

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КУМУЛЕНОВОЙ ФОРМЫ АМОРФНОГО КАРБИНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Т.Д.Варфоломеева, С.В.Попова, А.Г.Ляпин, С.Г.Ляпин*, В.В.Бражкин,
Ю.П.Кудрявцев⁺, С.Е.Евсюков⁺

Институт физики высоких давлений РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

* Clarendon Laboratory, Physics Department, University of Oxford
Oxford OX1 3PU, England

⁺ Институт элементоорганического синтеза им. А.Н.Несмеянова РАН
117813 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 июля 1997 г.

Исследованы структурные превращения кумуленовой формы аморфного карбина, индуцируемые нагреванием при высоком давлении (7.7 ГПа), которые могут быть описаны последовательностью: аморфная фаза – кристалл – аморфная фаза – разупорядоченный графит. Методом комбинационного рассеяния света показано, что на первых трех этапах сохраняется преимущественно цепочечная структура карбина. Обнаружено, что промежуточная кристаллическая фаза является неизвестной модификацией углерода, структура которой идентифицируется как кубическая ($a = 3.145 \text{ \AA}$). Обсуждается механизм структурных превращений в карбине, связываемый с формированием новых ковалентных связей между цепочками.

PACS: 61.50.Ks, 81.30.Nd

В настоящее время практически не вызывает сомнения существование еще одной аллотропной формы углерода – карбина [1–3], наряду с хорошо известными кристаллическими модификациями из трехвалентного (графит и фуллериты) и четырехвалентного (алмаз и лонсдейлит) углерода, а также многочисленными разупорядоченными фазами с различной долей атомов в sp^2 - и sp^3 -состояниях. Карбин удается синтезировать как химическими, так и физическими методами [2,3]. По существу речь идет о целой группе кристаллических и аморфных структур, в которых углерод находится преимущественно в двухвалентном sp -состоянии, причем существует два типа углеродных цепочек – кумуленовые ($=C=C=C=$) с симметричным связыванием атомов и полииновые ($-C\equiv C-C\equiv$). Исследование карбина под давлением носило эпизодический характер [4–6], хотя и при нормальных условиях физические свойства карбина изучены недостаточно систематически. Интерес к высоким давлениям связан с одной стороны с перспективой синтеза новых кристаллических фаз углерода, а с другой – с возможностью управлять в углеродных структурах долей атомов в гибридных sp -, sp^2 - и sp^3 -состояниях.

Целью настоящей работы было изучение структурных превращений в аморфном кумуленовом карбине и исследование возможности синтеза в объемном виде аморфного углерода с высокой долей sp^3 -состояний (аморфного алмаза) при относительно невысоких давлениях ~ 8 ГПа, легко доступных для стандартной аппаратуры. Возможность синтеза аморфной sp^3 -фазы углерода (до $\sim 80\%$ sp^3 -состояний) существует, например, в случае нагревания фуллерита C60 до температур $\sim 500^\circ\text{C}$ уже при $P = 12.5$ ГПа [7]. В ходе исследований,

однако, выяснилось, что под давлением 7.7 ГПа в узком температурном интервале 200–500 °С наблюдается нетривиальная последовательность превращений карбина: аморфная фаза → кристалл → аморфная фаза; причем промежуточная кристаллическая фаза является новой модификацией углерода и может быть идентифицирована в кубической сингонии. Мы представляем результаты исследований методом рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии образцов карбина, полученных после нагревания под давлением.

Исходный аморфный карбин был синтезирован методом низкотемпературного дегидрогалогенирования поливинилиденхлорида [2, 3]. Эксперименты проводились в квазигидростатических условиях в различных модификациях камеры типа "тороид", калиброванных по переходам в Bi, Sn и Fe. Нагревание образцов осуществлялось как с помощью контейнера-нагревателя из графита или Pd, так и нагревателями из Ta с изолирующим контейнером из NaCl. Температура измерялась термопарой хромель-алюмель. Рентгеновские измерения проводились методом порошка (излучение Cu K_{α}) и на дифрактометре Дрон-2 (Mo K_{α}) с кристаллическим монохроматором. Плотность образцов определялась пикнометрическим методом. Рамановские спектры были измерены в геометрии обратного рассеяния на тройном спектрометре Jobin-Yvon T64000 с охлаждаемой жидким азотом ПЗС матрицей. Для возбуждения использовалась линия 514.5 нм аргонового лазера. Пучок мощностью 10 мВт фокусировался в пятно с диаметром не менее 10–20 мкм. При варьировании мощности лазерного возбуждения мы не наблюдали никаких структурных изменений в рамановских спектрах. Особое внимание было уделено контролю за примесями, который осуществлялся масс-спектрометрией до и после синтеза. Общее количество примесей не превышало 1%, при этом в заметных количествах присутствовали K, Cl и Si.

