

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ ИЗ БЕНЗОЛЬНОГО РАСТВОРА

© *А.В.Талызин, В.В.Ратников, П.П.Сырников*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 7 февраля 1996 г.)

Предлагаются простые и эффективные методики выращивания монокристаллов фуллеренов из органических растворителей. Из бензола выращены кристаллы C_{60} и $C_{60/70}$ с размером до $3 \times 4 \times 0.2$ mm и тонкие иглы $C_{70} \cdot 6S_8$ длиной до 10 mm. Впервые детально исследованы условия кристаллизации C_{60} и $C_{60/70}$ из бензола, а также зависимость морфологии выращиваемых кристаллов от температуры.

Возрастающий интерес к исследованиям фуллеренов стимулирует развитие методов выращивания монокристаллов C_{60} и C_{70} , а также соединений на их основе. Первые попытки выращивания монокристаллов C_{60} были сделаны методом испарения раствора в органических растворителях. При этом наблюдалось образование сольватных кристаллов, в которых молекулы растворителя входят в структуру [1,2].

Появлялись также сообщения [3] о выращивании из бензола монокристаллов C_{60} , обладающих структурой ГЦК и свободных от растворителя, но крупных кристаллов при этом получено не было. До сих пор не исследован вопрос об условиях, в зависимости от которых при кристаллизации из раствора образуются или сольватные кристаллы, или кристаллы с ГЦК-структурой.

Большое распространение получил метод выращивания монокристаллов C_{60} и C_{70} из газовой фазы, с помощью которого к настоящему моменту получены наилучшие результаты [4]. Однако необходимо отметить, что этот метод имеет ограничения, связанные с относительно высокими температурами сублимации ($400-600^\circ\text{C}$), и не может быть использован для получения соединений на основе фуллеренов (например, с органическими комплексами), разлагающихся при температурах $< 400^\circ\text{C}$. Кроме того, методы выращивания монокристаллов из растворов, как правило, позволяют с большей точностью контролировать условия кристаллизации.

В настоящей работе мы представляем метод, позволяющий избежать некоторых существенных трудностей, свойственных методу выращивания монокристаллов фуллеренов из растворов в органических растворителях. Детально исследуются условия кристаллизации C_{60} и $C_{60/70}$ из бензола.

1. Метод выращивания

При выращивании монокристаллов фуллеренов из растворов в органических растворителях существуют следующие проблемы: 1) низкая растворимость C_{60} в таких растворителях, как бензол (1.5 g/l) и толуол (2.9 g/l) [5], что обуславливает необходимость использования значительных количеств растворителя для получения крупных кристаллов; 2) слабая зависимость растворимости от температуры, что делает необходимым использование метода испарения растворителя, а поскольку применяющиеся растворители токсичны, испарение значительных объемов нежелательно.

Существует также специфическая проблема: если производить испарение простым способом (во внешнюю среду через неплотно закрытую крышку), кристаллизация происходит на стенках сосуда в тонкой пленке раствора, чуть выше среднего уровня. Испарение в этом варианте необходимо производить в течение длительного времени (50 ml за 1–2 месяца), и практически невозможно управлять условиями роста.

Для устранения указанных недостатков предлагается метод, позволяющий выращивать относительно большие кристаллы фуллеренов и являющийся перспективным для выращивания органических соединений на их основе.

Сущность метода заключается в следующем (рис. 1). Испарение производится не в атмосферу, а в замкнутый объем внешнего сосуда. Скорость испарения регулируется разностью температур ΔT нагревателя T_1 и внешнего сосуда T_2 и зависит также от размеров и формы внешнего сосуда. В разработанном нами ростовом аппарате обеспечивался прецизионный контроль температур T_1 и T_2 с точностью $\pm 0.02^\circ C$. Конденсируясь на стенках внешнего сосуда, растворитель стекает вниз и собирается. Таким образом, потерь растворителя не происходит, он может быть использован многократно, и при этом удается избежать отравления внешней среды.

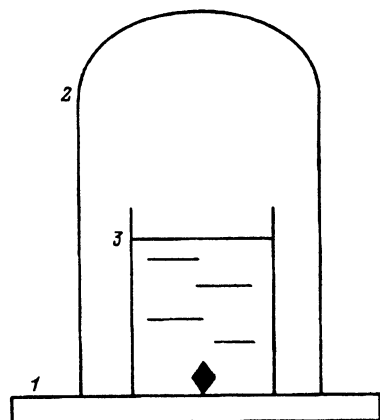


Рис. 1. Схема устройства для выращивания кристаллов методом выпаривания раствора в замкнутом пространстве.

