

Влияние димеризации на ориентационный фазовый переход в фуллерите C_{60}

© М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова, В.В. Бражкин

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

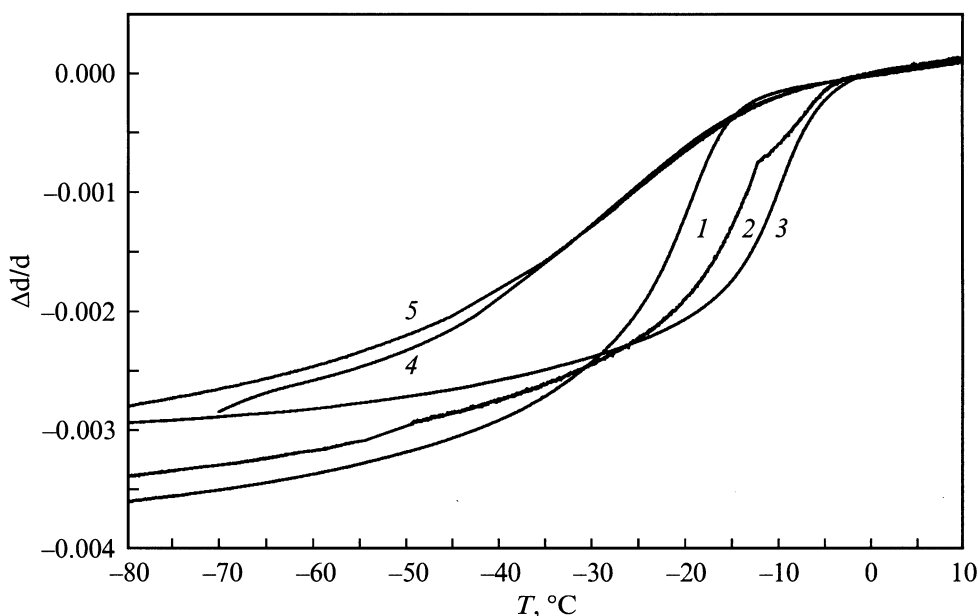
Исследовано влияние димеризации фуллерита C_{60} , индуцированное термобарической обработкой на изменение линейных размеров при ориентационном фазовом переходе. Показано, что эффекты, связанные с димеризацией фуллеритов, существенно сказываются на поведении коэффициента теплового расширения лишь при условиях синтеза $P_{\text{syn}} \geq 8$ ГПа и $T_{\text{syn}} \geq 70^\circ\text{C}$. Эти эффекты приводят к размытию фазового перехода, смещению перехода в сторону низких температур и уменьшению скачка объема.

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

Фуллерит C_{60} представляет собой аллотропную модификацию углерода, состоящую из связанных вандер-ваальсовыми силами молекул фуллерена C_{60} . При нормальном давлении фуллерит C_{60} может иметь два типа кристаллических решеток: ГЦК при высоких температурах и простую кубическую при низких с температурой перехода 230–260 К [1]. Изменение структуры связано с ориентационным упорядочением молекул фуллерита при низких температурах. В то же время с помощью термобарической обработки удается получить полимеризованные фазы C_{60} , в частности димеры $(C_{60})_2$, метастабильные при нормальных условиях [2]. Варьированием условий синтеза (температуры, давления) можно управлять степенью полимеризации. В настоящей работе исследовано поведение теплового расширения слабополимеризованных образцов фуллеритов в окрест-

ности ориентационного фазового перехода. Такое исследование претендует на получение информации о влиянии условий синтеза на степень полимеризации образцов и тем самым дает возможность получать образцы фуллеритов с заданными физическими свойствами.

В качестве исходного материала использовался порошок фуллерита, полученный в Российском научном центре "Курчатовский институт". Синтез полимеризованных образцов осуществлялся при давлениях 3–8 ГПа в камере типа "Тороид". Рентгенографические исследования полученных образцов проводились в дифрактометре "ДРОН-4" ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Для измерения теплового расширения использовался емкостной dilatометр, схема которого аналогична описанной в [3]. Для расчета относительного удлинения по температурной зависимости измерительной емкос-



Тепловое расширение образцов фуллеритов, синтезированных при комнатной температуре при различных давлениях P , ГПа: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 7, 4 — 8, 5 — образец синтезирован при температуре 70°C и давлении 5 ГПа.

