

## МЕХАНИЗМ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова*

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

Поступила в редакцию 24 октября 1996 г.

Путем нагрева фуллерита  $C_{60}$  под давлением  $P = 12.5$  ГПа синтезирован ряд кристаллических фаз, соответствующих различным стадиям трехмерной полимеризации и разрушения молекул  $C_{60}$ . Структура фаз может быть идентифицирована как ГЦК, причем период решетки уменьшается с увеличением температуры нагрева. Предложена модель трехмерной полимеризации, которая рассматривает параметр решетки как непрерывную функцию доли ковалентно связанных молекул и позволяет оценить число атомов в  $sp^3$ -состоянии. Твердость полимеризованных ГЦК фаз рассматривается в рамках перколяции жесткости. Экспериментально показано, что период  $a \approx 13.8 \text{ \AA}$  является пороговым для образования трехмерно жесткого полимера  $C_{60}$ . Обнаружено качественное различие в тепловой стабильности сильно и слабо полимеризованных фаз.

PACS: 81.05.Tr, 81.40.Vw

Фуллерит, конденсированная кристаллическая фаза из связанных ван-дер-ваальсовыми силами молекул фуллерена, является новым и чрезвычайно интересным объектом для физики углеродных материалов [1, 2]. Фазовые превращения в фуллерите  $C_{60}$  под давлением весьма многообразны. При достаточно высоких давлениях ( $P \sim 20$  ГПа и выше) и температурах ( $T \sim 1000^\circ\text{C}$ ) наблюдалось разрушение молекул  $C_{60}$  и происходили необратимые переходы, как в неупорядоченные фазы различной природы [3–8], так и в микрокристаллический графит [3, 5, 7] и алмаз [4, 5, 9]. В области меньших давлений и температур были обнаружены структурные превращения, связанные с ориентационным упорядочением [10] и полимеризацией [11–14], то есть образованием между молекулами связей более сильных, чем ван-дер-ваальсовы. В настоящее время механизм полимеризации фуллерита связываются с образованием двух ковалентных связей между парой молекул, что приводит к заметному уменьшению расстояния между молекулами [14–18]. При нагревании фуллерита в диапазоне  $P \leq 8$  ГПа наблюдалась одномерная (1D) и двумерная (2D) полимеризации [14].

В случае более высоких давлений ( $P = 12.5$  ГПа) оказалось, что при нагревании фуллерита разрушению молекул предшествует образование кристаллических фаз, структура которых соответствует трехмерно (3D) полимеризованному ГЦК кристаллу [7]. Полимеризованные ГЦК фазы с различными периодами были получены разными авторами [8, 13, 15], причем период решетки зависел от температуры и давления синтеза. Однако механизм 3D полимеризации в настоящее время практически не изучен.

Целью настоящей работы было исследование механизма 3D полимеризации. При постоянном давлении  $P = 12.5$  ГПа и различных температурах была получена серия образцов, соответствующих различным стадиям 3D полимеризации, и исследована их структура, микротвердость и тепловая стабильность. Предложена модель, позволяющая связать степень полимеризации с периодом

решетки и механическими характеристиками, а также оценить долю атомов в  $sp^3$ -состояниях.

Синтез образцов проводился из порошка фуллерита с содержанием  $C_{60}$  не менее 99.9%, приготовленного в Российском научном центре "Курчатовский институт". Для создания высокого давления до 13 ГПа была использована камера "тороид" с модифицированным профилем, детали синтеза описаны в [7]. Структура полученных образцов исследовалась методом рентгеновской дифракции ( $CuK\alpha$ ). Плотность образцов определялась пикнометрическим методом. Исследование механической твердости проводилось методом Виккерса при нагрузках на пирамидку 1.96 и 5.5 Н. Тепловая стабильность образцов изучалась с помощью дериватографа-С (МOM) (скорость нагрева 20 К/мин).