1 — нагреватель, 2 — внешний сосуд, 3 — внутренний сосуд.

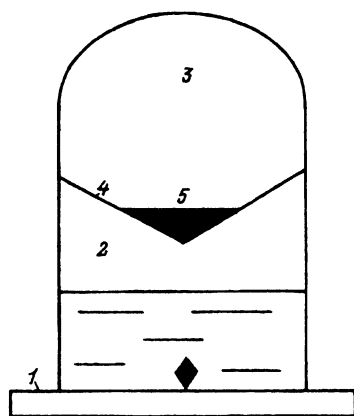


Рис. 2. Схема устройства для выращивания кристаллов транспортным методом.

1 — нагреватель, 2 — нижняя камера, 3 — верхняя камера, 4 — фильтр, 5 — порошок фуллерена.

Конденсация происходит также на стенках внутреннего сосуда. Непрерывное стекание тонкой пленки конденсирующегося растворителя препятствует образованию зародышей на стенках, и кристаллизация происходит в объеме раствора. При таком способе испарения растворителя в принципе возможно применение всех стандартных методов, использующихся обычно для выращивания из растворов: перемешивание, рост на затравку и т. д., однако сохраняется существенный недостаток, связанный с необходимостью использования значительных количеств растворителя.

Для устранения указанного недостатка предлагается другой метод (рис. 2). Ростовый сосуд состоит из двух камер, разделенных фильтром. В нижней камере находится насыщенный раствор. Благодаря градиенту температур растворитель, испаряясь в нижней камере, конденсируется в верхней и, стекая в фильтр, растворяет расположенный там порошок фуллерена и далее попадает опять в нижнюю камеру, повышая таким образом концентрацию находящегося там раствора. Таким образом, для данного растущего кристалла создается постоянное пересыщение, зависящее от величины ΔT . Растворитель является одновременно также и транспортирующим агентом, переносящим вещество из верхней камеры в нижнюю. Такой способ позволяет получить относительно большие кристаллы в малом количестве растворителя (10–15 ml).

2. Эксперимент

В качестве исходных материалов использовались смесь фуллеренов $C_{60/70}$ (85:15), экстрагированная из фуллеренсодержащей сажи, а также хроматографически очищенный C_{60} .

В качестве растворителя использовался бензол. Объем насыщенного раствора обычно составлял 50–100 ml, время испарения — 2–4 недели, $\Delta T = 10\text{--}20^\circ\text{C}$. Обнаружено, что для образования зародышей необходимо высокое пересыщение. При растворимости в 1.5 g/l кристаллизация начиналась при концентрациях 4.5–5 g/l. К сожалению, при таких концентрациях раствор практически черный, непрозрачный, и непосредственное наблюдение за ходом кристаллизации невозможно.

При кристаллизации как C_{60} , так и $C_{60/70}$ наблюдались в зависимости от температуры T_1 три морфологически отличающихся типа кристаллов.

А) $T = 25^\circ\text{C}$. Кристаллы красного цвета, имеющие форму параллелепипедов, объединенные в сростки. Каждый индивид в таком сростке зарождался с поворотом на небольшой угол относительно предыдущего кристалла, в результате весь сросток имеет изогнутую форму (рис. 3,а).

В) $T = 30\text{--}35^\circ\text{C}$. Шестиугольного вида тонкие пластинчатые кристаллы, имеющие *fcc*-структуру. Внешний вид кристаллов в этом температурном интервале плавно меняется: при 30°C они имеют красный цвет и изогнутую поверхность, при 35°C были получены черные кристаллы $C_{60/70}$ с плоской поверхностью и размером до $3 \times 4 \times 0.2$ mm (рис. 3,б). В профиль пластинок отчетливо наблюдается слоистая структура (слои, параллельные поверхности (111)). Количество примеси бензола в этих кристаллах было оценено с помощью масс-спектрометрии и составляет $\sim 1\text{--}2\%$.