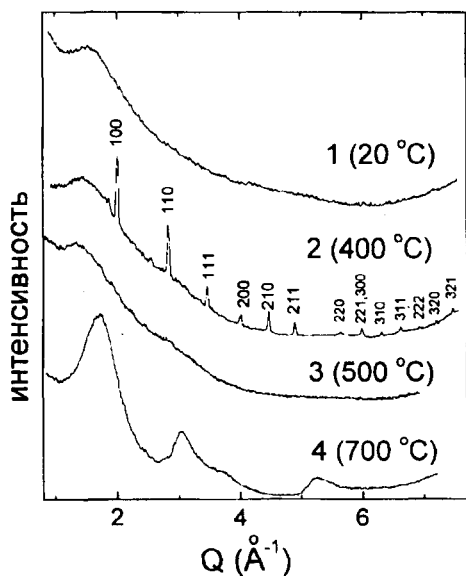


Рис.1. Картины рентгеновской дифракции ($\text{Cu}K_{\alpha}$) карбина после нагревания при $P = 7.7$ ГПа с последующей закалкой. Интенсивность представлена как функция волнового вектора рассеяния $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (2θ – угол рассеяния и λ – длина волны излучения)

Данные рентгеновской дифракции фаз карбина, полученных под давлением, представлены на рис.1. Простое обдавливание карбина и нагревание в

пределах до 200 °С практически не изменяют структуру исходного карбина, который сильно разупорядочен (кривая 1). Нагревание в диапазоне 200–400 °С приводит к формированию новой кристаллической фазы (кривая 2). Однако в результате дальнейшего увеличения температуры кристаллические рефлексы исчезают (кривая 3), то есть наблюдается твердофазная аморфизация новой фазы. При высоких температурах синтеза ($T_{syn} \sim 700 - 900$ °С) структурные превращения приводят к фазе со значительно более отчетливой дифракционной картиной (кривая 4). Данная картина соответствует разупорядоченному углероду с преимущественно sp^2 -гибридизацией атомов, то есть с графитоподобной структурой. Наблюдаемая последовательность превращений является статистически достоверной (синтезировано более 50 образцов), а дифракционные данные, полученные на $Mo K_{\alpha}$ -излучении, дают аналогичные результаты. При $P = 12.5$ ГПа согласно предварительным исследованиям картина превращений карбина качественно не изменяется, происходит лишь сдвиг в сторону меньших температур.

Кристаллическая фаза углерода (рис.1, кривая 2) хорошо идентифицируется в кубической сингонии с параметром решетки $a = 3.145 \pm 0.004$ Å. Тщательный анализ литературы и структурных баз данных показал, что данная модификация до сих пор была неизвестна. Более того, практически все известные кристаллические формы карбина имеют гексагональную сингонию [1–3], соответствующую гексагональной упаковке линейных цепочек разной длины [1, 8]. В рамках кубической сингонии в новой фазе отсутствует погасание каких-либо рефлексов, что ограничивает возможную группу симметрии решетки набором: $P23$, $Pm3$, $P432$, $P43m$, $Pm3m$. Новая фаза углерода устойчива как при нормальных условиях (по меньшей мере в течение месяцев), так и при более высоком давлении $P = 12.5$ ГПа. Увеличение времени выдержки карбина при $T_{syn} = 400$ °С под давлением от 1 мин до 1 ч приводит к сужению дифракционных линий кристаллической фазы, что соответствует кинетике роста кристаллитов новой фазы.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС), соответствующие различным стадиям структурной эволюции карбина под давлением, показаны на рис.2. Оказалось, что кривые КРС обжато исходного карбина, образцов с новой кристаллической фазой и аморфных образцов, полученных при $T_{syn} \sim 500 - 600$ °С, очень похожи. В этих спектрах наблюдается ряд широких полос разной интенсивности (около 460, 640, 1020, 1260, 1390, 1600, 1800 и 2000 cm^{-1}) на фоне сильного нерегулярного рассеяния. Это означает близкий характер взаимодействия соседних атомов в разных фазах, то есть сохранение преимущественно цепочечной структуры ковалентных связей. Наличие линии в области 2000 cm^{-1} , свойственной фрагментам кумуленовой цепи [9, 10], также подтверждает такой вывод.

При $T_{syn} \geq 700$ °С спектры КРС существенно изменяются (рис.2, кривая 4) и становятся идентичными спектрам микрокристаллического и разупорядоченного графита [11], при этом линии около 1800 и 2000 cm^{-1} исчезают. С учетом структурных данных эти изменения ясно интерпретируются как процесс графитизации карбина, хотя экспериментальные $P - T$ -параметры соответствуют области стабильности алмаза на фазовой диаграмме. Нельзя исключить возможное формирование отдельных алмазоподобных кластеров, однако для превращения карбина в алмаз нужны, по-видимому, более высокие температуры и давления (см., например, работу [6]).

