

АМОРФИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРИТА (C_{60}) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В.В.Бражкин¹⁾, А.Г.Ляпин, Ю.В.Антонов, С.В.Попова, Ю.А.Клюев*,
А.М.Налетов*, Н.Н.Мельник⁺

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

*ВНИИАЛМАЗ
119110 Москва, Россия

⁺Физический институт РАН
117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 июля 1995 г.

Из кристаллов фуллерита (C_{60}) путем нагревания до различных температур (от 20 до 700 °С) под давлением 12,5 ГПа удалось синтезировать ряд метастабильных при нормальных условиях фаз углерода, включая аморфные "фазы". Изучены структура, рамановские спектры, плотность и механические свойства полученных образцов. Обнаружено, что аморфизация фуллерита происходит в широком температурном диапазоне и включает в себя: 1) на начальных стадиях – частичную аморфизацию с сохранением молекул C_{60} и образование промежуточных кристаллических фаз. 2) на конечных стадиях – полную аморфизацию в системе атомов с разрушением молекул C_{60} и образование неупорядоченной сетки с большой долей sp^3 -связей. Промежуточные фазы имеют механические свойства, примерно вдвое уступающие характеристикам алмаза; аморфные "фазы" обладают механическими свойствами, близкими к "алмазным".

Поведению фуллерита под давлением посвящено уже несколько десятков работ. При относительно невысоких давлениях (до 3 ГПа) исследовались фазовые переходы, связанные с ориентационными превращениями либо с частичной полимеризацией молекул [1, 2]. При более высоком давлении (до 55 ГПа) наблюдались переходы фуллерита в алмаз, графит или аморфное состояние углерода [3–9]. Сообщалось, что на промежуточных стадиях превращения возможно образование ковалентных связей между молекулами (одно-, двух- и трехмерная полимеризация) [10, 11]. В результате ударного воздействия (55 ГПа, 2000 К) была получена аморфная фаза, состоящая из атомов углерода в sp^3 -состоянии ("аморфный алмаз"), с высокой твердостью и плотностью не менее 90% от плотности алмаза [8]. В ряде работ на основе как эмпирических оценок [12, 13], так и с помощью косвенных экспериментов [14], был сделан вывод, что упругие модули и твердость фаз высокого давления фуллерита может быть даже выше, чем у алмаза. Несмотря на то, что подобные сенсационные заявления появились достаточно давно, однозначных экспериментальных доказательств существования ультрасверхтвердой модификации фуллерита до сих пор не было представлено. Большинство экспериментов проводились с использованием алмазных наковален, исследуемые образцы имели очень малые размеры, и свойства полученных метастабильных модификаций фуллерита при нормальных условиях практически не изучались.

Твердофазная аморфизация фуллерита при высоком давлении, конечно, не является уникальным явлением. Известны многочисленные примеры превращения кристалл–аморфное состояние как при увеличении, так и при снижении

