

02;05;07;12

Механические, структурные и спектроскопические свойства фаз фуллерита C_{70} , полученных при высоком давлении со сдвиговой деформацией

© В.Д. Бланк,^{1,2} К.В. Гоголинский,² В.Н. Денисов,¹ В.А. Ивденко,¹
Б.Н. Маврин,¹ Н.Р. Серебряная,¹ С.Н. Сульянов²

¹ Институт спектроскопии РАН,
142190 Троицк, Московская область, Россия

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
142190 Троицк, Московская область, Россия
e-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

(Поступило в Редакцию 18 марта 2002 г. В окончательной редакции 11 июня 2002 г.)

Исследованы рентгеновская дифракция, спектры комбинационного рассеяния света и твердость фуллерита C_{70} при высоком давлении с приложением сдвиговой деформации. Показано, что при высоком давлении сдвиговая деформация ускоряет фазовое превращение молекулярного фуллерита в твердую аморфную фазу. Твердость образца, извлеченного из алмазной ячейки, нагруженной до 26 ГПа с приложением сдвиговой деформации, оказалась равной 30 ГПа.

Введение

Ранее нами были получены сверхтвердые фазы высокого давления фуллерита C_{60} [1–5], сохраняющиеся в обычных условиях, причем твердость [6] и упругие свойства [7] некоторых из них были выше, чем у алмаза. В поисках новых сверхтвердых материалов нами было проведено исследование фуллерита C_{70} при высоких давлениях P и высоких температурах T [8]. В этой работе нами было обнаружено несколько полиморфных модификаций и представлена их неравновесная (P, T) фазовая диаграмма; здесь так же были получены сверхтвердые фазы. Сверхтвердые фазы обоих фуллеритов реализовывались как в кристаллической форме, так и в аморфном состоянии [3,8], причем аморфные фазы обладали наивысшей твердостью [4]. Аморфные фазы C_{60} и C_{70} , полученные после воздействия высоких давлений и высоких температур, были подтверждены несколькими работами [1–10] и не вызывали сомнений. Наиболее дискуссионным вопросом оказались структурные фазовые переходы в C_{70} при комнатной температуре. Если в первых работах объявлялось о наблюдении фазовых переходов при ~ 1 [11], ~ 2 [12] и ~ 5.5 [12] ГПа, то в дальнейшем их существование не удалось подтвердить [13,14] и основное внимание было уделено переходу в аморфную углеродную фазу. Авторы [15] дифракционными методами обнаружили необратимую аморфизацию при сжатии выше 18 ГПа, а исследования спектров комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции, проведенные в [11,16], обнаружили обратимую аморфизацию, возникающую при разгрузке камер высокого давления при $P = 31$ ГПа. Эти результаты были получены непосредственно в условиях высоких давлений в камерах высокого давления с алмазными наковальнями. Недавно при исследовании спектров комби-

национного рассеяния [13] и при исследовании электрических и механических свойств C_{70} [14] было найдено, что индуцированная давлением аморфная фаза начинает образовываться при давлении около 12 ГПа и образец полностью переходит в аморфное состояние в диапазоне давлений 18–20 ГПа [11,13,14]. При снятии давления аморфная фаза возвращается в структуру исходного фуллерита, если давление не превышает 35 ГПа [14]. При давлениях выше 35 ГПа образец оставался аморфным и после снятия давления. При давлениях выше 10 ГПа обнаружено постепенное уменьшение электрического сопротивления C_{70} на 4–5 порядков с минимумом при 20 ГПа, выше которого сопротивление начинало расти и достигало начального значения при $P > 35$ ГПа [14]. Наноиндентация аморфной фазы после снятия давления 48 ГПа показала твердость около 30 ГПа [14].

В данной работе мы изучали рентгеновскую дифракцию, спектры комбинационного рассеяния света и механические свойства фуллерита C_{70} при высоких давлениях в алмазной ячейке с приложением к образцу сдвиговой деформации. Приложение сдвиговой деформации уменьшает гистерезис структурных фазовых переходов и позволяет получить более однородную фазу [17]. Мы ожидали, что в условиях сдвиговой деформации переход молекулярного фуллерита C_{70} в твердую фазу будет происходить при более низких давлениях, а также могут появиться новые фазовые переходы. Чистый фуллерит C_{70} (99%) был синтезирован в Институте металлоорганической химии (Нижний Новгород).