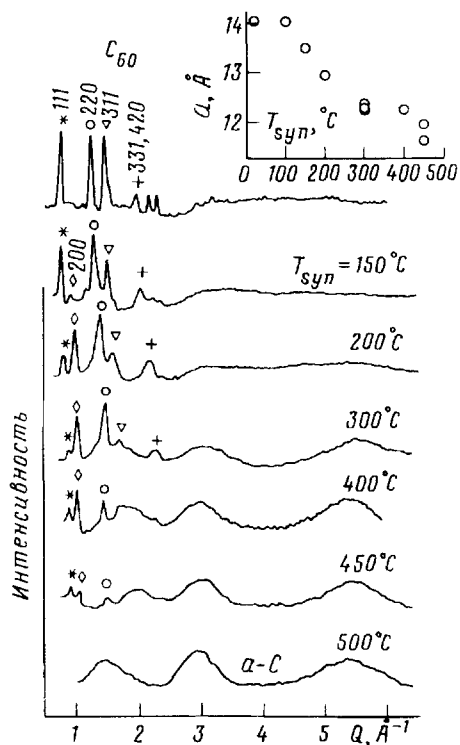


Рис.1. Картины рентгеновской дифракции для исходного фуллерита (верхняя кривая) и для образцов, полученных нагреванием  $C_{60}$  до различных температур  $T_{syn}$  при  $P = 12.5$  ГПа с последующей закалкой. Интенсивность представлена как функция волнового вектора рассеяния  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ . На вставке показана зависимость параметра решетки от температуры синтеза

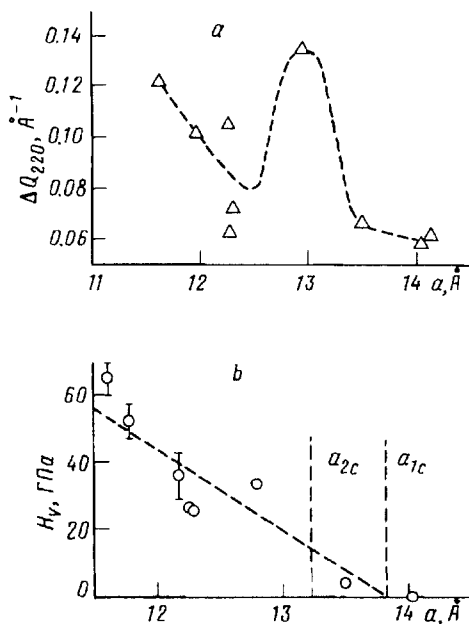


Рис.2. Зависимость а) ширины на полувысоте рефлекса (220) и б) твердости образцов от параметра решетки. Штриховые линии приведены как руководство для глаз. Вертикальные линии соответствуют порогам  $a_{1c}$  и  $a_{2c}$  (см. текст) для перколяции жесткости. Твердость наименее плотного образца ( $a = 14.4 \text{ \AA}$ ) равна  $0.15 \pm 0.05$  ГПа

Структурные данные для полученных фаз представлены на рис.1. Видно, что с ростом температуры обработки  $T_{syn}$  происходит эволюция кристалличе-

ской решетки и растет степень разупорядочения образца. При  $T_{\text{зуп}} = 500^\circ \text{C}$  образец полностью разупорядочен.

