

# Корреляции физических свойств углеродных фаз, полученных из фуллерита $C_{60}$ при высоком давлении

© А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,  
142190 Троицк, Московская обл., Россия

E-mail: alyapin@hppi.troitsk.ru

Исследуются корреляции плотности, упругих свойств и твердости углеродных фаз, синтезируемых из  $C_{60}$  при высоком давлении. Воздействуя высокими давлениями и температурами на  $C_{60}$ , можно получить широкий класс упорядоченных полимеризованных и неупорядоченных фаз, в которых удается варьировать долю  $sp^2$ - и  $sp^3$ -состояний, характерную размерность структуры, степень ковалентной связанности и т.д. Показано, что для трехмерно-связанных углеродных структур наблюдается четкая корреляция между твердостью или модулем объемной упругости и плотностью, причем эти корреляции имеют место для углеродных фаз, по-видимому, и в общем случае. В то же время механические характеристики структур с более низкой размерностью ковалентного упорядочения имеют более низкие значения, чем характеристики трехмерно-связанных фаз с близкими величинами плотности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-02-17408, 00-15-99308 и 01-02-17543).

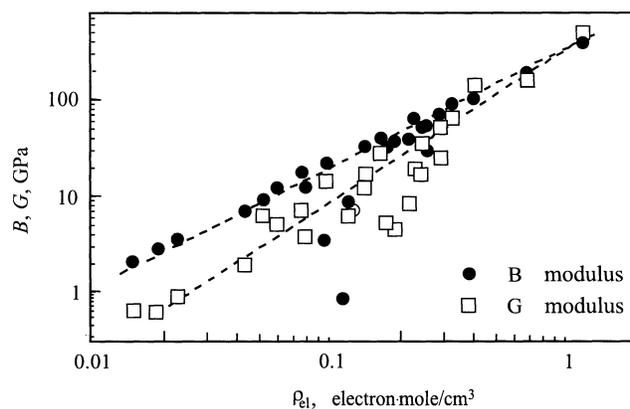
Исследование корреляций между физическими свойствами различных веществ, в частности между плотностью и механическими характеристиками, представляет большой интерес. С точки зрения физики взаимосвязь между плотностью, упругими свойствами и твердостью может отражать роль структуры и атомных сил в определении свойств вещества. С практической точки зрения подобного рода эмпирические соотношения помогают предсказывать характеристики новых и гипотетических материалов.

К настоящему времени установлено множество эмпирических соотношений между плотностью, упругими характеристиками, твердостью и другими физическими свойствами для различных групп веществ [1–10]. Не вызывает удивления, что упругие модули веществ возрастают с уменьшением молярного объема [10]. Однако еще лучшая корреляция наблюдается между упругими модулями и электронной валентной плотностью, что отчетливо видно на примере твердых  $s$ - и  $p$ -элементов (рис. 1). Особый интерес представляют эмпирические соотношения для твердости, так как в отличие от упругих модулей прямой расчет макроскопических механических свойств остается чрезвычайно трудной задачей. В этой связи уместно отметить известную корреляцию между модулем сдвига и твердостью [8–10], в частности для сверхтвердых веществ (рис. 2).

Твердый углерод дает редкую возможность исследовать корреляции механических свойств и плотности на примере многочисленных модификаций одного вещества. Огромное разнообразие реальных и гипотетических фаз углерода связано с тем, что атом углерода может находиться в четырехвалентных  $sp^3$ -, трехвалентных  $sp^2$ - или двухвалентных  $sp$ -состояниях. Теоретическое предсказание новых углеродных фаз [13–19], открытие новых аллотропных форм углерода, таких как фуллерены [20],

нанотрубки [21] и карбины [22], а также синтез разнообразных аморфных углеродных  $sp^2$ - $sp^3$ -фаз [23–25] открывают широкие перспективы для физики углеродных материалов.

В данной работе анализируются упругие свойства и твердость многочисленных углеродных модификаций, синтезируемых из фуллерита  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах. Сравнение оригинальных результатов с экспериментальными и теоретическими данными для других углеродных фаз подчеркивает общую значимость работы. В разделе 1 рассмотрены общие тенденции структурных превращений фуллерита  $C_{60}$  под давлением и кратко классифицированы синтезируемые из  $C_{60}$  фазы. Ключевые результаты представлены в разделе 2.



