

ОБРАТИМЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД I РОДА С БОЛЬШИМ СКАЧКОМ ОБЪЕМА В ФУЛЛЕРИТЕ C₆₀ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

И.О.Башкин, В.И.Ращупкин, Н.П.Кобелев, А.П.Моравский,
Я.М.Сойфер, Е.Г.Понятовский*

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черногловка, Московская обл., Россия*

**Институт химической физики РАН
142432 Черногловка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 13 января 1994 г.

Обнаружен скачок зависимости объема C₆₀ от давления при температуре 557 К, объясняемый обратимым фазовым переходом I рода.

Поведению фуллерита C₆₀ под давлением посвящено уже много работ. Исследовались прежде всего два аспекта. Первый связан с фазовым переходом в C₆₀ при температуре $T_c \approx 250$ К [1-8]. Переход обусловлен ориентационным упорядочением молекул C₆₀ [1], в результате которого ГЦК структура высокотемпературной фазы ($a_0 = 14,17 - 14,198$ Å [1,2]) изменяется на простую кубическую (ПК, пр. гр. Pa3 [1,3]). При атмосферном давлении величина скачка объема для ГЦК - ПК перехода составляет около 1% [4,5], а теплота перехода оценена в пределах 6,7 - 9,9 Дж/г [1,2,6]. Измеренное под давлением до 10 - 14 кбар смещение температуры перехода в атмосфере гелия составляет 10,4 - 11,7 К/кбар, а в азоте или смеси пентана и изопентана достигает ~ 16 К/кбар [2,7,8]. Столь заметную разницу наклонов dT_c/dP объясняли внедрением молекул гидростатической среды в междуузлия решетки C₆₀ [8].

В алмазных наковальнях проводили измерения рентгеновских, ИК и рамановских спектров под давлением. Сообщалось, что сферические молекулы C₆₀ устойчивы при гидростатических давлениях до 200 кбар, но одноосное сжатие приводит к искажению молекул или кристаллической структуры даже ниже 100 кбар [9]. В результате воздействия давления 150 - 300 кбар возможны переходы в алмаз, в графит или в аморфный углерод с образованием гибридных связей между молекулами (обратимой полимеризации) на промежуточных стадиях превращения [10-15].

В данной работе приведены экспериментальные данные, указывающие на существование еще одного фазового перехода в фуллерите C₆₀ под давлением, полученные пьезометрическим методом.

Для приготовления исходного порошка кристаллического C₆₀ фуллеренсодержащая сажа была подвергнута экстракции толуолом в аппарате Сокслета в атмосфере аргона без доступа света. После упаривания экстракта и промывки эфиром смесь фуллеренов была хроматографически разделена на компоненты на защищенной от света эффективной колонне из нейтрального оксида алюминия с использованием продутой аргоном смеси толуола и гексана (1:4) в качестве элюента. Отбирали фракцию C₆₀, в которой содержание примеси C₇₀ было ниже 0,01 масс. % по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии. Раствор C₆₀ концентрировали упариванием на ротационном

испарителе, высаживали кристаллы пентаном, промывали их эфиром и перекристаллизовывали из смеси толуол – пентан. Полученный кристаллосольват освобождали от молекул растворителя сушкой в вакууме 10^{-5} мм.рт.ст. при 540 К в течение 50 час. Анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии показал отсутствие C_{70} и других детектируемых этим методом примесей в пределах чувствительности хроматографа ($< 0,01\%$). ИК спектр соответствовал чистому C_{60} и не содержал колебаний С-Н. Дифференциальная термогравиметрия также показала отсутствие молекул растворителя. Рентгенограмма исходного C_{60} соответствовала чистому продукту (ГЦК решетка, $a_0 = 14,19 \text{ \AA}$).