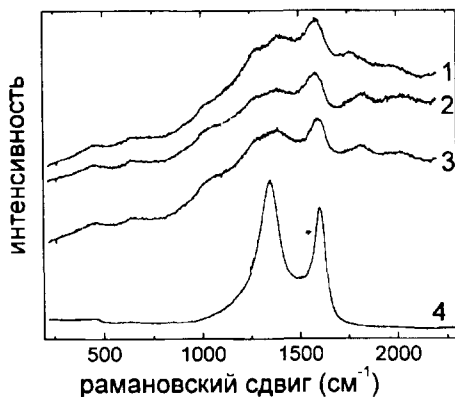


Рис.2. Рамановские спектры фаз со структурой, соответствующей кривым дифракции на рис. 1 (нумерация сохранена)

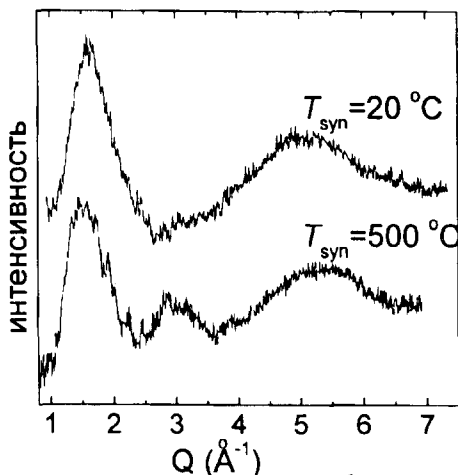


Рис.3. Интерференционные колебания интенсивности рентгеновского рассеяния, полученные после вычитания аппроксимированной полиномом средней линии, для обдавленного исходного карбина и аморфной фазы, полученной при нагревании

Рамановские спектры исходного карбина в нашем случае не совпадают со спектрами кумуленового карбина, приведенными в работе [12]. Возможная причина – различная морфология ковалентных связей-сшивок между цепочками, которые обычно присутствуют в некотором количестве в карбине [1, 3], и разная длина кумуленовых фрагментов между сшивками, в пользу чего свидетельствует динамический анализ в [9]. С другой стороны полученные спектры КРС хорошо качественно согласуются с инфракрасными спектрами поглощения кумуленового карбина [9]. В частности, наблюдается минимум интенсивности около 1500 см^{-1} и край широкой полосы около 1000 см^{-1} .

Вывод о сохранении преимущественно цепочечной структуры (отличной от двумерной у графита) в разных фазах, получаемых при $T_{\text{syn}} \leq 600^\circ\text{C}$, подтверждается сравнением макроскопических характеристик разных образцов. Они имеют близкую плотность в диапазоне $1.5\text{--}1.8\text{ г/см}^3$ и представляют собой очень мягкие (менее твердые, чем графит) и одновременно очень хрупкие фазы. Экспериментальные значения плотности образцов с новой кристаллической фазой варьировались от $\approx 1.6\text{ г/см}^3$ для образцов, полученных после синтеза при $P = 7.7\text{ ГПа}$, до величины $\approx 1.8\text{ г/см}^3$, полученной после дополнительного обдавливания образцов до 12.5 ГПа . В случае новой кристаллической фазы эти значения соответствуют интервалу заполнения $2.5\text{--}2.8$ атомов на кубическую ячейку. Наиболее вероятно, что на ячейку реально приходится 3 атома. Сохранение кумуленовых цепочек (или их фрагментов) в новой кристаллической фазе налагает серьезные геометрические ограничения на расположение атомов углерода в решетке, так как длина двойной связи в углеродных молекулах и структурах слабо варьируется в интервале $1.28\text{--}1.34\text{ \AA}$, в зависимости от типа гибридизации (sp или sp^2) участвующих в связи атомов [13].