Рентгеновская дифракция

Исследование проводилось в рентгеновской камере высокого давления и со сдвиговой деформацией с алмазными наковальнями (АКВДс) до давлений 50 ГПа [18].

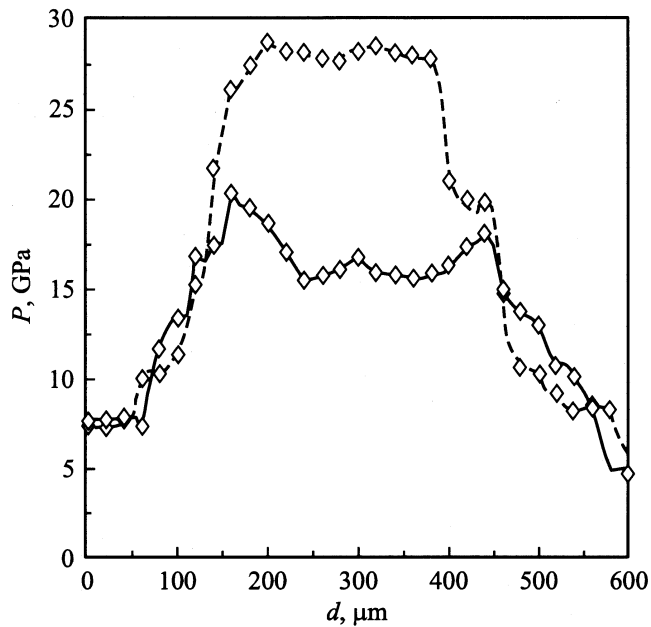


Рис. 1. Распределение давления в образце C_{70} вдоль диаметра d алмазной наковальни: сплошная линия — до сдвига, пунктир — после сдвига.

Большие сдвиговые деформации создаются в образце путем вращения одной наковальни относительно другой вокруг оси приложения нагрузки, вращение осуществляется с помощью упорного подшипника.

С целью прояснения влияния сдвиговых деформаций на фазовые переходы среда для передачи давления не применялась. Негидростатичность давления, порождаемая условиями одноосного нагружения образца в АКВДс, частично компенсировалась благодаря использованию пластичной при высоких давлениях прокладки. На поверхность неподвижной наковальни наносился порошок рубина для измерения давления по смещению узких люминесцентных R -линий рубина ($R_1 = 694.2$ nm, $R_2 = 692.7$ nm с ростом давления). Распределение давления в образце измерялось по люминесценции рубина, частицы которого (размерами $1-3$ μm) наносились равномерно на рабочую поверхность наковален с расстоянием между частицами около 10 μm.

Давление оценивается по более интенсивной линии R_1 . К подвижной наковальне прикреплялась прокладка с отверстием, в котором помещался образец. Камера с подготовленным образцом собиралась и производилось нагружение путем вращения зажимной гайки пружинно-рычажной системы нагружения. Плавность нагружения обеспечивалась тарельчатыми пружинами. Дифрактограммы запрессованного в прокладку C_{70} были получены на рентгеновском дифрактометре КАРД-6 (CuK_{α}) [19] до и после воздействия давления, непосредственно под давлением в АКВДс были исследованы спектры комбинационного рассеяния света.

Ранее теоретически было показано, что пластическая деформация является универсальным механизмом уменьшения внутренних напряжений [17] и способствует полиморфному превращению. Оказалось, что при сдвиговой деформации находящегося под давлением C_{60} происходит фазовый переход в сверхтвердую фазу, сопровождающийся колоссальным эффектом самомultiпликации, причем давление в центре увеличивается больше чем в два раза [20]. На рис. 1 представлено распределение давления в C_{70} вдоль диаметра алмазной наковальни до сдвига и после сдвига. После поворота наковальни давление в центре образца возрастает до 30 GPa. По аналогии с C_{60} это явление свидетельствует в пользу образования сверхтвердой фазы в C_{70} .

