

Полиаморфный переход в аморфных фуллеритах

© С.С. Агафонов, В.П. Глазков, И.Ф. Кокин, В.А. Соменков

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: somenkov@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2009 г.

В окончательной редакции 6 октября 2009 г.)

С помощью механоактивации (размола в шаровой мельнице) получены образцы аморфных фуллеритов и методом дифракции нейтронов изучена их структура. При высокотемпературном (600–1700°C) отжиге аморфных фуллеритов обнаружен полиаморфный переход из молекулярного стекла в атомарное, сопровождающийся исчезновением фуллеренных гало при малых углах рассеяния.

Работа поддержана РФФИ (грант № 09-02-00464а).

1. Введение

Фазовые переходы в неупорядоченных системах (аморфных телах, жидкостях и т.п.), называемые иногда полиаморфными переходами [1], происходят при изменении термодинамических параметров: давления [2,3], температуры [4], а также при облучении [5,6]. В отличие от полиморфных превращений в кристаллических системах, в которых переходы обусловлены прежде всего изменением энтропии, полиаморфные переходы связаны в первую очередь с изменением внутренней энергии (типа связи, координации ближайших соседей и т.п.), особенно при наличии соответствующих кристаллических аналогов. В кристаллах простых веществ известны переходы из молекулярной фазы в атомарную, например в иоде при высоких давлениях [7], в фуллеренах при высоких температурах и давлениях [8–10], причем в последнем случае переход сопровождается либо полимеризацией, либо аморфизацией с образованием наноалмаза после быстрой закалки [8]. В настоящей работе мы попытались выяснить возможность таких переходов в аморфных системах на примере углерода, изучая температурную эволюцию молекулярной фазы аморфных фуллеритов дифракционными методами.

2. Методика эксперимента

Исходные образцы фуллеренов C₆₀ чистотой 99.5% производства НеоТекПродакт были получены высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и дальнейшим хроматографическим разделением. Примесный состав этих образцов был определен методом искровой масс-спектрометрии в аналитико-сертификационном центре Гиредмета по большинству элементов Периодической системы; было установлено, что основными примесями являются примеси серы (0.09 wt.%), алюминия (0.0006 wt.%), кремния (0.0008 wt.%). Нейтронограммы исходных кристаллических фуллеренов соответствовали ГЦК-решетке с периодом $a = 14.16 \text{ \AA}$ и обеспечивали хорошее согласие с экспериментом (так что различие

экспериментальных и расчетных интенсивностей R_b не превышает 4%).

Аморфные фуллериты получали методом механоактивации, размалывая небольшие навески ($\sim 1\text{--}1.5 \text{ g}$) кристаллического фуллерита C₆₀ в мельнице типа Frisch при малых скоростях размола в течение длительного (до 120 h) времени, фиксируя структурные изменения методом нейтронной дифракции. Нейтронные эксперименты проводили на модернизированном дифрактометре ДИСК, установленном на канале № 6 исследовательского реактора ИР-8 в РНЦ „Курчатовский институт“.

Из рис. 1 видно, что с увеличением длительности размола на месте дифракционных пиков, характерных для кристаллического фуллерита C₆₀, возникают широкие фуллеренные гало, типичные для аморфных (мелкокристаллических) фаз. При этом дифракционная картина перестает изменяться, начиная со времени размола 40–60 h, а размеры частиц, оцененные по ширине гало, составляют 2–4 nm. Полученные таким образом образцы подвергали высокотемпературному (до 1700°C) ступенчатому отжигу в вакуумной печи в течение 4 h в каждом цикле, а затем охлаждали до комнатной температуры.

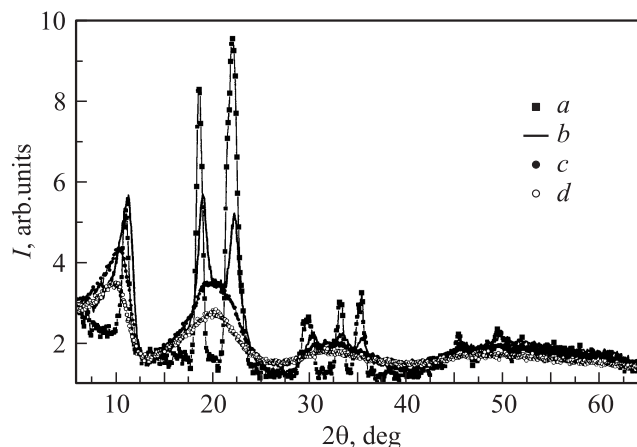


Рис. 1. Нейтронограммы фуллеритов в зависимости от времени размола t при низкоскоростной ($< 100 \text{ min}^{-1}$) механоактивации: a — исходный C₆₀, t , h: b — 21, c — 44, d — 58.

