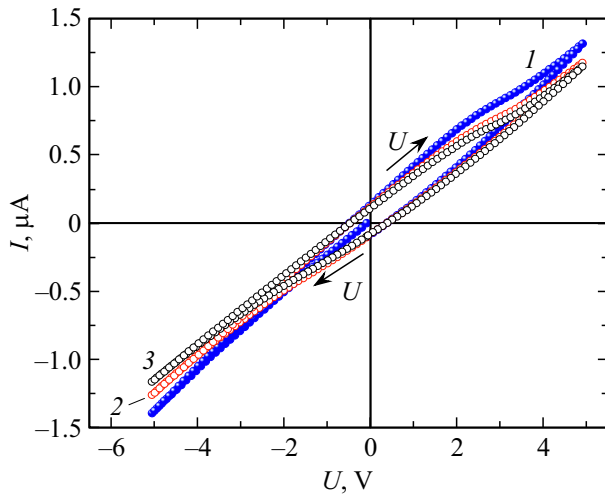
высоких частотах в основном определяется величиной эффективной емкости  $Y''(f) = 2\pi f C_{\text{eff}}(f)$ .

Частотно зависимое сопротивление образца, скорее всего, связано с прыжковым механизмом проводимости, что подтверждается возрастанием действительной компоненты проводимости  $Y'$  на высоких частотах [17]; действительная компонента проводимости мало меняется с частотой (до 1 MHz), а затем возрастает (рис. 2, b). Это характерно для многих неоднородных по структуре материалов, обладающих прыжковой или поляронной проводимостью.

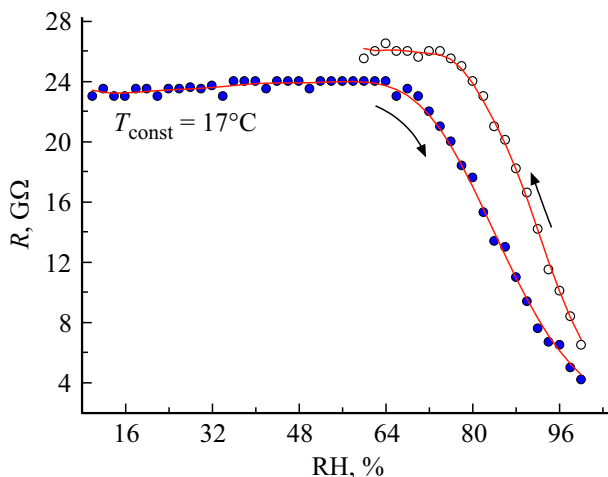
Малое изменение  $Y''$  с ростом частоты до  $10^3$  Hz связано с перемещением носителей зарядов между электродами в объеме пленки. На низкой частоте носители заряда успевают перемещаться вслед за изменением поля, и  $Y''$  принимает минимальное значение, а  $\epsilon'$  максимальное. Минимальную частоту, начиная с которой  $Y''$  начинает линейно расти с ростом частоты, обычно считают началом низкочастотной области, где носители заряда могут перемещаться между электродами.

Электрофизические процессы поляризации и переноса зарядов в исследуемом образце видны на годографе сопротивлений [9,18], построенного как зависимость мнимой компоненты импеданса  $Z''$  от действительной компоненты  $Z'$  (рис. 3). Каждой точке годографа соответствует определенная частота, а стрелка на рисунке указывает направление, в котором частота возрастает.

Годограф состоит из дуги окружности и так называемого луча. Дуга окружности соответствует собственной геометрической емкости измерительной ячейки. Точка перегиба между этими областями соответствует частоте, на которой  $Y''$  начинает возрастать. Также эта точка соответствует максимальной протонной проводимости пленки [16]. Зная геометрические размеры пленки, мы определили ее удельную протонную проводимость  $\sim 5 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Существование поляризации носи-



**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика пленки. Каждый цикл начинался с нуля. Стрелками показано направление изменения напряжения. 1 — первый цикл, 2 — второй цикл, 3 — третий цикл.



**Рис. 5.** Влияние относительной влажности на сопротивление пленки.

телей заряда на электродах можно доказать добавлением постоянного смещения к измерительному переменному сигналу. В результате (график 2 на рис. 3) можно наблюдать полную компенсацию потенциального барьера.