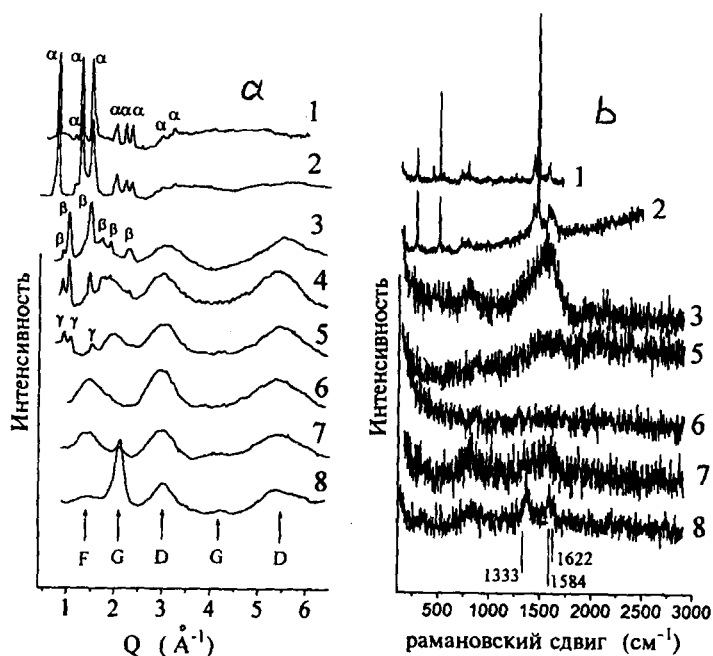
¹⁾e-mail: paskal@adonis.iasnet.com

давления (см., например, обзор [15]). Стабильная фаза углерода графит при повышении давления при комнатной температуре также может переходить в аморфное состояние при давлении $30 \div 40$ ГПа [16].

Целью настоящей работы было изучение процессов твердофазной аморфизации фуллерита при высоких давлениях и температурах и исследование свойств полученных метастабильных фаз углерода.

Синтез образцов проводился из порошка фуллерита с содержанием C_{60} не менее 99,9% и с размером кристаллических зерен ~ 100 мкм, приготовленного в Российском научном центре "Курчатовский институт". Для создания высокого давления использовалась камера "лолита" (модификация камеры "тороид" с измененным профилем). Камера позволяет получать давление до 13 ГПа в объеме до 50 мм^3 . Нагревание осуществлялось пропусканием тока через нагреватель, в котором размещался контейнер из Pd с образцом фуллерита (спрессованный в цилиндр 2 мм высотой и 2 мм диаметром порошок C_{60}). Структура полученных образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции ($\text{Cu K}\alpha$). Плотность образцов определялась пикнометрическим методом. Рамановские спектры были получены на спектрометре U1000 (Jobin-Ivon) с разрешением 2 см^{-1} в геометрии обратного рассеяния в неполяризованном свете. Модуль Юнга измерялся ультразвуковым методом (измерение продольной скорости ультразвука на частоте 5 МГц методом Пападакиса). Исследование механических свойств проводилось методом вдавливания алмазных пирамидок Виккерса при нагрузках 5,5; 9,8 и 19,6 Н. Величина нагрузки варьировалась в зависимости от картины трещинообразования вокруг получаемых отпечатков. Расчеты величин твердости по Виккерсу H_V , критического коэффициента интенсивности напряжений (трещиностойкости) K_{Ic} и предела текучести проводились в соответствии с методикой, предложенной в [17] и успешно применявшейся для исследования сверхтвердых материалов. Процесс сгорания метастабильных фаз углерода на воздухе изучался с помощью Дериватографа - С (МОН) (скорость нагрева 20 К/мин).

Исследуемые образцы были получены при давлении 12,5 ГПа с выдержкой в течение 30 с при различных температурах. Структурные данные и рамановские спектры полученных фаз показаны на рисунке. Некоторые свойства полученных образцов представлены в таблице. Из представленных данных можно заключить, что аморфизация фуллерита при $P = 12,5$ ГПа происходит в диапазоне $300 \div 500^\circ \text{C}$. Аморфизации предшествует и сопутствует ряд превращений в кристаллическом состоянии. Кристаллические пики в рентгеновской дифракции были проиндексированы как соответствующие ГЦК-структуре с уменьшенным параметром ($a = 12,1 \div 12,3 \text{ \AA}$, рентгеновская плотность $\rho = 2,6 \text{ г/см}^3$, образцы 3 и 4) - β -фаза, и искаженному моноклинному ее варианту ($a = 11,8 \text{ \AA}$, $c = 13,6 \text{ \AA}$, рентгеновская плотность - $2,6 \text{ г/см}^3$, образец 5) - γ -фаза. Параметры β - и γ -модификаций соответствуют расстоянию между ближайшими атомами в соседних молекулах C_{60} в $1,5 \div 1,6 \text{ \AA}$ (в предположении, что молекулы сохранились), что является аргументом в пользу гипотезы о трехмерной полимеризации молекул фуллерита под давлением. Заметим, что при атмосферном давлении расстояние между молекулами C_{60} в ГЦК-фазе фуллерита составляет 3 \AA (период решетки $a = 14,2 \text{ \AA}$), при давлении 12,5 ГПа - 2 \AA ($a = 12,7 \text{ \AA}$) и при давлении 25 ГПа - $1,6 \text{ \AA}$ ($a = 12,2 \text{ \AA}$) [5, 18]. Фазы β и γ в "чистом" виде не существуют - значительная часть (не менее 40%) атомов углерода принадлежат аморфной фазе (см. диффузные