На рис. 2 представлены дифрактограммы C_{70} , полученные от образцов, извлеченных из АКВДс после воздействия высоких давлений и сдвиговой деформации. Из-за минимальных размеров образца (диаметр ~ 250 μm, толщина 20 μm) для рентгено съемки образец не извлекался из прокладки, поэтому на дифрактограммах присутствуют дифракционные отражения от прокладки из нержавеющей стали. На каждой дифрактограмме указана величина давления после воздействия сдвиговой деформации, дифрактограмма исходного C_{70} представлена в самой нижней части рисунка. После давления 22 GPa C_{70} возвращается в кристаллическое состояние, но значительное уширение дифракционных линий и большое поднятие фона под наиболее сильными

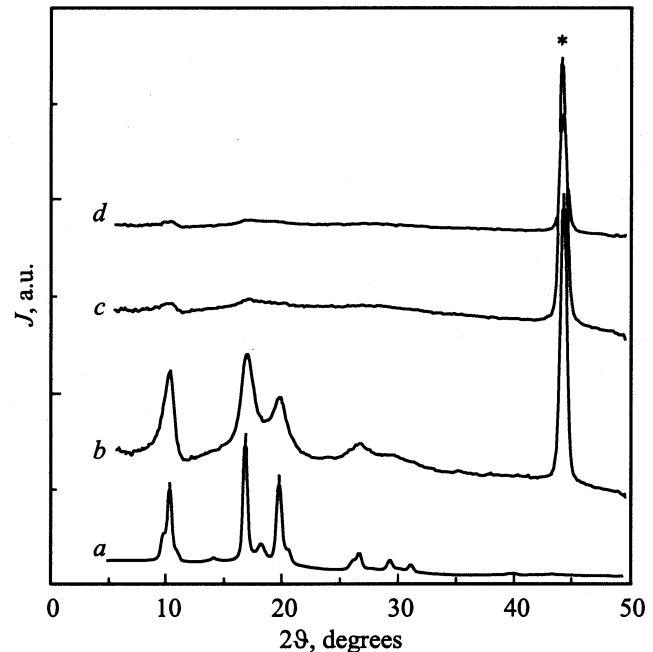


Рис. 2. Дифрактограммы C_{70} после извлечения из алмазной камеры после воздействия высоких давлений и приложения сдвиговой деформации: a — исходный C_{70} , b — 12 GPa (22 GPa после воздействия сдвиговой деформации), c — 16 (30) GPa, d — 26 (40) GPa, * — дифракционный пик от стальной прокладки.

дифракционными пиками свидетельствует о нарушении дальнего порядка в структуре и частичной аморфизации. При воздействии более высоких давлений аморфизация возрастает, но даже и после 40 GPa небольшое количество кристаллической фазы еще присутствует в образце.

Следует отметить разницу в дифракционных картинах образцов C_{70} , полученных после воздействия высокого давления и сдвиговой деформации при комнатной температуре, и образцов C_{70} , полученных после воздействия высокого давления и высокой температуры. Воздействие высокой температуры приводило к необратимой аморфизации при $T > 1000$ K и давлении 5–13 GPa [8,13]. На дифрактограммах присутствовало интенсивное гало в области $2\theta = 25\text{--}30^\circ$, на основании которого была предположена слоистая структура этой аморфной фазы [8]. Дифрактограммы аморфной фазы C_{70} , полученные в алмазной камере при комнатной температуре, не содержат этого гало.

Комбинационное рассеяние света

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) возбуждались лазерной линией 514.5 nm с плотностью мощности около 50 W/cm^2 . Для каждого значения давления спектры КРС фуллерита были получены сначала без приложения сдвиговой деформации, затем при том же давлении после приложения сдвиговой деформации и, наконец, после снятия давления и извлечении образца из алмазной камеры.

Спектры фуллерита C_{70} в алмазной ячейке могли быть получены только в области больше 1400 cm^{-1} , где, как известно [8], находятся наиболее интенсивные линии КРС фуллерита и не мешает сильная линия 1333 cm^{-1} от алмазных наковален. В этой области при атмосферном давлении наиболее интенсивной линией фуллерита является высокочастотная („графитоподобная“) полоса 1567 cm^{-1} , немного слабее проявляется дублет $1444\text{--}1468 \text{ cm}^{-1}$ и видна слабая полоса 1511 cm^{-1} .