Оказалось, что структура всех полученных кристаллических фаз может быть идентифицирована как ГЦК. При этом параметр решетки уменьшается с температурой нагрева (рис.1), а расчетная кристаллографическая плотность для кристаллических фаз в пределах погрешности согласуется с измеренной плотностью образцов. Расчетные и экспериментальные интенсивности кристаллических рефлексов для образцов с периодом больше  $12\text{\AA}$  (образцы 1–7) также находятся в хорошем согласии, если в качестве молекулярного структурного фактора  $S_{60}$  взять фактор однородной сферы, то есть  $F_m \sim \sin(QR)/QR$ , где  $Q$  – волновой вектор рассеяния и  $R \approx 3.5\text{\AA}$  – радиус молекулы фуллерена [1]. В соответствии с этим, для решеток с периодом, близким к исходному фуллериту ( $14.17\text{\AA}$ ) [1], рефлекс (200) практически не виден, а при  $a \approx 12.1 - 12.2\text{\AA}$  интенсивность, близкую к нулевой, имеет рефлекс (111). Для образцов с  $a < 12\text{\AA}$  приближение сферического молекулярного фактора становится непригодным, что указывает на значительные искажения исходных молекул  $S_{60}$  или их частичное разрушение и согласуется с наблюдением интенсивных аморфных гало в структурных данных. Следует отметить, что достоверность идентификации структуры по пяти линиям невелика. Поэтому в полученных фазах вполне возможны отклонения от ГЦК симметрии. Однако характер расположения молекул и расстояния между ними должны быть близкими к наблюдаемым в ГЦК структуре.

Зависимость параметра решетки от температуры обработки под давлением (вставка на рис.1) носит квазинепрерывный характер, что согласуется с литературными данными [7, 8, 13, 15]. В то же время известно, что длина ковалентной связи изменяется слабо в твердых телах. Расчеты для различных полимерных конфигураций из  $S_{60}$  дают длину связи между молекулами около  $1.6\text{\AA}$  [16–18].

Основу предлагаемой модели составляет предположение, что в полимерных ГЦК фазах пара ближайших молекул может находиться в двух различных состояниях, будучи связанной ковалентными или ван-дер-ваальсовыми силами. При этом наблюдаемый период является непрерывной функцией доли ковалентно связанных (полимеризованных) пар и получается усреднением по решетке с беспорядком типа и длины связи. Крайними состояниями должны быть ГЦК решетки исходного фуллерита ( $a_0 = 14.17\text{\AA}$ ) и полностью 3D-полимеризованная фаза с некоторым периодом  $a_p$ . Величину  $a_p$  можно оценить, взяв расстояние между слабо сжимаемыми [2] молекулами ( $R \approx 3.5\text{\AA}$ ) равным длине связи  $1.6\text{\AA}$  между молекулами в полимерных фазах [16–18]. При этом  $a_p \approx 12.2\text{\AA}$ . Необходимо отметить, что эксперимент и расчеты дают для 1D и 2D фуллереновых полимеров межмолекулярное расстояние  $\approx 9\text{\AA}$  [14, 16–18], что соответствует несколько большей величине  $a_p$  для 3D ГЦК решетки. В пользу первой оценки  $a_p \approx 12.2\text{\AA}$  указывает тот факт, что согласно данным рентгеновской дифракции для фаз с периодом  $a > 12\text{\AA}$  можно говорить о сохранении сферических молекул  $S_{60}$  как исходных структурных единиц.

Предлагаемая модель рассматривает частично полимеризованный фуллерит аналогично твердым растворам замещения, только в данном случае речь идет не о разных атомах, а о разных типах связи. По аналогии с законом Vegard, для твердых растворов период решетки полимеризованной фазы должен быть

в первом приближении линейной функцией от доли полимеризованных пар  $n_p$ :

$$a = a_0 + (a_p - a_0)n_p. \quad (1)$$

Расчеты показывают, что образование двух ковалентных связей между парой молекул энергетически значительно выгоднее, чем альтернативные механизмы полимеризации [16], то есть связь между двумя молекулами должна осуществляться четырьмя атомами в  $sp^3$ -состоянии. Отсюда легко получить оценку для доли  $sp^3$ -атомов от общего числа в 3D-полимере из молекул  $C_{60}$ :  $n(sp^3) = 2n_p Z/60$ , где  $Z = 12$  – число ближайших соседей в ГЦК решетке.

