

PACS: 62.50.+p, 61.48.+c, 64.70.–p

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

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{70} ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН
ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 125412, Россия
E-mail: vlvm@ihed.ras.ru

Выполнено экспериментальное исследование ударно-иницированных фазовых превращений фуллерена C_{70} с гексагональной плотноупакованной (HCP) структурой. Установлено, что в условиях ступенчатого ударно-волнового сжатия фуллерен C_{70} испытывает серию полиморфных фазовых превращений. Кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с HCP-структурой стабильна вплоть до давления 8 GPa. В области давлений 9–23.5 GPa фиксируется фазовое превращение HCP-структуры в гранецентрированную кубическую (FCC), глубина которого увеличивается с ростом ударного давления. При дальнейшем повышении ударного давления происходит разрушение молекул фуллерена C_{70} с образованием графитоподобного углерода.

Введение

По сравнению с фуллереном C_{60} фазовые превращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях на настоящий момент изучены значительно хуже [1]. При нормальных условиях фуллерен C_{70} в зависимости от способа получения существует в виде молекулярного кристалла с FCC-, HCP- или ромбоэдрической (R) структурой [1].

Области термической стабильности различных кристаллических модификаций фуллерена C_{70} при низком ($P \leq 10^5$ Pa) давлении были установлены в работах [2–4]. Было показано, что моноклинная структура стабильна при температурах ниже ~ 280 K, ромбоэдрическая – в диапазоне 280–345 K и FCC – выше ~ 345 K.

Фазовые превращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях ранее исследовались в диапазоне давлений до ~ 12.5 GPa с помощью алмазных наковален и камер высокого давления различной конструкции [5–11]. Фазовая диаграмма фуллерена C_{70} (рассматриваемого как индивидуальное молекулярное соединение, а не как одна из аллотропных модификаций углерода), построенная на основании экспериментов [2–8] (см. также обзор [1]), приведена на рис. 1.

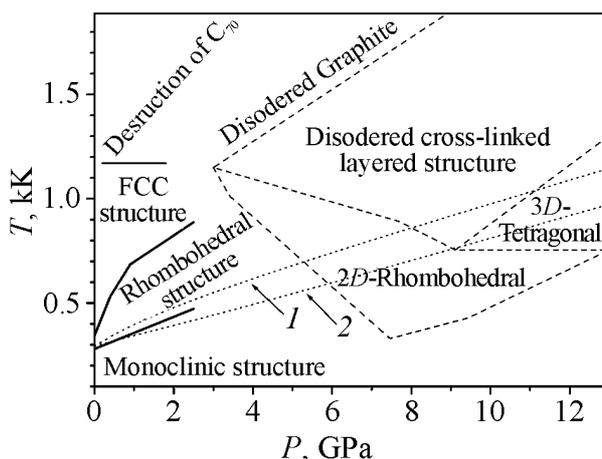


Рис. 1. Фазовая диаграмма фуллерена C_{70} , построенная в соответствии с результатами работ [1–8]: — — фазовые границы; - - - - границы областей термодинамических параметров синтеза некоторых полимеризованных структур, полученных на основе фуллерена C_{70} [10,11]; ... — ударные адиабаты: 1 – пористого графита [12], 2 – фуллерена C_{60} [13] с исходными плотностями 1.64 g/cm^3

Необходимо отметить, что имеющиеся экспериментальные данные, касающиеся положения границ областей термодинамической стабильности различных кристаллических модификаций фуллерена C_{70} , в ряде случаев противоречат друг другу [1].

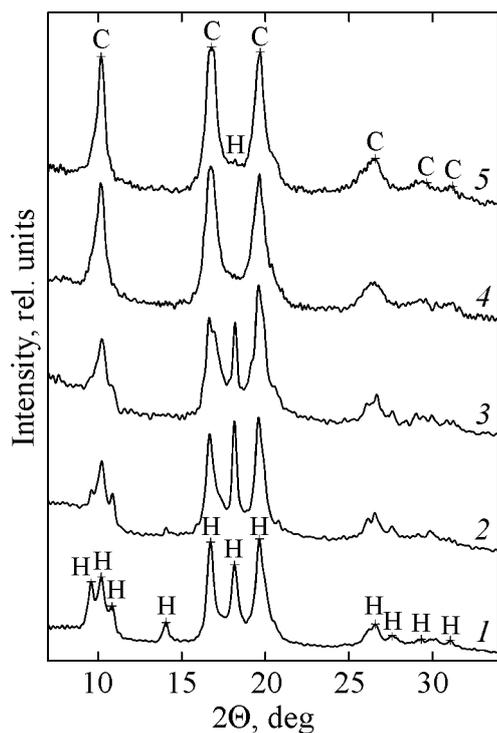


Рис. 2. Рентгенограммы ($\text{Cu } K\alpha$ -излучение) исходного образца (1) и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} до давлений, GPa: 2 – 8, 3 – 9, 4 – 14, 5 – 19. Дифракционные пики соответствуют кристаллическим фазам фуллерена C_{70} : H – HCP; C – FCC

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 (полимеризацией) [9–11]. Термодинамические параметры синтеза некоторых полимеризованных структур, полученных на основе фуллерена C_{70} , также приведены на рис. 1.