Поведение этих полос с ростом давления исследовалось ранее [11,13] и для некоторых давлений можно видеть на рис. 3. Широкие полосы в области частот выше 1700 cm^{-1} принадлежат спектру КРС на суммарных частотах алмазных наковален, они могут служить внутренним стандартом для оценки изменения интенсивности спектра фуллерита с ростом давления. При давлении 7 GPa видны лишь две полосы 1505 и 1592 cm^{-1} (1468 и 1567 cm^{-1} соответственно при атмосферном давлении). Низкочастотная компонента дублета $1444\text{--}1468 \text{ cm}^{-1}$ и полоса 1511 cm^{-1} практически исчезли, что подтверждает данные [11,13]. При дальнейшем росте давления (12 и 16 GPa) интенсивности полос 1502 и 1592 cm^{-1} уменьшаются и становится видна низкочастотная компонента дублета, которая имеет частоту 1460 cm^{-1} при 12 GPa и 1480 cm^{-1} при 16 GPa.

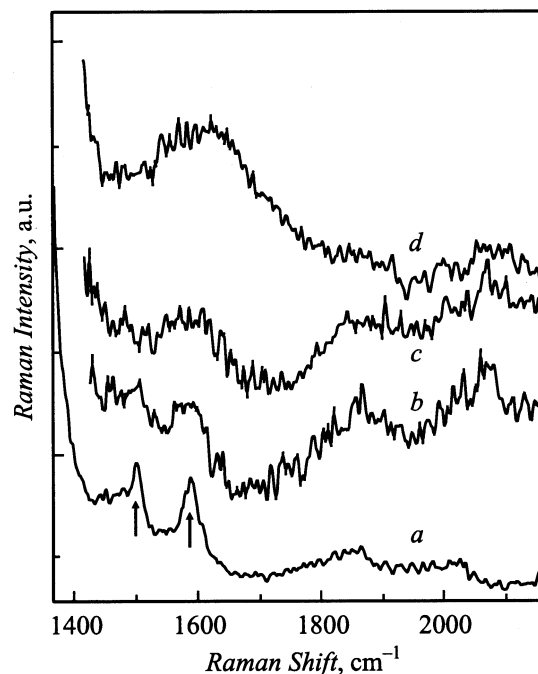


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света фуллерита C_{70} в алмазной ячейке при высоком давлении до приложения сдвиговой деформации: *a* — 7, *b* — 12, *c* — 16, *d* — 26 GPa. Стрелками (здесь и на рис. 4) показаны полосы, обсуждаемые в тексте.

Полоса 1592 cm^{-1} почти не смещается при давлениях от 7 до 16 GPa, но с ростом давления уширяется. При 26 GPa интенсивность спектра возрастает и наблюдается лишь одна очень широкая полоса с максимумом 1620 cm^{-1} . Появление одиночной широкой полосы в области больше 1400 cm^{-1} при высоких давлениях вместо линейчатого спектра исходного фуллерита ранее интерпретировалось [11,13,14] как структурный переход фуллерита из кристаллической в аморфную структуру.

После приложения сдвиговой деформации спектры существенно изменялись. На рис. 4 показаны спектры при тех же давлениях и тех же образцов, что и на рис. 3, но после приложения сдвиговой деформации. После сдвиговой деформации давление в алмазной ячейке возрастало в результате самомультипликации от 7 (до сдвига) до 10 (после сдвига) GPa, от 12 до 22 GPa, от 16 до 30 GPa и от 26 до 40 GPa. Спектр фуллерита при давлении 7 GPa (рис. 4) после приложения сдвиговой деформации близок по своему виду к спектру на рис. 3, полученному при 16 GPa без сдвиговой деформации. Действительно, в обоих случаях наблюдаются широкая полоса вблизи 1590 cm^{-1} и слабая полоса 1480 cm^{-1} . При давлении 12 GPa полоса 1590 cm^{-1} становилась дублетом $1538\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$. При 16 GPa интенсивность спектра заметно возрастала, высокочастотная компонента дублета уширялась и сдвигалась до 1610 cm^{-1} и эта компонента становилась доминирующей в спектре при 26 GPa (1640 cm^{-1}). Таким образом, приложение