Зависимость объема от давления при фиксированных температурах измеряли, используя пьезометр типа поршень – цилиндр из сплава ВК6 с диаметром рабочего канала 6 мм [16]. Образец массой 0,198 г спрессовали в форме цилиндра диаметром 4,8 мм, поместили в алюминиевую ампулу и загрузили в рабочий канал. Взаимные перемещения поршней при изменении давления или температуры измеряли индикатором часового типа (чувствительность 0,001 мм) и одновременно записывали на двухкоординатном самописце. Камеру грели до 650 К с помощью нихромовой печи, навитой на стальную обойму, напрессованную на твердосплавный цилиндр пьезометра. Благодаря большому объему прогреваемой зоны температура в интервале перехода выдерживалась постоянной в пределах $\pm 1 \text{ К}$.

В начале измерений образец был подвергнут многократным циклам нагрузки до 30 кбар и разгрузки при температурах 290 – 435 К, затем температура ячейки высокого давления была повышена до $\sim 560 \text{ К}$.

На рис.1 представлена запись на самописец двух циклов нагрузки – разгрузки, проведенных со скоростями $\sim 0,1$ и ~ 1 кбар/мин (кривые 1 и 2, соответственно). Кривые отражают изменение с давлением суммарной длины l твердосплавных штоков и ампулы с образцом C_{60} . Начальный участок нагружения показывает обычную сжимаемость исходной фазы C_{60} и элементов сборки. В интервале приложенных давлений 8,4 – 10,6 кбар на нагрузочной кривой 1 наблюдается скачкообразное уменьшение объема, обусловленное фазовым переходом в C_{60} . Следующий участок кривой 1 отражает сжимаемость фазы высокого давления C_{60} и элементов сборки. При разгрузке обратный переход происходит в интервале приложенных давлений от 5 до 3 кбар.

Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что при увеличении скорости нагрузки и разгрузки в 10 раз проявляется влияние кинетики перехода на форму кривых: интервалы прямого и обратного переходов растягиваются, гистерезис увеличивается.

На рис.1 обращает на себя внимание несовпадение кривых 1 и 2 после прямого перехода в C_{60} , а также неполный возврат кривой медленного цикла в начальную точку при нулевом давлении, в то время как невозврат часового индикатора был всего 18 мкм. Это аппаратный эффект, который объясняется смещением нуля индукционного датчика перемещений вследствие изменения температурного поля в измерительном штоке при изменении геометрии сборки под давлением. Возврат к начальным значениям произошел вместе с восстановлением температурного равновесия менее чем за 30 мин.

Определение параметров перехода проводили по зависимостям $l(P)$, фиксируемым часовым индикатором в медленном цикле. Полиномиальная аппроксимация участков зависимости $l(P)$ вне интервалов перехода позволила

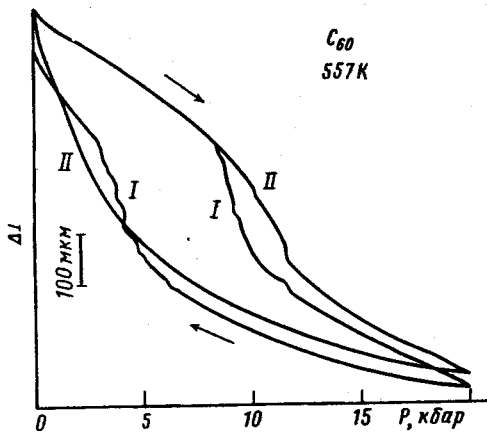


Рис.1.

Рис.1. Скачок объема, обусловленный фазовым переходом в C_{60} при температуре 557 К, на экспериментальных кривых, записанных со скоростью нагрузки - разгрузки $\sim 0,1$ кбар/мин (кривая 1) и ~ 1 кбар/мин (кривая 2). Стрелками показано направление изменения давления

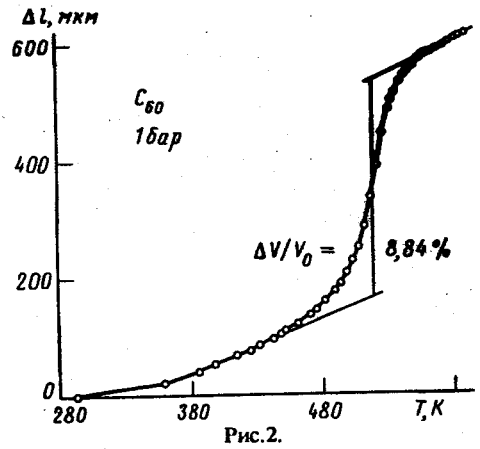


Рис.2.