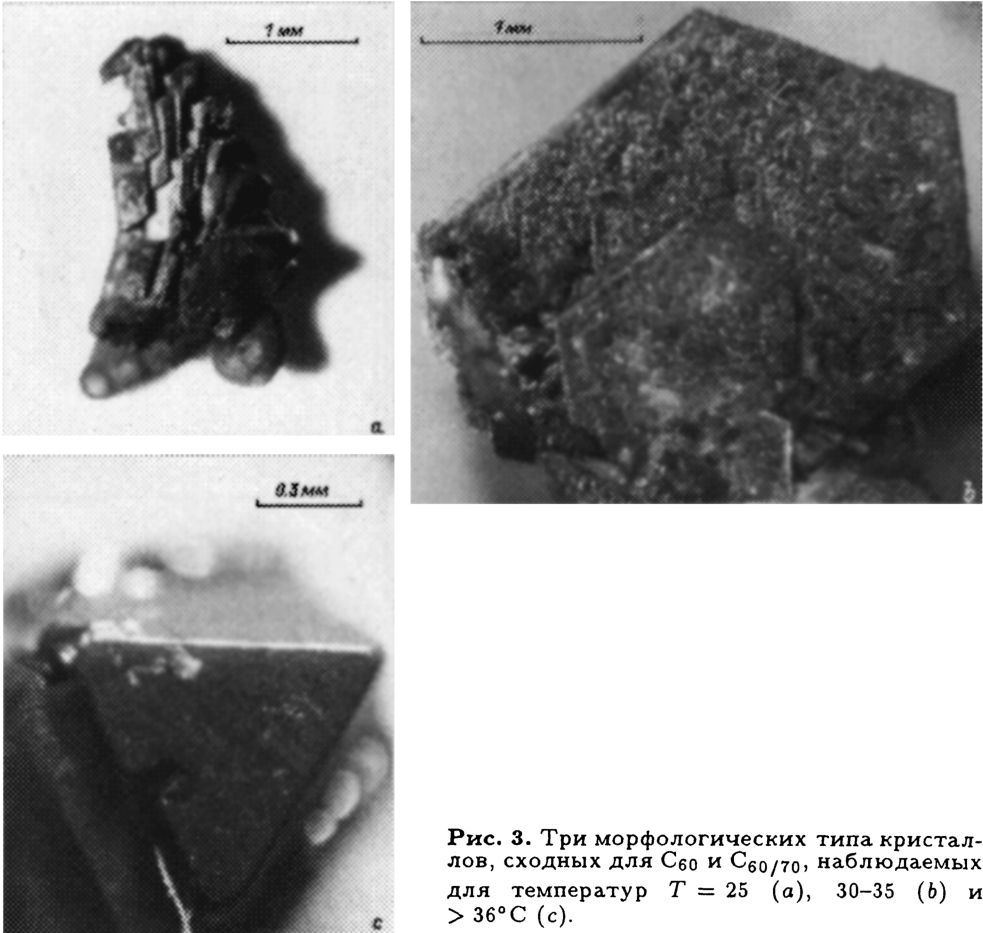


Рис. 3. Три морфологических типа кристаллов, сходных для C_{60} и $C_{60/70}$, наблюдаемых для температур $T = 25$ (а), $30-35$ (b) и $> 36^\circ C$ (с).

С) При $T > 36^\circ C$ наблюдалось образование объемных кристаллов с гладкими поверхностями граней (111) и (100), очень похожих на те, которые обычно получают методом сублимации-конденсации (рис. 3,с). Масс-спектроскопия показала наличие $\sim 0.01\%$ примеси бензола в этих кристаллах.

Таким образом, для получения кристаллов, свободных от примеси бензола, кристаллизацию необходимо проводить при температурах $> 36^\circ C$. Несмотря на то что морфологические типы и температурные интервалы их проявления тождественны для кристаллов C_{60} и $C_{60/70}$, существуют некоторые различия. Так, относительно крупные кристаллы чистого C_{60} были получены во всех температурных интервалах, в то время как для $C_{60/70}$ они были получены только типа В, для типов А и С наблюдалось образование мелкокристаллических сростков.

Необходимо подчеркнуть, что относительно большие монокристаллы были получены даже из смеси фуллеренов $C_{60/70}$, в то время как для роста методом сублимации-конденсации обычно используется C_{60} высокой степени чистоты. Поэтому нами были произведены более подробные исследования этих кристаллов.