**Рис. 1.** Зависимость модуля всестороннего сжатия  $B$  и модуля сдвига для твердых  $s$ - и  $p$ -элементов от электронной валентной плотности  $\rho_{el} = n/V_m$ , где  $V_m$  — молярный объем,  $n$  — валентность, равная для  $s$ - и  $p$ -элементов величине  $N$ , если  $N \leq 4$ , или  $(8 - N)$ , если  $N > 4$ , где  $N$  — число внешних электронов. Численные данные взяты из [2,11,12].

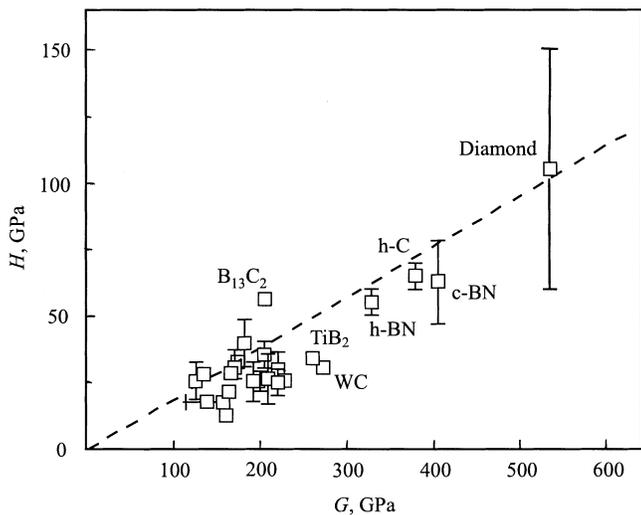


Рис. 2. Зависимость твердости от плотности для ряда сверхтвердых веществ по данным, собранным в [10].

## 1. Структурные превращения фуллерита $C_{60}$ при высоких давлениях и температурах

Воздействуя высокими давлениями и температурами на фуллерит  $C_{60}$ , который метастабилен по отношению к графиту или алмазу, удастся синтезировать целый ряд упорядоченных или неупорядоченных углеродных фаз (рис. 3). Среди них можно выделить одномерно (1D) и двумерно (2D) полимеризованные фазы  $C_{60}$  [26–29], твердые разупорядоченные фазы с графитоподобной ( $sp^2$ ) структурой [28,30,31], трехмерно (3D) полимеризованные фазы с варьируемой степенью полимеризации [32–37], алмазоподобные ( $sp^3$ ) аморфные фазы [36–39] и нанокристаллические композиты [36,37,40].

Рассматривая полимеризованные фазы, можно выделить область низких давлений, где из  $C_{60}$  образуются низкомерные полимеры, и область высоких давлений, соответствующую 3D полимеризации. Кроссовер между двумя режимами полимеризации наблюдается между 8 и 9 GPa [41]. Соответственно в интервале давлений 12–13 GPa происходит переход от режима образования графитоподобных ( $sp^2$ ) при высоких температурах к режиму формирования преимущественно  $sp^3$  аморфных фаз [28,32,33,35,36,41].

Можно выделить следующие главные тенденции в структурных превращениях  $C_{60}$  при высоком давлении: 1) фуллерит  $C_{60}$  трансформируется при высоких давлениях и температурах в более стабильный графит или алмаз через промежуточные молекулярно-полимеризованные и разупорядоченные фазы; 2) увеличение тем-

пературы воздействия на  $C_{60}$  приводит в конечном итоге к необратимому разрушению молекулярной структуры; 3) увеличение давления при нагревании  $C_{60}$  приводит к увеличению плотности и средней координации атомов углерода (в интервале от 3 до 4) синтезируемых фаз и, в частности, к 2D–3D-переходу в режиме полимеризации или  $sp^2$ - $sp^3$ -переходу в режиме разупорядочения.

Таким образом, воздействуя на  $C_{60}$  высоким давлением и температурой, удастся изменять следующие структурные характеристики углеродных фаз: 1) тип ковалентной связи (отношение числа атомов в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -состояниях), 2) пространственную размерность структуры (1D, 2D или 3D), 3) степень ковалентной связанности и степень разупорядочения в молекулярных полимеризованных фазах, 4) тип структуры ближнего и среднего порядка в разупорядоченных фазах и 5) степень фазовой однородности в нанокристаллических композитах графит-алмаз.

