

УДК 547.62:541.12.034.2

Ударно-иницированные фазовые превращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях

С. Н. Соколов, В. В. Милявский, Т. И. Бородина, А. З. Жук

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ СОКОЛОВ — младший научный сотрудник лаборатории синтеза сверхтвердых материалов Института теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН (ИТЭС ОИВТ РАН). Область научных интересов: фазовые переходы в системе углерода, фуллерен C_{70} .

ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ МИЛЯВСКИЙ — кандидат физико-математических наук, заведующий Лабораторией синтеза сверхтвердых материалов ИТЭС ОИВТ РАН. Область научных интересов: ударные волны, фазовые превращения в системе углерода.

ТАТЬЯНА ИВАНОВНА БОРОДИНА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научной группы диагностики материалов ИТЭС ОИВТ РАН. Область научных интересов: микроструктурный анализ.

АНДРЕЙ ЗИНОВЬЕВИЧ ЖУК — доктор физико-математических наук, директор Научно-технологического центра энергосберегающих процессов и установок ОИВТ РАН. Область научных интересов: ударные волны, фазовые превращения в системе углерода, электрохимия.

125412 Москва, ул. Ижорская 13/19, ИТЭС ОИВТ РАН, тел. (495)483-22-95, E-mail real_serg@mail.ru

По сравнению с фуллереном C_{60} , фазовые превращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях на настоящий момент изучены значительно хуже [1]. При нормальных условиях, в зависимости от способа получения, фуллерен C_{70} существует в виде молекулярного кристалла с гранецентрированной кубической (ГЦК), гексагональной плотноупакованной (ГПУ) или ромбоэдрической структурой [1]. Ранее фазовые превращения фуллерена C_{70} исследовались в диапазоне давлений до ~12,5 ГПа с помощью алмазных наковален и камер высокого давления различной конструкции.

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма фуллерена C_{70} , построенная на основании литературных данных [1–8]. Фуллерен рассматривается в данном случае как индивидуальное молекулярное соединение, а не как аллотропная модификация углерода. Необходимо отметить, что имеющиеся литературные данные о границах областей термодинамической стабильности различных кристаллических модификаций фуллерена C_{70} , в ряде случаев противоречат друг другу [1].

При статическом сжатии фуллерена C_{70} в условиях повышенной температуры (и, в ряде случаев, сдвиговых напряжений) имеет место серия специфических структурных превращений, связанных со сближением молекул C_{70} и образованием между ними ковалентных связей (полимеризация) [9–11]. Термодинамические параметры синтеза ряда полимеризованных структур из фуллере-

на C_{70} , также приведены на рис. 1 (области, ограниченные штриховыми линиями).

В данной работе исследованы ударно-иницированные фазовые превращения фуллерена C_{70} в диапазоне давлений до ~50 ГПа. Исходный поликристаллический фуллерен C_{70} (99,5%) был изготовлен в Институте металлоорганической химии РАН. Рентгенофазовый анализ показал, что материал содержит несколько фаз. Во-первых, это C_{70} с ГПУ структурой и параметрами кристаллической решетки $a = 1,068$ нм,