Ранее нами была выполнена серия экспериментов по исследованию фазовых превращений фуллерена C_{70} при ударно-волновом нагружении в диапазоне давлений до 52 GPa [14]. В качестве исходного материала использовали фуллерен C_{70} полифазного состава (смесь HCP и R кристаллических модификаций C_{70}). В данной работе приводятся результаты экспериментов по ударно-волновому нагружению фуллерена C_{70} монофазного (HCP) состава в диапазоне давлений 8–19 GPa.

Постановка эксперимента

Исходный поликристаллический фуллерен C_{70} (~ 99.5%) был изготовлен в Институте металлоорганической химии РАН (Н. Новгород). Рентгенофазовый анализ показал, что материал содержит только НСР-фазу фуллерена C_{70} с параметрами решетки $a = 1.068$ и $c = 1.737$ nm (рис. 2).

Порошок фуллерена C_{70} запрессовывали между двумя медными пробками в стальную ампулу сохранения. Плотность образцов составляла 1.64 g/cm³. Образцы имели толщину 0.3–0.4 mm и диаметр 15 mm. Максимальные ударные давления достигались в течение нескольких циркуляций волн в образце (ступенчатое ударно-волновое сжатие) и достигали 8, 9, 14 и 19 GPa. Более подробно постановка эксперимента описана в работе [14].

Результаты экспериментов

Результаты микроструктурных исследований материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} , представлены в таблице и на рис. 2. В материале, сохраненном после ударно-волнового нагружения фуллерена до давления 8 GPa, доминирующей кристаллической фазой являлся C_{70} с НСР-структурой, имеющий параметры кристаллической решетки $a = 1.065$ nm, $c = 1.734$ nm, $c/a = 1.63$. Согласно литературным данным такая величина c/a характерна для «идеальной» гексагональной структуры C_{70} . Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы составлял 25–30 nm.

Таблица

Фазовый состав исходных образцов и материала, сохраненного после ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} (vol.% от кристаллической части материала)

Ударное давление, GPa	НСР	FCC	R	НСР	FCC	НСР ₂
	[14]			настоящая работа		
Исходный фазовый состав	47	0	53	100	0	0
8	–	–	–	88	0	12
9	27	73	0	40	60	0
14	16	84	0	15	85	0
19	12	88	0	11	89	0
23.5	0	5	0	–	–	–

Вторая кристаллическая фаза C_{70} , зафиксированная в материале (в дальнейшем изложении – НСР₂) также имела гексагональную структуру. Параметры кристаллической решетки НСР₂: $a = 1.017$ nm, $c = 1.861$ nm ($c/a = 1.83$). Считается, что данной фазе соответствует дефектная НСР-структура [2]. НСР₂ занимала около 12% объема кристаллической части образца. Помимо кристаллических фаз, в сохраненном материале присутствовало в небольшом количестве рентгеноаморфное вещество (вероятно, мономолекулярный фуллерен C_{70}).

Кристаллическая часть материала, сохраненного после нагружения фуллерена до давления 9 GPa, включала две фазы (см. таблицу). Одна из них имела FCC-структуру с параметром решетки $a = 1.502$ nm. У второй фазы с HCP-структурой $a = 1.062$ nm, $c = 1.732$ nm ($c/a = 1.63$). Размер ОКР у FCC-фазы составлял 15–20 nm, у HCP-фазы – около 30 nm. Сохраненный материал также содержал небольшое количество мономолекулярной составляющей C_{70} .

В материале, сохраненном после нагружения фуллерена до давлений 14 и 19 GPa доминирует фаза с FCC-структурой (см. таблицу). Размер ОКР составляет соответственно 13 и 14 nm, а параметр кристаллической решетки кубического C_{70} – в обоих случаях $a = 1.501 \pm 0.001$ nm. В исследованных образцах также присутствует фаза C_{70} с HCP-структурой. По сравнению с исходным фуллереном C_{70} в сохраненном материале величина c/a у HCP-фазы несколько выше, размер ОКР превышает 100 nm (в исходном эта величина составляла ~ 30 nm). Таким образом, сохранившаяся часть гексагональной фазы в процессе экспериментов подверглась рекристаллизации.