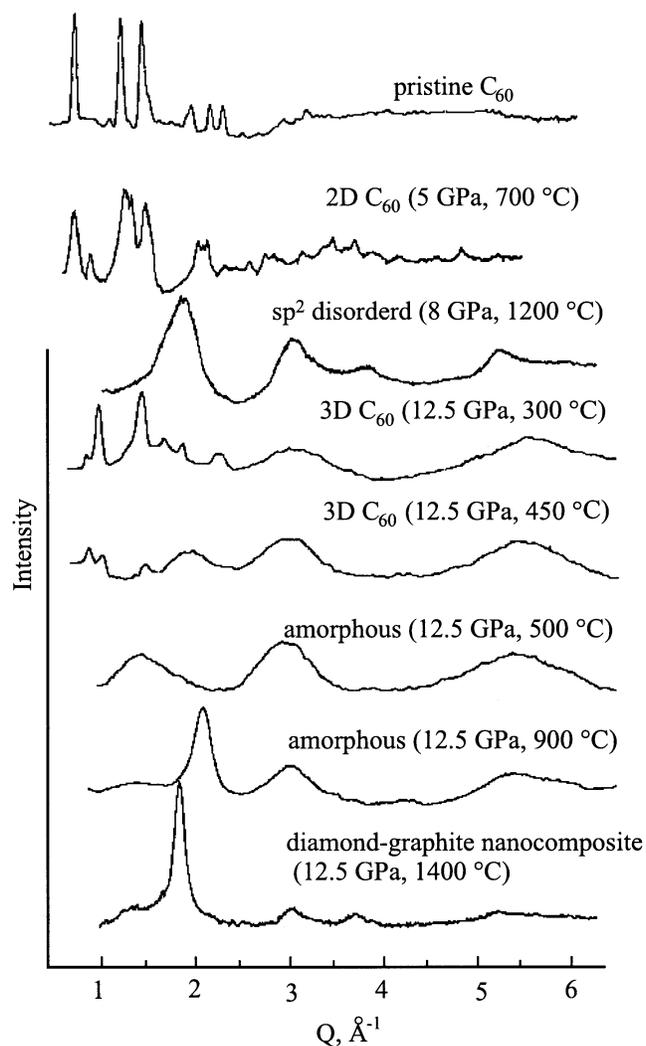
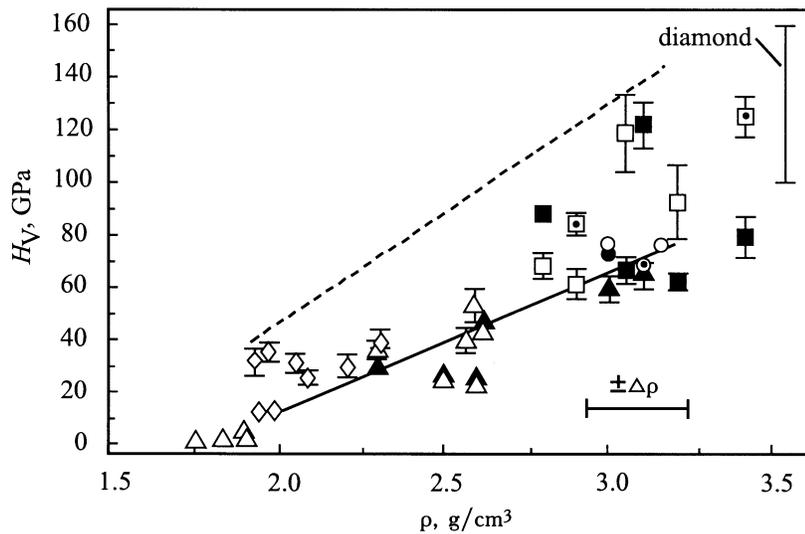
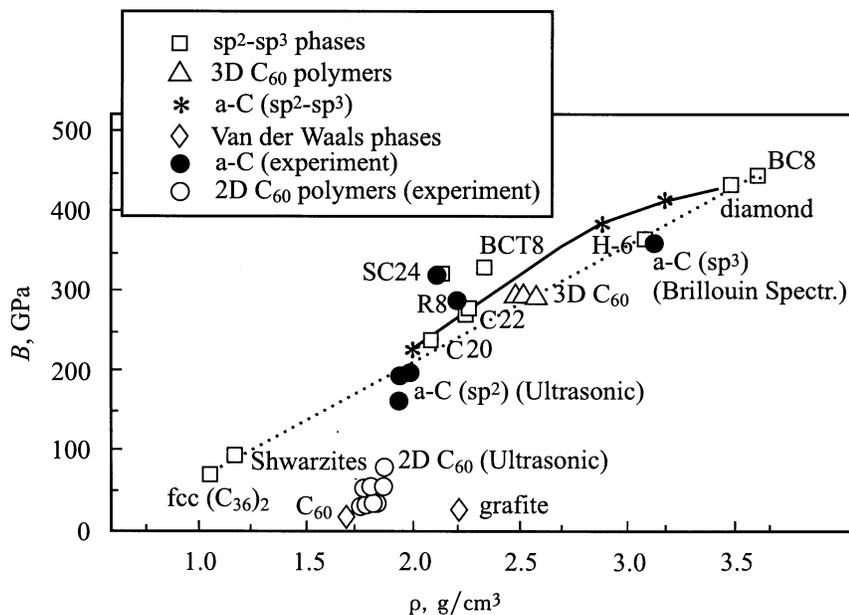