Для точной идентификации структуры новой кубической фазы нужны дополнительные исследования, включая наблюдение электронной дифракции от монокристалла и др. Тщательный анализ возможных кубических решеток позволил предложить модель структуры новой кубической модификации углерода, основанную на заполнении половины шестикратных позиций, поскольку единственно возможные положения атомов с кратностью три ($\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) соответствуют слишком большим расстояниям между ближайшими соседями. В основе модели рассматривается ячейка с симметрией $P23$ из 6 атомов с позициями $x00$, $0x0$, $00x$, $\bar{x}00$, $0\bar{x}0$ и $00\bar{x}$. При выборе $x \approx 0.293$ расстояние между ближайшими соседями как вдоль ребер кубической ячейки (например, между $x00$ и $1-x.00$), так и вдоль диагоналей граней (между $x00$ и $0x0$ и т.д.) оказывается равным 1.305 \AA , что очень близко к длине связи в кумуленовой цепочке 1.282 \AA [1]. Оказалось, что существует огромное многообразие способов упаковать бесконечные углеродные цепочки с изгибами в рамках такой решетки, при этом каждая ячейка будет заполнена в среднем наполовину. Соответствующие структуры могут быть как трансляционно симметричными, так и с беспорядком упаковки цепочек. Неупорядоченный характер упаковки цепочек позволяет объяснить отсутствие четко выраженных кристаллических особенностей в спектрах КРС и легкость образования такой фазы из аморфного конгломерата цепочек. В рамках модели длина связи в цепочке 1.305 \AA близка к длине двойной связи между атомами в sp - и sp^2 -состояниях (длина $sp = sp$ связи 1.282 \AA , $sp = sp^2 - 1.310 \text{ \AA}$ и $sp^2 = sp^2 - 1.338 \text{ \AA}$ [13]), что может быть связано с существованием ковалентных сшивок между цепочками и взаимодействием π -облаков смежных атомов разных цепочек. Возникновение дополнительных сшивок может быть одной из причин кристаллизации кубической фазы, хотя нельзя недооценивать и роль ван-дер-ваальсовых сил между цепочками.

Удивительным является тот факт, что аморфные фазы карбина, взятые до кристаллизации кубической модификации ($T_{syn} \leq 200^\circ \text{C}$) и после ее разупорядочения ($500\text{--}600^\circ \text{C}$), имеют близкие кривые рентгеновской дифракции и спектров КРС. Однако детальный анализ структурных данных позволяет выявить различия (рис.3). В дифракционных кривых более высокотемпературных образцов появляется пик в районе 3 \AA^{-1} , что, естественно связать с увеличением доли атомов в sp^2 -состоянии (см. рис. 1, кривую 4 для графитоподобного углерода). Таким образом, вероятный механизм аморфизации кристаллической фазы связан с формированием дополнительных сшивок между цепочками в результате повышения температуры. В этом случае длина отдельных связей в цепочке должна увеличиваться, а решетка в целом искажаться и далее разрушаться.

В заключение необходимо отметить, что наблюдаемая последовательность превращений, по-видимому, объясняется формированием новых ковалентных связей, индуцируемых ростом температуры, а также конкуренцией двух типов взаимодействий – ван-дер-ваальсового и ковалентного. При высоких температурах происходит массовая графитизация карбина. Более детальные структурные исследования новой кристаллической фазы должны прояснить механизм превращений в аморфном кумуленовом карбине.

Авторы выражают благодарность Н.В.Каляевой, Р.А.Садыкову и Р.Н.Волошину за помощь при проведении экспериментов. Работа выполнена

при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 95-02-03677 и 96-02-17328а).

1. R.V.Heimann, J.Kleiman, and N.M.Salansky, *Nature* **306**, 164 (1983); *Carbon* **22**, 147 (1984).
2. Ю.П.Кудрявцев, С.Е.Евсюков, М.Б.Гусева и др., *Изв. Акад. Наук: сер. хим.* **42**, 450 (1993).
3. Yu.P.Kudryavtsev, R.V.Heimann, and S.E.Evsvyukov, *J. Mat. Sci.* **31**, 5557 (1996).
4. В.И.Касаточкин, Л.Е.Штеренберг, М.Е.Казаков и др., *Докл. АН СССР* **209**, 388 (1973).
5. R.V.Heimann, S.Fujiwara, Y.Kakudate et al., *Carbon* **33**, 859 (1995).
6. T.I.Borodina, V.E.Fortov, A.A.Lash et al., *J. Appl. Phys.* **80**, 3757 (1996).
7. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, Ю.В. Антонов и др., *Письма в ЖЭТФ* **62**, 328 (1995).
8. Yu.P.Kudryavtsev, S.E. Evsvyukov, and V.G. Babaev, *Carbon* **30**, 213 (1992).
9. В.В.Коршак, Ю.П.Кудрявцев, С.Е.Евсюков и др., *Докл. АН СССР* **298**, 1421 (1988).
10. J.Kurti, C.Magyar, A.Balazs, and P.Rajczy, *Synthetic Metals* **71**, 1865 (1995).
11. R.J.Nemanich and S.A.Solin, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
12. В.В.Бердюгин, Ю.П.Кудрявцев, С.Е.Евсюков и др., *Докл. АН СССР* **305**, 362 (1989).
13. M.J.S.Dewar, *Hyperconjugation*, New York: Ronald, 1962, chap. 4, p. 11.