Структурные факторы рентгеновского рассеяния (а) и спектры комбинационного рассеяния (б) от образцов, полученных термобарической обработкой C_{60} при $P = 12,5$ ГПа. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице (1 – исходный фуллерит). Кристаллические рефлексы α -(C_{60}), β - и γ -фаз фуллерита отмечены соответствующими буквами. Аморфные гало разупорядоченных фуллерита (F), алмаза (D) и графита (G) указаны стрелками. На рисунке показаны также положения рамановских пиков алмаза (1333 см^{-1}) и поликристаллического графита (1584 и 1622 см^{-1}) [19]

максимумы на рисунке а образцы 3–5). Рамановские спектры от смеси β - и γ -фаз с аморфной модификацией состоят из широкого асимметричного пика в высокочастотной области и нескольких слабых пиков в низкочастотной области спектра. В работах [4, 6] аналогичные рамановские спектры, по-видимому, ошибочно были приписаны чисто аморфному состоянию углерода. Дальнейшее нагревание при высоких давлениях приводит к состоянию, которое по рентгеновским данным может быть описано как "аморфный алмаз" (рисунок а, образец б). Отсутствие заметных пиков на рамановском спектре (рисунок б) свидетельствует о том, что в аморфной сетке присутствуют как sp^3 -, так и sp^2 -состояния атомов углерода. При повышении температуры синтеза образуется смесь разупорядоченного алмаза и уплотненного графита (образцы 7 и 8).

Данные по пикнометрической плотности (см. таблицу) находятся в хорошем соответствии с оценками плотности из рентгеновских данных. Плотность аморфной фазы $3,15\text{ г/см}^3$ меньше значения $3,4\text{ г/см}^3$ для "аморфного алмаза", полученного при 55 ГПа [8]. Данное различие обусловлено, по-видимому, значительной долей сохранившихся sp^2 -состояний атомов углерода (соответствующих тройной координации) в аморфной фазе, полученной при меньших давлениях.

Плотность ρ , модуль Юнга E , твердость H_V и предел текучести σ_y для образцов углерода, полученных из C_{60} под давлением при различных температурах синтеза T_{syn}

Образец	$T_{syn}(^{\circ}C)$	$\rho(g/cm^3)$	$E(ГПа)$	$H_V(ГПа)$	$\sigma_y(ГПа)$
1	Исходный	1,67 ²⁾	—	—	—
2	20	1,7	—	—	—
3	300	2,5	350	23,3 ± 1,5	11,6
4	400	2,8	400	27,6 ± 1,5	11,6
5	450	3,0	—	50 ± 9	12,6
6	500	3,15	700	73,4 ± 1	40,7
7	600	3,0	—	—	—
8	700	3,2	—	—	—
ошибка	±30	±0,15	±100	—	±0,5

При атмосферном давлении аморфное состояние достаточно устойчиво. Сгорание образцов при нагреве на воздухе происходит в температурном диапазоне 600 ÷ 900 °С. При этом изменения структуры и фазового состава не наблюдаются.

Большой интерес представляют прочностные характеристики полученных фаз (см. таблицу). Образцы, состоящие из смеси β - и γ -фаз с аморфной модификацией, имеют высокие модули Юнга: $E \sim 300 \div 400$ ГПа и твердость $H_V \sim 25 \div 50$ ГПа, что выше соответствующих показателей для корунда, сравнимо с характеристиками для кубического нитрида бора и примерно вдвое меньше соответствующих показателей для алмаза ($E \sim 1100$ ГПа, $H_V \sim 70 \div 130$ ГПа) [19]. Образцы 3–5 характеризуются высокой пластичностью, что, возможно, связано с полимерной структурой фаз. Аморфное состояние, полученное из фуллерита, характеризуется еще более высоким значением модуля Юнга: $E \sim 700$ ГПа и твердостью $H_V \sim 75$ ГПа, лишь незначительно уступающей показателям для алмаза.