Рис. 3. Типичные картины рентгеновской дифракции для углеродных фаз, полученных из  $C_{60}$  при высоком давлении.



**Рис. 4.** Зависимость твердости от плотности для углеродных фаз, полученных из C<sub>60</sub>: треугольники — 3D полимеры, ромбы — графитоподобные аморфные фазы, круги — алмазоподобные аморфные фазы, квадраты — sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup>-наноккомпозиты. Светлые символы соответствуют нагрузке на индентор ≈ 2 Н, с точкой в центре — ≈ 3.5 Н и темные — ≈ 5 Н. Данные для алмаза взяты для нагрузок 2–5 Н (см. ссылки в [40]). Сплошная линия соответствует зависимости для аморфных пленок [25]. Штриховая — является, по-видимому, границей максимально достижимых значений твердости для углеродных фаз, полученных из C<sub>60</sub>.



**Рис. 5.** Зависимость модуля всестороннего сжатия от плотности для аллотропных форм углерода [2] и разупорядоченных фаз, полученных из C<sub>60</sub> [31,42,43] (эксперимент), а также теоретические данные для различных гипотетических фаз (по результатам [13–17,25,44–46]).

## 2. Соотношения между механическими свойствами и плотностью для углеродных фаз

Прежде чем рассматривать упругие свойства и твердость углеродных фаз, синтезированных из C<sub>60</sub>, необходимо сделать несколько замечаний относительно экспериментального определения этих величин. Твердость не

является однозначной физической характеристикой, так как зависит от метода измерения, от величины нагрузки на индентор и от других факторов [10]. В данной работе будут рассматриваться значения твердости, измеренные по методу Виккерса по данным [31,32,37,40]. Модуль всестороннего сжатия  $B$  вещества является несомненно однозначной характеристикой. Однако углеродные фазы, полученные из C<sub>60</sub> в квазигидростатических усло-

виях, могут иметь значительную анизотропию упругих свойств [42]. Это, естественно, может приводить к неточному определению упругих модулей ультразвуковым методом в приближении изотропной среды. В связи с этим скорости ультразвуковых волн в рассматриваемых фазах должны измеряться в разных направлениях [42,43].

На рис. 4 представлена зависимость твердости по Виккерсу  $H_V$  от плотности  $\rho$  для широкого спектра углеродных фаз, полученных из  $C_{60}$ , в сравнении с данными для аморфных углеродных  $sp^2$ - $sp^3$ -пленок [25]. Следует отметить общую тенденцию в поведении твердости, которая возрастает с увеличением плотности, причем результаты для фаз, полученных из  $C_{60}$ , находятся в хорошем согласии с данными  $H_V(\rho)$  для аморфных углеродных пленок. Хотя наблюдается широкий разброс полученных значений твердости, несомненно видна корреляция между величинами плотности и твердости, которая имеет, по-видимому, общий характер для различных углеродных фаз.