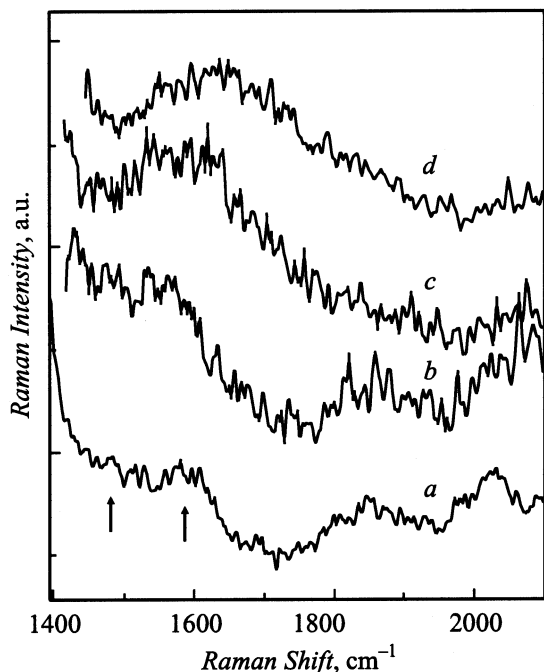


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света фуллерита C_{70} в алмазной ячейке после приложения сдвиговой деформации при высоком давлении к образцам, спектры которых показаны на рис. 3. В результате самомультипликации давление в образцах возрастало от 7 до 10 (a), от 12 до 22 (b), от 16 до 30 (c) и от 26 до 40 ГПа (d).

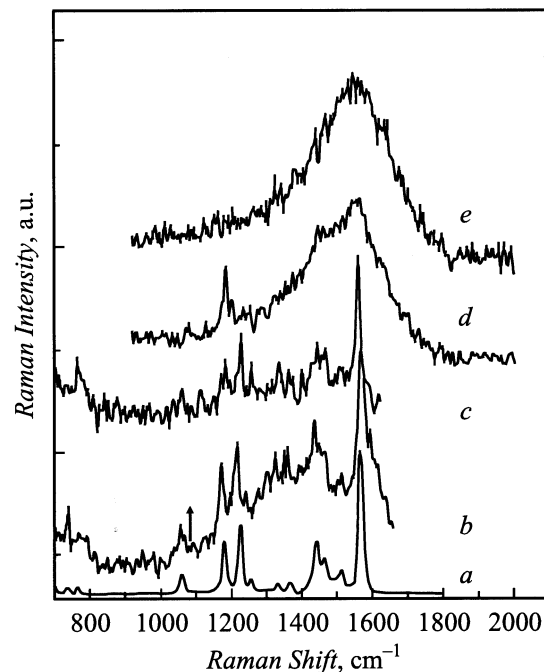


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света исходного фуллерита C_{70} (a) и извлеченных из алмазной ячейки образцов (b–e), спектры которых представлены на рис. 4: b — после воздействия давления 7 ГПа и сдвиговой деформации (10 ГПа после приложения сдвиговой деформации), c — 12 (22) ГПа, d — 16 (30) ГПа, e — 26 (40) ГПа.

сдвиговой деформации не только ускоряло фазовые превращения фуллерита, но и выявило новые особенности фазового перехода в диапазоне давлений 12–16 ГПа.