Гистерезис на вольт-амперной характеристике пленки (рис. 4) является следствием накопления носителей заряда вблизи электродов. Заряд сохраняется некоторое время и создает электрическое поле, противоположно направленное внешнему полю. С каждым новым циклом это приводит к уменьшению угла наклона ВАХ к оси абсцисс, т.е. сопротивление пленки увеличивается.

Сопротивление пленки на постоянном токе в зависимости от влажности воздуха при постоянном объеме и температуре показано на рис. 5. До значения влажности 64% сопротивление почти не менялось. Дальнейший рост влажности приводит к резкому уменьшению сопро-

тивления по линейному закону. Наблюдается некоторый гистерезис, возможно связанный с медленным проникновением воды в объем пленки.

В соответствии с вышесказанным, данный образец пленки следует рассматривать как пространственно неоднородную структуру, которая в переменном электрическом поле может сильно поляризоваться, что приводит к возникновению anomalously больших внутренних емкостей и проводимостей.

Сегнетоэлектрические свойства пленки мы исследовали методом PUND (Positive Up Negative Down) [19]. Исследования показали, что наблюдается остаточная поляризация, значение которой  $0.136 \mu\text{C}$ . С учетом толщины пленки величина  $P_r \sim 0.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Исследование импедансных характеристик пленки, полученной на основе гидроксированных ЭМФ с Y, показало, что вещество обладает  $\epsilon'$ , достигающей величины  $10^4$  и  $\epsilon'' \sim 10^5$  на частотах вблизи 10 Hz. Удельную проводимость исследуемой пленки можно оценить величиной  $5 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Измерения показали, что пленка на основе ЭМФ с Y — сегнетоэлектрик с величиной остаточной поляризации  $P_r \approx 0.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что такие важные параметры изделий на основе гидроксированных ЭМФ с Y как величина ионной проводимости и сегнетоэлектрические свойства зависят от количества физически связанной воды в веществе, т.е. от способа получения изделия и от состояния окружающей среды, в которой изделие эксплуатируется.

## Список литературы

- [1] R.B. Ross, C.M. Cardona, D.M. Guldi, S.G. Sankaranarayanan, M.O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G.C. Bazan, E. van Keuren, B.C. Holloway, M. Drees. *Nature Mater.* **8**, 208 (2009).
- [2] W. Harnett. *Phys. Rev. A.* **65**, 3, 032322 (2002).
- [3] S. Keshri, B.L. Tembe. *J. Chem. Phys.* **146**, 074501 (2017).
- [4] H.C. Dorn, P.P. Fatouros. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2**, 2, 65 (2010).
- [5] Z. Chen, R. Mao, Y. Liu. *Current Drug Metabolism* **13**, 1035 (2012).
- [6] M. Rudolf, S. Wolfrum, D.M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka, L. Echegoyen. *Chem. Eur. J.* **18**, 5136 (2012).
- [7] M.E. Rincón, R.A. Guirado-López, J.G. Rodríguez-Zavala, M.C. Arenas-Arrocena. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **87**, 1–4, 33 (2005).
- [8] А.Л. Шахмин, С.В. Мурашов, Н.В. Баранов, М.А. Ходорковский. *ФТТ* **40**, 168 (1998).
- [9] O. Gunnarsson. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 2, 575 (1997).
- [10] G. Churilov, A. Popov, N. Vnukova, A. Dudnik, N. Samoylova, G. Glushenko. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* **24**, 11, 675 (2016).
- [11] G.N. Churilov, W. Kratschmer, I.V. Osipova, G.A. Glushenko, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, A.I. Dudnik. *Carbon* **62**, 389 (2013).
- [12] K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, E. Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki, H. Shinohara. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9762 (2012).

- [13] L.Y. Chiang, R.B. Upasani, J.W. Swirczewski, S. Soled. J. Am. Chem. Soc. **115**, 5453 (1993).
- [14] Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, And Applications / ed. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Hoboken. Published by John Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2005). 595 p.
- [15] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, B.K. Samantaray. Int. J. Electrochem. Sci. **3**, 597 (2008).
- [16] K. Hinokuma, M. Ata. J. Electrochem. Soc. **150**, 1, A112 (2003).
- [17] G.F. Neumark. Phys. Rev. B **20**, 4, 1519 (1979).
- [18] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M.M. Olmstead, A.L. Balch. J. Am. Chem. Soc. **130**, 17296 (2008).
- [19] Ferroelectrics — Physical Effects / Ed. M. Lallart. Publisher: InTech, Chapter published. (2011). P. 77–100.

*Редактор К.В. Емцев*