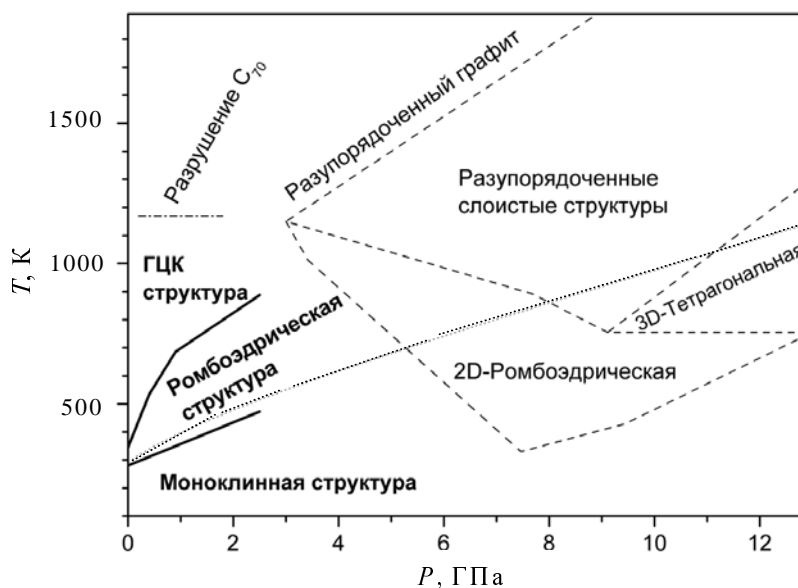


Рис. 1. Фазовая диаграмма фуллерена C_{70} , построенная по литературным данным [1–8]. Фазовые границы обозначены сплошными линиями. Пунктир — ударная адиабата пористого графита с исходной плотностью $1,64$ г/см³ [12]

$c = 1,734$ нм. Вторая кристаллическая фаза дает в спектре дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 0,941; 0,841; 0,548; 0,509; 0,435; 0,419$ нм. Перечисленные максимумы могут быть интерпретированы как принадлежащие фазе с ромбоэдрической структурой и параметрами кристаллической решетки (в гексагональной установке) $a = 1,018$ нм; $c = 2,822$ нм. Исходный порошок, наряду с кристаллическими фазами, содержал небольшое количество рентгеноаморфного вещества, дающего в спектре гало с максимумом интенсивности в области углов 2θ 42–45°. Вероятно, гало принадлежит мономолекулярной составляющей C_{70} . Объемное соотношение между фазами с ГПУ и ромбоэдрической структурой в кристаллической части исходного материала было примерно одинаковым и несколько изменялось ($\pm 3\%$) в различных партиях фуллерена.

Порошок фуллерена C_{70} запрессовывался между двумя медными пробками в цилиндрическую полость стальной ампулы сохранения. Толщина образцов составляла 1 мм, диаметр — 15 мм, плотность — $1,64 \pm 0,01$ г/см³. Ампула помещалась в сборку сохранения плоской геометрии. Затем сборки нагружались плоским ударом алюминиевых пластин, разогнанных продуктами детонации взрывчатого вещества. Максимальные ударные давления достигались в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое ударно-волновое сжатие) и составляли (согласно расчетам в одномерном приближении) ~ 9, 14, 19, 23,5, 26, 36 и 52 ГПа.

Результаты рентгенофазового анализа образцов после ударно-волнового нагружения и исходного фуллерена C_{70} представлены на рис. 2. В материале, сохраненном после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} до давления 9 ГПа, основной фазой являлся фуллерен C_{70} с ГЦК структурой и параметром кристаллической решетки $a = 1,499 \pm 0,001$ нм. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составлял 8 ± 1 нм. Второй кристаллической фазой является фуллерен C_{70} с ГПУ структурой. Количество этой фазы в кристаллической части материала составляло ~27% (об.). В материале также присутствовало рентгеноаморфное вещество, дающее в спектре гало, расположенное в диапазоне углов 2θ 36–60°.

В материале, сохраненном после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} до давления 14 ГПа, основной кристаллической фазой являлась кубическая модификация фуллерена C_{70} с параметром решетки $a = 1,500 \pm 0,002$ нм. Кроме того, в небольшом количестве (~16% (об.)) от кристаллической части материала присутствовал C_{70} с ГПУ структурой. Также сохраненный материал содержал рентгеноаморфное вещество, дающее в спектре гало в интервале углов 2θ 35–59°. Интегральная интенсивность этого гало примерно в 4,5 раза превосходит интенсивность аналогичного гало в спектре исходного порошка.