После снятия давления и извлечения образца из алмазной ячейки спектры КРС могли быть получены во всей области частот, поскольку вклад спектра от алмазных наковален отсутствовал. На рис. 5 показаны спектры фуллерита, извлеченного из ячейки после приложения давления и сдвиговой деформации. Видно, что после давлений 7 и 12 ГПа (рис. 5, b и c) спектр состоит из таких же узких полос, как и в исходном фуллерите до приложения давления (рис. 5, a). Поэтому можно полагать, что молекулярные каркасы C_{70} еще сохранились. Однако если высокочастотная полоса (1567 cm^{-1} в исходном фуллерите) после давления 7 ГПа имеет частоту 1569 cm^{-1} , то после 12 ГПа ее частота уменьшилась до 1557 cm^{-1} , в то время как другие полосы заметно не сместились. Низкочастотное смещение „графитоподобной“ полосы более чем на 10 cm^{-1} может быть обусловлено появлением четырехкоординированных атомов углерода. т.е. sp^3 -связей, в молекуле фуллерита. Как известно, в молекулах исходного фуллерита присутствуют только трехкоординированные атомы углерода. Появление sp^3 -связей, как правило, происходит при полимеризации (или димеризации) молекул. В частности, в спектрах КРС фуллерита, содержащего преимущественно

но димеры $(C_{70})_2$, ранее наблюдалось появление новой полосы вблизи 1550 cm^{-1} [21].

После давления 16 ГПа полоса 1557 cm^{-1} становилась очень широкой (ширина более 200 cm^{-1}), но еще оставались некоторые полосы молекулярного фуллерита (рис. 5, d). Однако после 26 ГПа была видна лишь одна широкая и интенсивная полоса 1558 cm^{-1} (рис. 5, e). Поэтому можно полагать, что после давления 16 ГПа еще была двухфазная структура образца, в то время как после 26 ГПа уже присутствовала преимущественно только одна фаза, спектр которой состоял из одной почти симметричной полосы 1558 cm^{-1} . В случае углеродных материалов такой вид спектра ранее наблюдался для алмазоподобных пленок [22], а также в случае трехмерно полимеризованного фуллерита C_{60} [3]. Оба материала содержат значительное количество sp^3 -связей и обладают высокими упругими характеристиками. Наш образец после давления 26 ГПа в отличие от исходного фуллерита оказался устойчивым к лазерному облучению и не превращался в аморфный углерод или графит при 20-кратном увеличении плотности лазерного излучения.

Измерение твердости

Исследование твердости проводилось методом склерометрии (царапание с постоянной нагрузкой на индентор) на извлеченных из прокладки образцах после

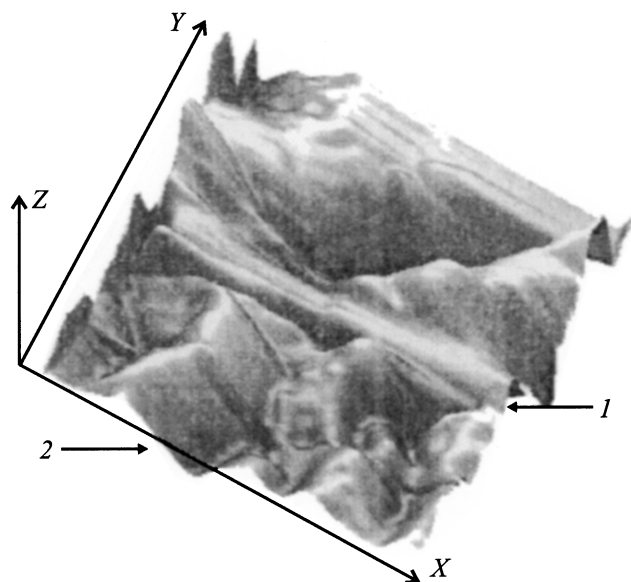


Рис. 6. Участок поверхности с царапиной образца C₇₀, извлеченного из алмазной камеры и исследованного дифракционными (рис. 2, *d*) и спектроскопическими (рис. 5, *e*) методами. Размеры участка приведены на рисунке. Стрелка 1 указывает на царапину, стрелка 2 — на кристаллит гексагональной формы.

воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Применение наносклерометра с индентором, изготовленным из ультратвердого фуллерита C₆₀ [4], синтезированного в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов при давлении 13 GPa и температуре 1770 K, позволило количественно определять твердость сверхтвердых материалов. Величина твердости H определяется как $H = kP/b^2$, где k — коэффициент формы индентора, P — нагрузка на индентор, b — ширина царапины. Регистрация формы и размера борозды осуществлялась с помощью измерительной системы „Nanoscan“, основанной на принципах атомно-силовой микроскопии [4]. Время царапания составляло 2 с, ширина царапины 0.6 μm, длина 2.5 μm, максимальная нагрузка на индентор 0.1 N. Полученные борозды и последующее сканирование осуществлялось одним и тем же зондом.