Давление и температура синтеза, параметры фазового перехода ($\delta(\Delta d/d)$ — изменение относительного удлинения при фазовом переходе), постоянная решетки исследованных образцов фуллеритов

№	Давление синтеза, GPa	Температура синтеза, °C	T_c , °C	$\delta(\Delta d/d)$	Параметр решетки, Å
1	3	20	−21	0.0029	14.2
2	5	20	−14	0.0026	14.2
3	7	20	−10	0.0025	—
4	8	20	−30	0.0018	13.6
5	5	70	−30	0.0018	13.5

Примечание. Нумерация в первом столбце соответствует нумерации кривых на рисунке.

ти $C(T)$ была использована формула

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\pi \varepsilon_0 r^2 (1 + \alpha_{Cu}(T))^2}{d} \times \left(\frac{1}{C(T)} - \frac{1}{C(T_0 = 273 \text{ K})} + d\alpha_{Cu}(T) \right),$$

где $\alpha_{Cu}(T)$ — коэффициент теплового расширения материала измерительной ячейки (в нашем случае меди), d , Δd — толщина и удлинение образца, r — радиус обкладок измерительного конденсатора. Тестовые измерения для образца алюминия (99.999) показали, что результат расчета по этой формуле с параметром $\alpha_{Cu}(T)$ из [4] с приемлемой точностью (5%) совпадает с известными из литературы данными [4]. Варьирование температуры осуществлялось путем охлаждения измерительной ячейки в парах жидкого азота и последующим контролируемым отогревом со скоростью 0.007 K/s.

Результаты измерений относительного расширения фуллеритов приведены на рисунке. Для образцов, синтезированных при давлении 3–7 GPa без нагрева (кривые 1–3), наблюдается монотонная зависимость как величины скачка объема, так и температуры фазового перехода от давления синтеза. Заметим, что изменение линейных размеров при переходе совпадает с полученным в [1] рентгенографическими методами. Смещение начала перехода в сторону более высоких температур с ростом давления синтеза может быть связано с наличием остаточных напряжений в кристаллической решетке и/или влиянием димеризации на ориентационный фазовый переход. Такая тенденция (рост критической температуры при повышении давления) отмечалась в [5]. Существенное изменение поведения скачка объема, связанного с фазовым переходом, наблюдается на образцах, синтезированных при давлении 8 GPa (кривая 4) и температуре 70°C (кривая 5): происходит уменьшение скачка объема, размытие перехода и смещение середины перехода в область более низких температур. По-видимому, при этих температурах и давлениях синтеза в образцах появляется значительное количество димеризованных молекул (C_{60})₂ (возможно, и других

связанных кластеров (C_{60})₃, (C_{60})₄ и т.д.), вызывающих разупорядочение кристаллической решетки, что и приводит к сглаживанию фазового перехода. Подтверждением этого служат соответственно результаты рентгеновской дифракции, так как, согласно [2,6], появление дополнительных ковалентных связей в полимеризованных фуллеритах приводит к уменьшению постоянной решетки. Такой эффект наблюдался для рассматриваемых образцов 4 и 5 (см. таблицу) в отличие от образцов, синтезированных при более низких температурах и давлениях, для которых параметр решетки остается практически неизменным.

Таким образом, в настоящей работе показано, что изменение давления синтеза в диапазоне 3–7 GPa у фуллеритов приводит к смещению температуры ориентационного фазового перехода. В то же время эффекты, связанные с димеризацией фуллеритов, существенно сказываются на поведении коэффициента теплового расширения лишь при давлениях $P_{syn} \geq 8$ GPa и температурах $T_{syn} \geq 70^\circ\text{C}$.

Авторы выражают признательность В.Г. Великанову и Р.С. Садыкову за рентгенографические исследования образцов.

Список литературы

- [1] P.A. Heinley, G.B.M. Vaughan, J.E. Fischer, N. Coustel, D.E. Cox, J.R.D. Copley, D.A. Neumann, W.A. Kamikahara, K.M. Creegan, D.M. Cox, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith III. *Phys. Rev.* **B45**, 8, 4544 (1992).
- [2] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.М. Сенявин, В. Агафонов, Р. Сеоля, А. Шварк. *Письма в ЖЭТФ* **68**, 12, 881 (1998).
- [3] R. Pott, R. Schefzyk. *J. Phys.* **E16**, 444 (1983).
- [4] F.R. Kroeger, C.A. Swenson. *J. Appl. Phys.* **48**, 3, 853 (1977).
- [5] A. Lundin, B. Sundquist. *Phys. Rev.* **B53**, 11, 8329 (1996).
- [6] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, O.P. Pronina, N.N. Oleynikov, V. Agafonov, R. Ceolin, H. Allouchi, H. Szwarc. *Chem. Phys. Lett.* **333**, 224 (2001).