В материале, сохраненном после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} до давления 19 ГПа, основной фазой являлся фуллерен C_{70} с ГЦК структурой и параметром кристаллической решетки $a = 1,499 \pm 0,001$ нм. Размер ОКР составлял 11 ± 1 нм. Второй кристаллической фазой являлся фуллерен C_{70} с ГПУ структурой. Количество этой фазы в кристаллической части материала составляло ~12% (об.) Также в мате-

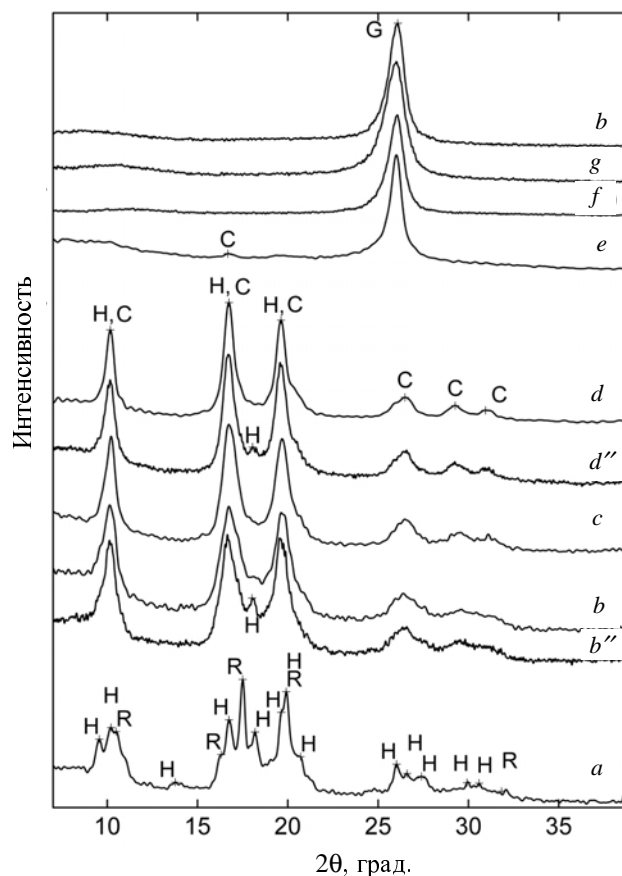


Рис. 2. Рентгенограммы ($CuK\alpha$ -излучение) исходного фуллерена C_{70} (a) и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения.

Ударные давления (ГПа): 9 — b и b''; 14 — c; 19 — d и d''; 23,5 — e; 26 — f; 36 — g; 52 — h. Дифракционные максимумы: H — ГПУ; C — ГЦК; R — ромбоэдрическая кристаллическая модификация фуллерена C_{70} ; G — графит. θ — угол Брэгга

риале присутствовало рентгеноаморфное вещество, дающее в спектре гало в диапазоне углов 2θ 36–60°. Можно предположить, что это гало (как и аналогичные гало в образцах, сохраненных после нагружения до давлений 9 и 14 ГПа) принадлежит мономолекулярному фуллерену C_{70} .

Для образцов, сохраненных после нагружения до давлений 9, 14 и 19 ГПа, помимо усредненных по объему проб (результаты рентгенофазового анализа которых подробно описаны выше), исследовались также пробы, отобранные в тонком (0,1–0,2 мм) слое материала, непосредственно контактирующего с медными обкладками (см. рентгенограммы (b) и (d) на рис. 2). Необходимо отметить, что во всех образцах, сохраненных после нагружения до давлений 9–19 ГПа, содержание фуллерена C_{70} с ГПУ структурой в областях, непосредственно контактирующих с медными обкладками, было на несколько процентов выше, чем в среднем по объему.

В материале, сохраненном после нагружения фуллерена C_{70} до давления 23,5 ГПа, доминирующей фазой являлся графит. Также в материале было зафиксировано небольшое количество фуллерена C_{70} с ГЦК

структурой (параметр кристаллической решетки $a = 1,502 \pm 0,001$ нм, размер ОКР 15–17 нм) и аморфная фаза, идентифицировать которую не удалось.

В результате экспериментов по ударно-волновому нагружению фуллерена C_{70} до давлений 26, 36 и 52 ГПа произошло полное разрушение молекул C_{70} . В сохраненном материале во всех случаях основной фазой являлся графит с низкой степенью трехмерной упорядоченности.