На рис. 6 показаны царапина и участок поверхности образца C₇₀, полученного при нагруженном давлении 26 GPa и возросшим давлением до 40 GPa после приложения сдвиговой деформации (дифрактограмма на рис. 2, *d*). На фоне округлых аморфных структур хорошо видна гексагональная призма кристалла C₇₀ (указана стрелкой 2 в нижней части рис. 6). Царапина прорезает аморфные участки образца. Твердость, определенная по царапине, составляет 30 GPa, что полностью совпадает со значением твердости, полученными в [14] для аморфного образца после воздействия давления выше 35 GPa.

Таким образом, наши результаты дифракционных и спектроскопических исследований и измерения твердо-

сти подтверждают необратимое превращение молекулярного фуллерита C₇₀ в сверхтвердую аморфную фазу при высоких давлениях и комнатной температуре, причем этот фазовый переход происходит при более низких давлениях в случае приложения сдвиговой деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 02-02-17470).

Список литературы

- [1] Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. С. 153–156.
- [2] Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al. // Phys. Lett. A. 1995. Vol. 205. P. 208–216.
- [3] Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R. et al. // Phys. Lett. A. 1996. Vol. 220. P. 149–157.
- [4] Blank V., Popov M., Lvova N. et al. // J. Mater. Res. 1997. Vol. 12. N 11. P. 3109–3114.
- [5] Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al. // Carbon. 1998. Vol. 36. P. 319–343.
- [6] Blank V., Popov M., Pivovarov G. et al. // Diamond and Rel. Mat. 1998. Vol. 7. P. 427–431.
- [7] Бланк В.Д., Левин В.М., Прохоров В.М. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. Вып. 4 (10). С. 1365–1374.
- [8] Blank V.D., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A. et al. // Phys. Lett. A. 1998. Vol. 248. P. 415–422.
- [9] Iwasa Y., Furudate T., Fukawa T. et al. // Appl. Phys. A. 1997. Vol. 64. P. 251–256.
- [10] Lyapin A.G., Brazhkin V.V., Gromnitskaya E.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 6. P. 712–714.
- [11] Sood A.K., Chandrabhas N., Muthu D.V.S. et al. // Philosophical Magazine B. 1994. Vol. 70. N 3. P. 347–358.
- [12] Мелетов К.П., Максимов А.А., Тартаковский И.И. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 262–273.
- [13] Wasa S., Suito K., Kobayashi, Onodera A. // Sol. St. Commun. 2000. Vol. 114. P. 209–213.
- [14] Patterson J.R., Catledge S.A., Vohra Y.K. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. N 25. P. 5364–5367.
- [15] Cristides C., Thomas I.M., Dennis T.J.S., Prassides K. // Europhys. Lett. 1993. Vol. 22. P. 611–618.
- [16] Chandrabhas N., Sood A., Muthu D.V.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73. N 25. P. 3411–3414.
- [17] Бланк В.Д., Богуславский Ю.Я., Еремец М.И. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 922–926.
- [18] Бланк В.Д., Воронцов А.А., Серебряная Н.Р., Церр А.Ю. // Физика и техника высоких давлений. 1992. Т. 2. С. 82–87.
- [19] Sulyanov S.N., Popov A.N., Kheiker D.M. // J. Appl. Cryst. 1994. Vol. 27. P. 934–942.
- [20] Serebryanaya N.R., Blank V.D., Ivdenko V.A., Chernozatonskii L.A. // Sol. St. Commun. 2001. Vol. 118. P. 183–187.
- [21] Lebedkin S., Hull W.E., Soldatov et al. // J. Phys. Chem. 2000. Vol. 104. B. P. 4101–4110.
- [22] Denisov V.N., Kuzik L.A., Lvova N. et al. // Phys. Lett. 1998. Vol. 239. A. P. 328–331.