3. Рентгеновская характеристика кристаллов

Для характеристики качества полученных кристаллов $C_{60/70}$ использовались измерения рентгеновской дифракции на $CuK\alpha$ -излучении с применением $(\omega - 2\omega)$ - и (ω) -схем сканирования. Рентгеновские дифрактограммы, записанные при $(\omega - 2\omega)$ -сканировании, показали присутствие рефлексов только типа (hhh) : от (111) до (666) . Полуширина этих рефлексов $\Delta(\omega - 2\omega)$ монотонно возрастает и $\sim \text{tg } \theta_B$ (θ_B — угол Брэгга). Такое поведение $\Delta(\omega - 2\omega)$ показывает, что уширение рефлексов вдоль вектора обратной решетки \mathbf{H} определяется в основном внутренними (внутриблочными) деформациями. Размерный эффект не проявляется даже в области малых θ_B , и можно оценить лишь нижний предел размера блоков мозаики. Расчет для $hkl = 111$ по формуле Шеррера дает размер этих областей вдоль нормали к поверхности кристалла > 90 nm. Отметим также, что на уширение рефлексов (hhh) не влияют характерные для этих кристаллов дефекты упаковки, так как плоскость их залегания параллельна поверхности кристалла.

Полуширина рефлексов $\Delta\omega$ в перпендикулярном \mathbf{H} направлении равна $\sim 0.4^\circ$ и не зависит от угла дифракции θ_B . Такой характер зависимости $\Delta\omega = f(\theta_B)$ говорит о преобладающей роли разориентаций микроблоков (мозаичности) в уширении $\Delta\omega$. Размерный эффект также не наблюдается даже для малых θ_B .

Измерение параметра решетки кристаллов проводилось на отражении (444) , для которого имеет место разделение пиков $CuK\alpha_1$ и $CuK\alpha_2$. На регистрируемых при $(\omega - 2\omega)$ -сканировании дифрактограммах измерялись угловые отстояния Δ как α_1 - и β_1 -, так и α_1 - и α_2 -пиков. Подгонка экспериментальных $\Delta(\alpha_1\alpha_2)$ и $\Delta(\alpha_1\beta_1)$ к рассчитанным Δ для интервала $a = (1.400 - 1.430)$ nm гранецентрированной кубической решетки C_{60} дала значение для исследуемых кристаллов $a = (1.421 \pm 0.001)$ nm. Это значение выше, чем для полученного методом сублимации монокристалла $C_{60/70}$ ($a = 1.417$ nm [6]). Это может быть связано с встраиванием в решетку C_{60} молекул C_{70} диаметром 0.767 nm (у C_{60} — 0.710 nm [7]) в качестве примеси замещения, так как рост идет из смеси $C_{60/70}$. Оценка содержания C_{70} в исследуемых кристаллах проведена с использованием закона Вегарда и дает 5.5%. Параметр решетки монокристалла C_{70} с ГЦК-решеткой брался равным 1.489 nm [8].

Предлагаемая методика выращивания монокристаллов из растворов в органических растворителях особенно полезна для соединений, которые не могут быть получены методом сублимации-конденсации, т. е. разлагающихся при температурах ниже 400°C .

Эффективность метода для подобных соединений была продемонстрирована на примере $C_{70} \cdot 6S_8$. К сожалению, в качестве исходного материала мы были вынуждены использовать смесь фуллеренов $C_{70}:C_{60}$ в соотношении 75:25. Тем не менее, используя схему, изображенную на рис. 1, удалось получить игольчатые кристаллы длиной до 10 mm и шириной до 1 mm. Рентгенограммы, снятые на порошке, показывают, что полученная фаза может быть идентифицирована как $C_{70} \cdot 6S_8$ с параметрами элементарной ячейки $a = 3.801$ nm, $b = 2.023$ nm, $c = 1.070$ nm (пространственная группа $Amm2$), что находится в хорошем соответствии с данными [9]. Кроме того, на полученных кристаллах наблюдалась анизотропия абсорбции света, отмеченная в [10].