Выводы

Сравнивая результаты, полученные в данной работе, с опубликованными в [14] (см. таблицу), можно сделать заключение, что во всем исследованном диапазоне давлений результаты ударно-волнового нагружения фуллерена C_{70} с различным исходным фазовым составом качественно совпадают. Кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с HCP-структурой в условиях ступенчатого ударно-волнового нагружения стабильна вплоть до давления 8 GPa. В области давлений 9–23.5 GPa фиксируется фазовое превращение HCP \rightarrow FCC, глубина которого увеличивается по мере роста интенсивности нагружения: в образцах, сохраненных после ударно-волнового нагружения C_{70} до давления 23.5 GPa, наблюдается лишь кристаллическая модификация фуллерена C_{70} с FCC-структурой (~ 5 vol.%) При дальнейшем повышении ударного давления происходит полное разрушение молекул фуллерена C_{70} с образованием графитоподобного углерода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №07-02-00625).

1. B. Sundqvist, Adv. Phys. **48**, 1 (1999).
2. M.A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J.I. de Boer, S. van Smaalen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S. Muto, J. van Landuyt, Chem. Phys. **166**, 287 (1992).
3. G.B.M. Vaughan, P.A. Heiney, D.E. Cox, J.E. Fisher, A.R. McGhie, A.L. Smith, R.M. Strongin, M.A. Cichy, A.B. Smith III, Chem. Phys. **178**, 599 (1993).
4. E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J-P. Issi, C. Fabre, A. Rassat, Phys. Rev. **B47**, 1705 (1993).

5. H. Kawamura, Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Aoki, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1675 (1993).
6. A. Ludin, A. Soldatov, B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* **30**, 469 (1995).
7. H. Kawamura, M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Shinohara, H. Sat, Y. Saito, *Solid State Commun.* **83**, 563 (1992).
8. C.S. Sundar, P.Ch. Sahu, V.S. Sastry, G.V.N. Rao, V. Sridharan, M. Premila, A. Bharathi, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, D.V.S. Muthu, A.K. Sood, *Phys. Rev.* **B53**, 8180 (1996).
9. Y. Iwasa, T. Furudate, T. Fukawa, T. Ozaki, T. Mitani, T. Yagi, T. Arima, *Appl. Phys.* **A64**, 251 (1997).
10. V.D. Blank, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, S.G. Buga, V.N. Denisov, B.N. Mavrin, A.N. Ivlev, S.N. Sulyanov, N.A. Lvova, *Phys. Lett.* **A248**, 415 (1998).
11. V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, O.M. Zhigalina, *Carbon* **38**, 2051 (2000).
12. K.V. Khishchenko, V.E. Fortov, I.V. Lomonosov, *Int. J. of Thermophysics* **26**, 479 (2005).
13. K.V. Khishchenko, V.V. Milyavskiy, A.V. Utkin, V.V. Yakushev, A.Z. Zhuk, V.E. Fortov, *Diamond and Related Materials* **16**, 1204 (2007).
14. V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, *Diamond and Related Materials* **14**, 1924 (2005).

S.N. Sokolov, V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina, D.M. Zhernokletov, A.Z. Zhuk

PHASE TRANSITIONS OF C₇₀ FULLERITE UNDER SHOCK-WAVE LOADING

Shock-induced phase transitions of C₇₀ fullerite with hexagonal close-packed (HCP) structure were experimentally studied. It was found that C₇₀ fullerite undergoes a series of polymorphic phase transitions in conditions of step-like shock-wave compression. HCP structure of C₇₀ fullerite remained practically unchanged at shock pressure of 8 GPa. Shock-induced transformation of HCP structure into face centered cubic (FCC) structure was fixed at pressures in the range 9 to 23.5 GPa. Depth of this transformation was increasing with growth of shock pressure. With further growth of shock pressure the destruction of C₇₀ molecules occurs. This destruction is accompanied by the formation of graphite-like carbon.

Fig. 1. Phase diagram of fullerite C₇₀ constructed on the basis of works [1–8]: — – phase boundaries; ——— – boundaries of areas of thermodynamic parameters of synthesis for some polymerized C₇₀ structures [10,11]; ···· – the Hugoniot: 1 – porous graphite [12], 2 – fullerite C₆₀ (1.64 g/cm³) [13]

Fig. 2. X-ray scans (Cu K_α-radiation) of the starting specimen (1) and materials recovered after shock-wave loading of C₇₀ fullerite up to the pressures, GPa: 2 – 8, 3 – 9, 4 – 14, 5 – 19. Diffraction peaks correspond to crystalline phases of C₇₀ fullerite: H – HCP; C – FCC