Коэффициент трещиностойкости K_{1c} для полученных сверхтвердых фаз лежит в пределах 8 ÷ 16 МН/м^{3/2} (для сравнения K_{1c} алмаза 5 ÷ 12 МН/м^{3/2}, а кубического нитрида бора 8 ÷ 15 МН/м^{3/2} [19]).

Таким образом, предположение о возможности создания фаз тверже алмаза на основе молекул C_{60} не подтверждается. Что же касается аморфных фаз углерода с большой долей sp^3 -состояний, то они, действительно, могут иметь механические свойства, в том числе твердость, сравнимые с показателями для алмаза (помимо настоящей работы см. [20, 21]). Подробное обсуждение механических характеристик и упругих модулей различных модификаций углерода будет приведено в дальнейших публикациях.

Интересно, что аморфизация фуллерита под давлением связана одновременно как с разупорядочением положений молекул C_{60} (см. малоугловые гало $Q \sim 1,5 \div 2 \text{ \AA}^{-1}$ на рисунке а, кривые 3–5), так и с образованием разупорядоченной сетки атомов (диффузные пики при $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q \sim 5,3 \text{ \AA}^{-1}$, образцы 3–6). В отличие от твердофазной аморфизации других молекулярных соединений типа SiO_2 процессы разупорядочения на разных масштабах в случае фуллерита легко разделить благодаря большому размеру молекул C_{60} . По-

²⁾См. ссылку [22]

явление дефектов в ГЦК-структуре фуллерита в виде групп из молекул C_{60} , связанных sp^3 -состояниями при 12,5 ГПа, имеет место уже при комнатных температурах (образец 2, см. также [18]). Подобное "слипание" молекул вполне объяснимо, если учесть значительную величину среднеквадратичных смещений атомов при тепловых колебаниях ($\sim 0,3 \text{ \AA}$ при $T \sim 300 \text{ K}$ и $0,5 \text{ \AA}$ при $T \sim 600 \text{ K}$), так как при среднем расстоянии между молекулами $L \sim 2,0 \text{ \AA}$ значительная их часть может при колебаниях "оказаться" достаточно близко друг от друга ($1,5 \div 1,6 \text{ \AA}$) для появления sp^3 -состояний, связывающих молекулы C_{60} . На местах "контактов" молекул C_{60} атомная структура фуллеренов искажается и образуются наночастицы аморфной сетки. Дальнейшее нагревание приводит к полному разрушению молекул и образованию аморфной сетки углерода из sp^3 - и sp^2 -конфигураций. О значительной доле sp^2 -конфигураций в аморфной фазе свидетельствуют данные по плотности и рамановские спектры. Кроме того, при дальнейшем увеличении температуры синтеза под давлением выделяется разупорядоченный графит (образцы 7-8, $Q \sim 4,1 \text{ \AA}^{-1}$). Причина сохранения значительной доли sp^2 -конфигураций при $P = 12,5 \text{ ГПа}$ заключается в более низкой энергии, необходимой для искажения структуры из sp^2 связей по сравнению с "алмазоподобной" структурой из sp^3 -связей [20].

Положение области аморфизации на T, P -плоскости ($300 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$, 12,5 ГПа) хорошо соответствует линии превращения в диэлектрическое состояние, установленной в [7], которая, по-видимому, и является линией начала аморфизации. Давление аморфизации фуллерита примерно на $10 \div 15 \text{ ГПа}$ ниже давления разупорядочения графита [16]. Используя термодинамические данные, представленные в [20, 22], можно оценить виртуальные величины давлений равновесия фуллерита с алмазом ($-7 \div -8 \text{ ГПа}$) и с аморфным алмазом ($2 \div 3 \text{ ГПа}$). Эти давления также на $10 \div 15 \text{ ГПа}$ меньше давлений равновесия графита с алмазом ($\sim 2 \text{ ГПа}$) и графита с аморфным алмазом ($\sim 16 \text{ ГПа}$). Уменьшение давления превращения фуллерит-аморфный алмаз возникает из-за того, что химический потенциал ГЦК-фазы C_{60} значительно превышает данную величину для графита.