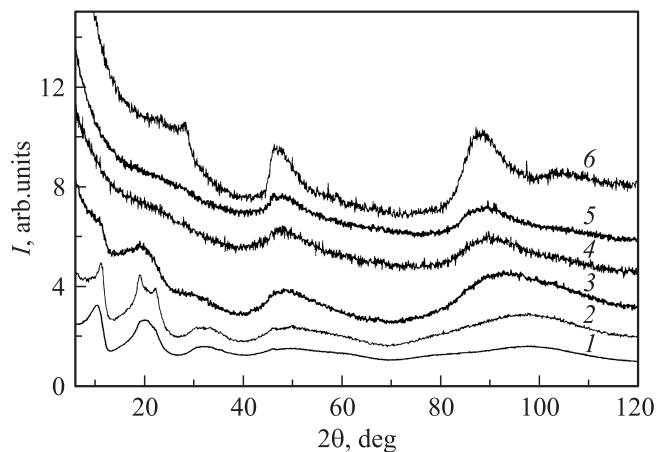


Рис. 2. Изменения нейтронограмм аморфных фуллеритов после отжига при различных температурах. T , °C: 1 — 20, 2 — 600, 3 — 700, 4 — 800, 5 — 1000, 6 — 1500.

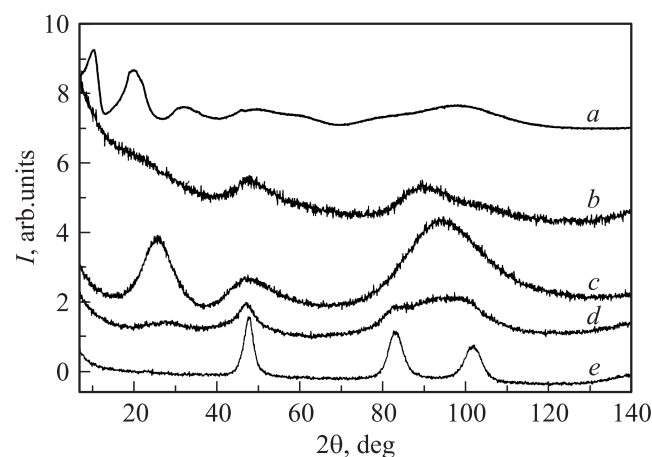


Рис. 3. Сопоставление нейтрон-дифракционных картин различных аморфных углеродных фаз. *a* — нейтронограмма фуллереноподобной аморфной фазы после механоактивации („молекулярное стекло“), *b* — нейтронограмма алмазоподобной аморфной фазы после высокотемпературного отжига („атомарное стекло“), *c* — нейтронограмма аморфного графита, *d* — нейтронограмма облученного аморфного алмаза, *e* — нейтронограмма наноалмаза.

3. Результаты и обсуждение

По мере увеличения температуры отжига дифракционная картина изменяется (рис. 2). Исходные фуллеренные гало сужаются, постепенно возвращаясь к картине, характерной для исходной кристаллической фазы. Однако при дальнейшем повышении температуры отжига первые фуллеренные гало, соответствующие межмолекулярным расстояниям, уменьшаются и исчезают, в то время как гало при больших углах рассеяния остаются неизменными или даже возрастают. Сопоставление этой картины с полученными нами нейтрон-дифракционными данными для других аморфных модификаций углерода (аморфного графита, облученного алмаза, наноалмазов

(рис. 3)) показывает, что положения гало высокотемпературной фазы совпадают с таковыми только для алмаза, но они более размыты, чем в наноалмазе, что соответствует меньшим размерам частиц. Из полученных результатов следует, что в отличие от кристаллических в аморфных фуллеритах при $T > 600^\circ\text{C}$ имеет место полиаморфный переход из молекулярной (фуллереноподобной) фазы в атомарную (алмазоподобную). Аналогичная ситуация наблюдается и в смесях C_{60} – C_{70} (70 wt.% C_{60} , 30 wt.% C_{70}), с той лишь разницей, что в этом случае температура перехода несколько выше (на 50–100°С) по сравнению с чистым C_{60} .