Рис.2. Скачок объема, обусловленный фазовым переходом в C_{60} из фазы высокого давления в исходную, в процессе нагрева при атмосферном давлении (полностью разгруженный пьезометр). Показаны аппроксимация в интервалах линейного термического расширения и скачок объема

оценить величину скачка объема: $\Delta V = (2,83 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$. В пересчете к удельному объему, вычисленному из рентгеновских данных для ГЦК-фазы при нормальных условиях, это составляет $\Delta V/V_0 = 4,73 \pm 0,23\%$. Трение в камере, определяемое как половина расстояния по оси P между ветвями зависимости $l(P)$ вне интервалов перехода, составляло $1,85 \pm 0,2$ кбар. Учитывая трение, переход при нагрузке протекает в интервале 6,75–8,95 кбар, а обратный переход – 6,65–4,65 кбар. Температура наблюдения переходов составляла 557 ± 1 К.

Проведенные при других температурах циклы нагрузки - разгрузки показали, что повышение температуры на ~ 70 К приводит к исчезновению гистерезиса перехода, а понижение температуры на ~ 70 К - к замораживанию обратного перехода. Если фазу высокого давления C_{60} ($P = 20$ кбар) охладить до 290 К, она остается стабильной вплоть до $P = 1$ бар, обратный переход начинается только после разогрева образца до ~ 480 К (рис.2). Последнее подтверждает, что обнаруженный переход не соответствует известному ориентационному переходу. Мы продолжаем опыты для экспериментального построения части $T - P$ -диаграммы и определения природы обнаруженного перехода.

1. P.A.Heiney, J.E.Fischer, A.R.McGhie et al. Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
2. G.Kriza, J.-C.Ameline, D.Jerome et al. J. Phys. I France **1**, 1361 (1991).
3. R.Sachidanandam and A.B.Harris, Phys. Rev. Lett. **67**, 1467 (1991).
4. W.I.F.David, R.M.Ibberson, T.J.S.Dennis et al. Europhys. Lett. **18**, 219 (1992).
5. P.A.Heiney, G.B.M.Vaughan, J.E.Fischer et al. Phys. Rev. **B45**, 4544 (1992).
6. T.Atake, T.Tanaka, H.Kawaji et al. Physica **C185-189**, 427 (1991).
7. G.A.Samara, J.E.Schirber, B.Morosin et al. Phys. Rev. Lett. **67**, 3136 (1991).

8. G.A.Samara, L.V.Hansen, R.A.Assink et al. *Phys. Rev.* B47, 4756 (1993).
9. S.J.Duclos, K.Brister, R.C.Haddon et al., *Nature* 351, 380 (1991).
10. M.Núñez-Regueiro, P.Monceau, and J.-L.Hodeau, *Nature* 355, 237 (1992).
11. M.Núñez-Regueiro, L.Abello, G.Lucazeau, and J.-L.Hodeau, *Phys. Rev.* B46, 9903 (1992).
12. C.S.Yoo and W.J.Nellis, *Science* 254, 1489 (1991).
13. D.W.Snoke, Y.S.Raptis, and K.Syassen, *Phys. Rev.* B45, 14419 (1992).
14. C.S.Yoo and W.J.Nellis, *Chem. Phys. Lett.* 198, 379 (1992).
15. H.Yamawaki, M.Yoshida, Y.Kakudate, et al. *J. Phys. Chem.* 97, 11161 (1993).
16. И.Л.Аптекарь, В.И.Ращупкин, Е.Ю.Тонков, А.В.Голубков, *ФТТ* 19, 3180 (1977).