Суммируя, можно заключить, что аморфизация фуллерита при высоких давлениях протекает одновременно как в подсистеме молекул, так и в сетке атомов. Снижение давления аморфизации фуллерита по сравнению с графитом за счет высокой метастабильности кристаллов C_{60} делает возможным использование камер высокого давления большого объема для получения массивных образцов аморфного углерода с большой долей sp^3 -конфигураций вплоть до "аморфного алмаза". Данные аморфные фазы, так же как и промежуточные модификации на основе молекул C_{60} , имеют высокие механические характеристики. Оптические и электрофизические свойства полученных фаз являются предметом ближайших исследований.

Авторы выражают благодарность за обсуждения и полезные замечания С.М.Стишову, а также Р.А.Садыкову, Е.В.Квитек, О.В.Стальгоровой, Е.В.Чернышевой, Н.В.Каляевой, П.И.Артемову, Н.И.Епишиной, Т.И.Булыгиной за помощь при проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-03677), Министерства науки и технической политики РФ и Международного научного фонда Сороса (проект МТК 300).

1. I.B.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov et al., J. Phys.: Condens. Matter 6, 7491 (1994).
2. A.P.Jephcoat, J.A.Hriljac, L.W.Finger, and D.E.Cox, Europhys. Lett. 25(6), 429 (1994).
3. M.N.Regueiro, P.Monceau, and J.L.Hodeau, Nature 355, 237 (1992).
4. M.N.Regueiro, L.Abello, G.Luiosean, and J.L.Hodeau, Phys. Rev. B 46, 9903 (1992).
5. S.J.Duclos, K.Brister, R.C.Haddon et al., Nature 351, 380 (1991).
6. D.W.Snoke, Y.S.Raptis, and K.Syassen, Phys. Rev. B 45, 14419 (1992).
7. M.N.Regueiro, P.Monceau, A.Rassat et al., Nature 354, 289 (1991).
8. H.Hirai and K.Kondo, Appl. Phys. Lett. 64, 1797 (1994).
9. C.S.Yoo and W.J.Nellis, Science 254, 1489 (1991).
10. C.S.Yoo and W.J.Nellis, Chem. Phys. Lett. 198, 379 (1992).
11. H.Yamawaki, M.Yoshida, Y.Kakudate et al., J. Phys. Chem. 97, 11161 (1993).
12. R.S.Ruoff and A.L.Ruoff, Appl. Phys. Lett. 59, 1553 (1991).
13. R.S.Ruoff and A.L.Ruoff, Nature 350, 663 (1991).
14. В.Д.Бланк, С.Г.Буга, М.Ю.Попов и др., ЖТФ 64, 153 (1994).
15. E.G.Ponyatovsky and O.I.Barcalov, Mat. Sci. Rep. 8, 147 (1992).
16. А.Ф.Гончаров, Письма в ЖЭТФ 51, 368 (1990).
17. A.R.Evans and T.R.Wilshaw, Acta Met. 24, 939 (1976).
18. J.Haines and J.M.Leger, Solid State Commun. 90(6), 361 (1994).
19. А.В.Курдюмов, В.Г.Малоговец, Н.В.Новиков и др., *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора*: Справочник, М.: Металлургия, 1994.
20. P.C.Kelires, Phys. Rev. B 47, 1829 (1993).
21. P.J.Martin, S.W.Filipcuk, R.P.Netterfield et al., J.Mater. Sc. Lett. 7, 410 (1988).
22. E.N.Yakovlev and O.A.Voronov, High Temp-High Press 1995 (to be published).