Наблюдающиеся отличия в морфологии кристаллов C_{60} и $C_{60/70}$, возможно, связаны с обнаруженной для некоторых растворителей аномальной зависимостью растворимости C_{60} от температуры, которая заключается в наличии максимума при комнатных температурах [11]. Авторы [12] объясняют эту зависимость с термодинамических позиций. В соответствии с выводами данной работы в системе существуют две фазы — C_{60} и C_{60} с входящими в структуру молекулами растворителя. Первая фаза находится в равновесии с насыщенным раствором в интервале температур выше максимума растворимости, а вторая — ниже.

Другое предположение может быть сделано на основе данных [13], из которых следует, что в неперемешиваемом бензольном растворе C_{60} при $T = 22-27^\circ\text{C}$ наблюдается образование комплексов, гидродинамический радиус которых (0.67–0.68 nm) находится в близком соответствии с расстоянием между центрами молекул C_{60} и бензола в сольватной структуре $C_{60} \cdot 4C_6H_6$. Можно предположить, что в таком растворе образуются сольватные кристаллы (тип А в наших экспериментах). Авторы [11] также обнаружили, что эти комплексы нестабильны и разрушаются даже при встряхивании. Возможно, эти комплексы также разрушаются при повышении температуры, и при $T > 36^\circ\text{C}$ образуются кристаллы с ГЦК-структурой (кристаллы типа С). Промежуточный случай (кристаллы типа В) может наблюдаться, когда комплексы не настолько велики, чтобы образовать сольватную структуру, но отравляют поверхность (111) и входят в структуру в качестве примеси.

Предлагаемые модификации метода выращивания кристаллов фуллеренов из органических растворителей имеют следующие преимущества: 1) замкнутая система дает возможность многократного использования растворителя, при этом не происходит отравления окружающей среды; 2) кристаллизация происходит на дне сосуда, нуклеации на стенках не происходит; 3) методика, соответствующая рис. 2, позволяет выращивать кристаллы в малых количествах растворителя; 4) могут быть использованы традиционные для роста из растворов методики (рост на затравку, перемешивание раствора), что создает возможности для улучшения качества кристаллов и увеличения размеров.

Авторы выражают благодарность В.И. Коротяеву за масс-спектрокопические анализы, Г.А. Дюжеву за предоставленную фуллеренсодержащую сажу, В.В. Леманову за полезное обсуждение.

Работа была выполнена при поддержке Национальной программы России «Фуллерены и атомные кластеры».

Список литературы

- [1] Gorun S.M., Creegan K.M., Cherwood R.D., Coxv D.M., Dayc W., Dayr S., Uptonc M., Briant E. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **21**, 1556 (1991).
- [2] Meidine M.F., Hitchcock P.B., Kroto H.W., Taylird R., Walton R.M. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **20**, 1534 (1992).
- [3] Yosida Y., Arai T., Suematsu H. Appl. Phys. Lett. **61**, 9, 1043 (1992).
- [4] Li J., Mitsuki T., Ozawa M., Horiuchik H. J. Cryst. Growth **143**, 1/2, 58 (1994).
- [5] Scrivens W.A., Tour J.M. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **15**, 1207 (1993).

- [6] Meng R.L., Ramirez D., Jiang X., Diaz L., Chowk C.P.C., Matsuishis R., Moss C., Horricc H., Chu W. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 26, 3402 (1991).
- [7] Saito Y., Yoshikava T., Fujimato N., Shinohara H. *Phys. Rev.* **B48**, 12, 9182 (1993).
- [8] Valkasumar M.C., Subramanian N., Yousuf M., Sahuy P.C., Hariharama P., Bharathiv O., Sastry S., Janakig J., Raot V.N., Radhakrishnang S., Sundar S *Phys. Rev.* **B48**, 12, 9080 (1993).
- [9] Buergi H.B., Venugopalan P., Schwarzenbach D., Diederich F., Thilgen C. *Helv. Chim. Acta.* **76**, 5, 2155 (1993).
- [10] Roth G., Adelman P. J. *Phys. I. France* **2**, 8, 1541 (1992).
- [11] Ruoff R.S, Malhotra R., Huestis D., Tsed D.S., Lorents C. *Nature* **362**, 6416, 140 (1993).
- [12] Korobov M.V., Gurvich O.L. *IWFAC-1995. St.Petersburg* (1995).
- [13] Ying Q., Marecek J., Chu B. *J. Chem. Phis* **101**, 4, 2665 (1995).