Несмотря на наличие корреляции  $H_V(\rho)$ , в области плотностей, типичных для графита ( $\sim 1.8$ – $2.2$  г/см<sup>3</sup>), фазы с одинаковой или близкой плотностью могут иметь значения твердости, отличающиеся более чем на порядок величины ([31] и рис. 4). Графит, исходный фуллерит  $C_{60}$ , а также  $1D$  и  $2D$  полимеризованные фазы  $C_{60}$  являются мягкими материалами [31], тогда как разупорядоченные  $sp^2$ -фазы с близкими плотностями могут иметь твердость до 40 ГПа (рис. 4). Очевидно, что мягкими являются фазы, которые имеют макроскопическое (в масштабах кристаллита) двумерное упорядочение (или связанность) ковалентной структуры. В то же время для упорядоченных фаз большое значение при измерении твердости индентированием могут иметь эффекты упругого восстановления.

Еще более отчетливая корреляция наблюдается между модулем объемной упругости  $B$  и плотностью углеродных фаз, которые имеют трехмерное упорядочение ковалентной структуры. На рис. 5 экспериментальные данные для разупорядоченных  $sp^2$ - $sp^3$ -фаз, синтезированных из  $C_{60}$  [31,42,43], и реальных аллотропных форм углерода сравниваются с многочисленными расчетами для гипотетических фаз, включая аморфные структуры [44] и  $3D$  полимеры  $C_{60}$  [45]. Наблюдаемая корреляционная зависимость  $B(\rho)$  находится в хорошем соответствии с общей тенденцией для твердых элементов (рис. 1), причем для углеродных фаз имеется хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими данными. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что фазы с  $1D$  или  $2D$  связанностью ковалентной структуры (графит и  $1D$  или  $2D$  полимеры  $C_{60}$ ), а также исходный фуллерит (молекулярный ван-дер-ваальсов кристалл, который нульмерно ковалентно связан) значительно более сжимаемы, чем трехмерно связанные фазы (рис. 5).

Таким образом, для углеродных фаз, как синтезированных из  $C_{60}$ , так и в общем случае, наблюдается прямая корреляция между твердостью или упругими свойствами

и плотностью. Однако фазы с одномерным или двумерным макроскопическим упорядочением ковалентной структуры имеют более низкие значения механических характеристик.

Авторы выражают благодарность Е.Л. Громницкой, О.В. Стальгоровой, Р.Н. Волошину, В.В. Мухамадьярову, А.Г. Глазову, Ю.А. Ключеву и А.М. Налетову за плодотворные дискуссии и помощь в эксперименте.

## Список литературы

- [1] И.Н. Францевич, Г.Г. Гнесин, А.В. Курдюмов, Г.Г. Карюк, А.В. Бочко, Н.П. Семененко. Сверхтвердые материалы / Под ред. И.Н. Францевича. Наук. думка, Киев (1980). 296 с.
- [2] И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бокута. Упругие константы и упругие модули металлов и изоляторов: Справочник. Наук. думка, Киев (1982).
- [3] П.С. Кислый. В сб.: Сверхтвердые и тугоплавкие материалы / Под ред. П.С. Кислого. Институт сверхтвердых материалов. Киев (1985). С. 86.
- [4] M.L. Cohen. Phys. Rev. **B32**, 7988 (1985).
- [5] J.M. Léger, J. Haines, B. Blanzat. J. Mater. Sci. Lett. **13**, 1 688 (1994).
- [6] J.J. Gilman. Mater. Sci. Eng. **A209**, 74 (1996).
- [7] J.M. Léger, J. Haines. Endeavour **21**, 3, 121 (1997).
- [8] D.G. Clerc, H.M. Ledbetter. J. Phys. Chem. Solid. **59**, 6–7, 1071 (1998).
- [9] D.M. Teter. MRS Bulletin **23**, 22 (1998).
- [10] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, R.J. Hemley. Phil. Mag. A (2001), in press.
- [11] D.A. Young. Phase diagrams of elements. University of California Press, Berkley (1991).
- [12] M.W. Guinan, D.J. Steinberg. J. Phys. Chem. Solid. **35**, 1 501 (1974).
- [13] A.Y. Liu, M.L. Cohen, K.C. Hass, M.A. Tamor. Phys. Rev. **B43**, 8, 6742 (1991).
- [14] G. Jungnickel, P.K. Sitch, Th. Frauenheim, B.R. Eggen, M.I. Heggie, C.D. Latham, C.S.G. Cousins. Phys. Rev. **B57**, 2, 661 (1998).
- [15] M. Côté, J.C. Grossman, M.L. Cohen, S.G. Louie. Phys. Rev. **B58**, 2, 664 (1998).
- [16] S.J. Townsend, T.J. Lenosky, D.A. Muller, C.S. Nichols, V. Elser. Phys. Rev. Lett. **69**, 6, 921 (1992).
- [17] V. Rosato, M. Celino, G. Benedek, S. Gaito. Phys. Rev. **B60**, 16 928 (1999).
- [18] F. Diederich. Nature **369**, 199 (1994).
- [19] R.H. Baughman, D.S. Galvão, C. Cui, S.O. Dantas. Chem. Phys. Lett. **269**, 356 (1997).
- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. Nature **318**, 162 (1985).
- [21] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991); T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan. Nature **358**, 220 (1992).
- [22] Yu.P. Kudryavtsev, R.B. Heimann, S.E. Evsyukov. J. Mater. Sci. **31**, 557 (1996).
- [23] J. Robertson. Adv. Phys. **35**, 317 (1986).
- [24] D.R. McKenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe. Phys. Rev. Lett. **67**, 773 (1991).
- [25] M. Weiler, S. Sattel, T. Giessen, K. Jung, H. Erhardt, V.S. Veerasamy, J. Robertson. Phys. Rev. **B53**, 1594 (1996).