4. Заключение

Таким образом, установлено, что температурная эволюция аморфных (мелкокристаллических) фуллеритов может происходить двояким способом: частичной кристаллизацией при низких температурах и переходом из молекулярной фазы в атомарную. Это показывает, что при малых размерах частиц атомы на их границах могут быть связаны не только слабыми (ван-дер-ваальсовыми) межмолекулярными связями, но и сильными (ковалентными) межатомными связями, как показано схематически на рис. 4. В соответствии с этим оказалось, что температура возгонки T высокотемпературной

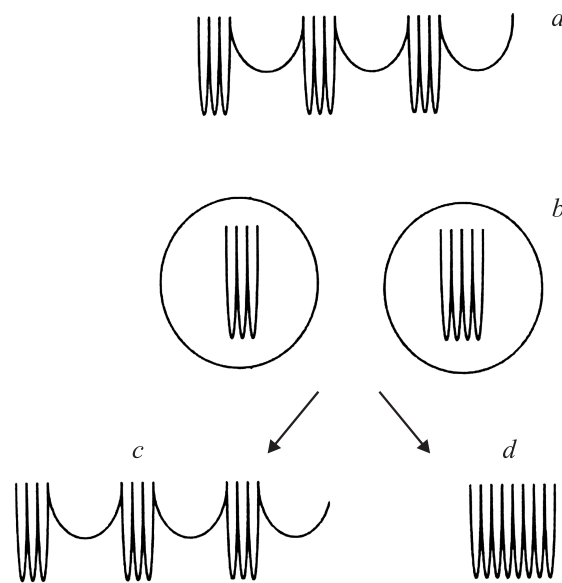


Рис. 4. Схема фазовых превращений при температурной эволюции аморфных фуллеритов. *a* — потенциальный рельеф в кристаллах фуллеритов (молекулярный кристалл), *b* — наноразмерные частицы в аморфных фуллеритах (молекулярное стекло), *c* — возврат в мелкокристаллическое состояние при низкотемпературном ($< 600^\circ\text{C}$) отжиге аморфных фуллеритов (начало кристаллизации молекулярного стекла), *d* — полиаморфный фазовый переход при высокотемпературном (800–1000°С) отжиге аморфных фуллеритов (переход из молекулярного (фуллереноподобного) стекла в атомарное (алмазоподобное)).

аморфной фазы составляет 1700°C , что почти в 2 раза выше $T_{\text{эвар}}$ кристаллической фазы (870°C) и превышает температуру плавления T_m многих практически интересных металлов (Fe, Ni, Al, Cu). Последнее обстоятельство делает перспективным использование этой фазы в качестве добавок для получения наноматериалов. Для того чтобы выяснить, какую роль в этом играют легкие атомы (O, N), которые могут попадать в аморфные фуллериты при длительной механоактивации на воздухе, мы повторили эксперименты в инертной атмосфере (He) и установили, что при отжиге имеет место тот же самый переход, поэтому решающую роль в переходе играет размер частиц, а не их состав.

Авторы признательны В.А. Глебову за проведение вакуумных отжигов при предельно высоких температурах.

Список литературы

- [1] C. Benmore, J. Siewenie. *Neutron News* **15**, 16 (2004).
- [2] E.G. Ponyatovsky. *High Press. Res.* **17**, 157 (2000).
- [3] C.A. Tulk, C.J. Benmore, J. Urquidi, D.D. Klug, J. Neuefeind, B. Tomberli, P.A. Egelstaff. *Science* **297**, 1320 (2002).
- [4] А.М. Балагуров, О.И. Баркалов, А.И. Колесников, Г.М. Миронова, Е.Г. Понятовский, В.В. Сеницын, В.К. Федотов. *Письма в ЖЭТФ* **53**, 30 (1991).
- [5] С.С. Агафонов, В.П. Глазков, В.А. Николаенко, В.А. Соменков. *Письма в ЖЭТФ* **81**, 3, 154 (2005).
- [6] В.И. Воронин, В.П. Глазков, Б.Н. Гощицкий, В.А. Соменков, А.Е. Теплых. XVII Совец. по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния. Тез. докл. Гатчина (2002). С. 169.
- [7] Е.Ю. Тонков. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. *Металлургия, М.* (1988). Т. 2. 358 с.
- [8] H. Hirai, K. Kondo, N. Yoshizawa, M. Shiraishi. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 14, 1797 (1994).
- [9] M. Moseler, H. Riedel, P. Gumbsch, J. Stäring, B. Mehlh. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 165 503 (2005).
- [10] V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitsky, N.R. Serebryanaya, M.Yu. Popov, B. Sundqvist. *Carbon* **36**, 319 (1998).