По аналогии с твердыми растворами в ГЦК кристалле с двумя типами и характерными длинами связи, должен существовать разброс в атомных позициях, связанный с беспорядком распределения по типу связи. Статические флуктуации в положении атомов будут наибольшими в области промежуточных концентраций  $n_p \sim 0.5$ , где присутствуют в значительном количестве межмолекулярные связи обоих типов. На рис.2а представлена зависимость ширины линии на полувысоте пика от периода решетки для рефлекса (220). Видно, что наибольшая ширина линии, а следовательно, и беспорядок в системе наблюдаются для фазы с  $a \approx 12.96 \text{ \AA}$ , промежуточной между 3D-полимеризованными и деполимеризованным состояниями. Аналогичное поведение характерно и для других рефлексов. Можно отметить рост ширины линии для фаз с сильным искажением исходных молекул ( $a < 12 \text{ \AA}$ ).

Еще одним важным следствием, вытекающим из предлагаемой модели, является предсказание качественного поведения механических свойств полимеризованных фаз и возможность введения критерия 3D-полимеризации. Когда период ГЦК полимера близок к исходному  $a_0$ , то полимеризованными будут отдельные кластеры. Такая ситуация наблюдалась при фотополимеризации [15]. Подобные фазы должны быть, очевидно, такими же "мягкими", как исходный фуллерит, и не являются, строго говоря, 3D-полимерами. В то же время, при  $a \rightarrow a_p$  мы имеем дело с жесткой ковалентной сеткой. Переход между двумя пределами, по-видимому, должен описываться в терминах перколяции жесткости [19], определяемой степенью связанности молекул. Для ковалентных связей с угловой жесткостью появление упругости в трехмерной сетке атомов происходит при среднем координационном числе  $z_{1c} = 2.4$  [19]. В случае системы частично связанных пар молекул в ГЦК решетке это дает пороговую концентрацию  $n_{1c} = 0.2$  и из уравнения (1) период  $a_{1c} \approx 13.8 \text{ \AA}$ . Оценка сверху для порога может быть получена, если рассмотреть связи между молекулами без угловой жесткости. Тогда для жесткости системы на каждые 3 поступательные степени свободы молекулы (вращение можно исключить из топологических соображений) необходимо 3 связи, то есть пороговое координационное число для ковалентно связанных пар молекул  $z_{2c} = 6$ . Отсюда для верхнего порога жесткости  $n_{2c} = 0.5$  и период  $a_{2c} \approx 13.2 \text{ \AA}$ .

На рис.2b показаны экспериментальные результаты измерения твердости, которые подтверждают приведенный анализ. Из этого рисунка очевидно, что трехмерная жесткость возникает уже на первом пороге  $a_{1c} \approx 13.8 \text{ \AA}$ , сравнение с которым может рассматриваться как критерий 3D-полимеризации. Заметим, что увеличение твердости при  $a < a_p$ , когда полимеризация уже закончена, связано, по-видимому, с сильной деформацией и разрушением молекул и дальнейшим увеличением доли  $sp^3$ -атомов.

Имеющиеся литературные данные [7,8,20] указывают на существенное различие рамановских спектров ГЦК-фаз со слабой и сильной степенью поли-

меризации. Рамановские спектры 3D-полимеризованных фаз [7] свойственны, скорее, аморфным твердым телам, тогда как рамановские спектры 1D- и 2D-полимеризованных фаз имеют ясно выраженные узкие пики [17, 18, 20]. Возможная причина этого связана с беспорядком типа связи в 3D-полимерах и несоответствием симметрии молекулы  $C_{60}$  и образуемой ГЦК решетки.