- [26] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Kraiewski, G.A. Thomas, T. Yagi. *Science* **264**, 1570 (1994).
- [27] M. Núñez-Rogueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2, 278 (1995).
- [28] L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Núñez-Rogueiro, M. Perroux. *Phys. Rev.* **B54**, 18, R12 633 (1996).
- [29] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov, H. Allouchi, R. Ceolin, A.V. Dzyabchenko, V.M. Senyavin, H. Szwarc. *Phys. Rev.* **B58**, 22, 14 786 (1998).
- [30] M.E. Kozlov, M. Hirabayashi, K. Nozaki, M. Tokumoto, H. Ihara. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 10, 1199 (1995).
- [31] A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, E.L. Gromnitskaya, S.V. Popova, O.V. Stal'gorova, R.N. Voloshin, S.C. Bayliss, A.V. Sapelkin. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 6, 712 (2000).
- [32] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Ю.В. Антонов, С.В. Попова, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, Н.Н. Мельник. *Письма в ЖЭТФ* **62**, 4, 328 (1995).
- [33] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, V.N. Denisov, G.A. Dubitsky, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, M.Yu. Popov. *Phys. Lett.* **A205**, 208 (1995).
- [34] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова. *Письма в ЖЭТФ* **64**, 11, 755 (1996).
- [35] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, S.N. Sulyanov, M.Yu. Popov, V.N. Denisov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin. *Phys. Lett.* **A220**, 149 (1996).
- [36] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, S.V. Popova, R.N. Voloshin, Yu.V. Antonov, S.G. Lyapin, Yu.A. Klyuev, A.M. Naletov, N.N. Mel'nik. *Phys. Rev.* **B56**, 18, 11 465 1997.
- [37] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, S.V. Popova, Yu.A. Klyuev, A.M. Naletov. *J. Appl. Phys.* **84**, 1, 219 (1998).
- [38] H. Hirai, K. Kondo, N. Yoshizawa, M. Shiraiishi. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 14, 1797 (1994).
- [39] H. Hirai, Y. Tabira, K. Kondo, T. Oikawa, N. Ishizawa. *Phys. Rev.* **B52**, 9, 6162 (1995).
- [40] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Р.Н. Волошин, С.В. Попова, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, S.C. Bayliss, А.В. Сапелкин. *Письма в ЖЭТФ* **69**, 11, 822 (1999).
- [41] A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, S.G. Lyapin, S.V. Popova, T.D. Varfolomeeva, R.N. Voloshin, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, A.G. Gavriyuk, I.A. Trojan. *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 401 (1999).
- [42] А.Г. Глазов, В.В. Мухамадьяров, В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, Е.Л. Громницкая, О.В. Стальгорова, С.В. Попова. *Письма в ЖЭТФ* **73**, 10, 621 (2001).
- [43] M.H. Manghnani, S. Tkachev, P.V. Zinin, X. Zhang, V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, I.A. Trojan. *Phys. Rev. B* (2001), in press.
- [44] P.C. Kelires. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2460 (1994).
- [45] E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, P. Ordejón. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2328 (2000).
- [46] C. Mailhot, A.K. McMahan. *Phys. Rev.* **B44**, 21, 11 578 (1991).