Таким образом, фуллерен C_{70} при ступенчатом ударно-волновом сжатии испытывает серию фазовых превращений. Разрушение ромбоэдрической (Р) кристаллической модификации фуллерена C_{70} происходит, вероятно, при ударных давлениях менее 9 ГПа и сопровождается образованием ГЦК — модификации C_{70} . Однако, нельзя исключить и другой вариант — разрушение ромбоэдрической и формирование ГЦК модификации фуллерена C_{70} может происходить в цикле адиабатической разгрузки или при пост-ударном отжиге сохраненного материала. В области давлений 9–23,5 ГПа фиксируется фазовое превращение ГПУ→ГЦК, которое завершается с ростом интенсивности нагружения. Полученные нами экспериментальные результаты не позволяют полностью исключить возможность реализации двухступенчатого механизма данного фазового превращения: ГПУ→Р→ГЦК. В этом случае, как следует из фазовой диаграммы фуллерена C_{70} (рис. 1), фазовый переход Р→ГЦК скорее всего должен происходить во время пост-ударного отжига. Однако необходимо отметить, что при таком двухступенчатом механизме вероятность полного исчезновения следов ромбоэдрической структуры фуллерена C_{70} из сохраненного материала невелика из-за низкой остаточной температуры ампул сохранения после проведения эксперимента. Например, при давлениях 9–19 ГПа остаточная температура ампул сохранения, измеренная через 10–15 минут после проведения эксперимента, составляла всего лишь 40–65 °С.

Интересным экспериментальным фактом является то, что во всех образцах, сохраненных после нагружения до давлений 9–19 ГПа, содержание фуллерена C_{70} с ГПУ структурой в областях, непосредственно контактирующих с медными обкладками, было несколько выше, чем в среднем по объему. Известно, что при ударно-волновом сжатии температура тонких (десятки микрон) слоев материала, находящихся в контакте с

массивными обкладками, определяется не только индивидуальными термодинамическими свойствами исследуемого материала, но и (за счет теплопроводности) в существенной степени температурой ударного сжатия обкладок [13]. Таким образом, температура фуллерена C_{70} , расположенного вблизи медных обкладок, была в наших экспериментах несколько ниже, чем в среднем по образцу. Вероятно, это и привело к тому, что глубина фазового превращения ГПУ→ГЦК в этих областях образца оказалась несколько ниже, чем в среднем по объему. Отсюда можно сделать вывод, что скорость данного фазового превращения в значительной степени контролируется температурой. При дальнейшем увеличении ударного давления происходит разрушение молекул фуллерена C_{70} с образованием графитоподобного углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-17707).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sandquist B. *Advances in Physics*, 1999, v. 48, № 1, p. 1–134.
2. Verheijen M.A., Meekes H., Meijer G. e. a. *Chem. Phys.*, 1992, v. 166, p. 287–297.
3. Vaughan G.B.M., Heiney P.A., Cox D.E. e. a. *Ibid.*, 1993, v. 178, p. 599–613.
4. Grivei E., Nysten B., Cassart M. e. a. *Phys. Rev. B*, 1993, v. 47, № 3, p. 1705–1707.
5. Kawamura H., Akahama Y., Kobayashi M. e. a. *J. Phys. Chem. Sol.*, 1993, v. 54, p. 1675–1678.
6. Ludin A., Soldatov A., Sundqvist B. *Europhys. Lett.*, 1995, v. 30, № 8, p. 469–474.
7. Kawamura H., Kobayashi M., Akahama Y. e. a. *Solid state communs*, 1992, v. 83, № 8, p. 563–565.
8. Sundar C.S., Sahu P.Ch., Sastry V.S. e. a. *Phys. Rev. B*, 1996, v. 53, p. 8180–8183.
9. Iwasa Y., Furudate T., Fukawa T. e. a. *Appl. Phys. A*, 1997, v. 64, p. 251–256.
10. Blank V.D., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A. e. a. *Phys. Lett. A*, 1998, v. 248, p. 415–422.
11. Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Zhigalina O.M. *Carbon*, 2000, v. 38, p. 2051–2054.
12. Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V. *Int. J. of Thermophysics*, 2005, v. 26, № 2, p. 479–491.
13. Жук А.З., Бородин Т.И., Миляевский В.В., Фортвов В.Е. Докл. АН, 2000, т. 370, № 3, с. 328–331.