Изохронные отжиги образцов до  $500^\circ\text{C}$  позволили выявить существенные различия в тепловой стабильности ГЦК фаз с разными периодами. Образец с  $a = 13.5 \text{ \AA}$  при нагреве перешел в исходный фуллерит пиком тепловыделения  $\Delta Q \sim 300 \text{ КДж/г}$  в интервале  $150\text{--}250^\circ\text{C}$ , что согласуется с данными работы [13]. В исходные кристаллы  $C_{60}$  трансформируются при температуре  $200^\circ\text{C}$  также 1D- и 2D-полимеры из  $C_{60}$  [14]. В случае более плотной ГЦК фазы ( $a = 12.95 \text{ \AA}$ ) отжиг до  $500^\circ\text{C}$  приводил лишь к незначительному увеличению периода до  $\approx 13.1 \text{ \AA}$ . Отжиг сильно полимеризованных фаз ( $a \leq 12.3 \text{ \AA}$ ) не приводил к каким-либо заметным изменениям в структуре образцов, что согласуется с представлением о 3D-полимере, как о жесткой ковалентной  $sp^2 - sp^3$ -сетке.

Таким образом, на основании экспериментальных данных и предложенной модели можно выделить основные этапы 3D-полимеризации: 1) образование кластеров из молекул  $C_{60}$ ; 2) формирование жесткой трехмерной сетки из молекул; 3) искажение и разрушение исходных сферических структурных единиц  $C_{60}$ ; 4) формирование аморфной  $sp^2 - sp^3$ -сетки из атомов углерода. Для дальнейшего развития и подтверждения модели несомненный интерес представляло бы экспериментальное определение доли  $sp^3$ -состояний в полимерных фазах и компьютерное моделирование 3D-полимеризации.

Авторы выражают благодарность Ю.А.Клюеву и А.М.Налетову за измерение микротвердости некоторых образцов, а также Р.А.Садыкову и Н.В.Каляевой за помощь при проведении экспериментов.

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

1. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов, УФН **165**, 977 (1995).
2. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, УФН **166**, 893 (1996).
3. C.S.Yoo and W.J.Nellis, Science **254**, 1489 (1991).
4. C.S.Yoo, W.J.Nellis, M.L.Satler, and R.G.Musket, Appl. Phys. Lett. **61**, 273 (1992).
5. J.L.Hodeau, J.M.Tonnerre, B.Bouchetffabre et al., Phys. Rev. **B50**, 10311 (1994).
6. H.Hirai, K.Kondo, N.Yoshizawa, and M.Shiraishi, Appl. Phys. Lett. **64**, 1797 (1994).
7. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, Ю.В.Антонов и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 328 (1995).
8. V.D.Blank, S.G.Buga, N.R.Serebryanaya et al., Phys. Lett. **A205**, 208 (1995).
9. M.Núñez-Regueiro, P.Monceau, and J.L.Hodeau, Nature **355**, 237 (1992).
10. A.P.Jephcoat, J.A.Hriljac, L.W.Finger, and D.E.Cox, Europhys. Lett. **25**(6), 429 (1994).
11. I.O.Bashkin, V.I.Rashchupkin, A.F.Gurov et al., J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7491(1994).
12. C.S.Yoo and W.J.Nellis, Chem. Phys. Lett. **198**, 379 (1992).
13. Y.Iwasa, T.Arima, R.M.Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
14. M.Núñez-Regueiro, L.Marques, J.-L.Hodeau et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).
15. A.M.Rao, P.Zhou, K.-A.Wang et al., Science **259**, 955 (1993).
16. G.B.Adams, J.B.Page, O.F.Sankey, and M.O'Keeffe, Phys. Rev. **B50**, 17471 (1994).
17. M.R.Pederson and A.A.Quong, Phys. Rev. Lett. **74**, 2319 (1995).
18. D.Porezag, M.R.Pederson, T.Frauenheim, and T.Kohler, Phys. Rev. **B52**, 14963 (1995).
19. H.He and M.F.Thorpe, Phys. Rev. Lett. **54**, 2107 (1985).
20. U.D.Venkateswaran, D.Sanzi, J.Krishnappa et al., Phys. Status Solidi (b) (to be published).