

07,11,16,17

Особенности зависимости рамановских спектров кластерных структур трехмерно-полимеризованного фуллерита от давления

© Ф.С. Хоробрых^{1,2}, В.Д. Чуркин^{1,2}, М.Ю. Попов^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Россия

E-mail: fedor.khorobrykh@rambler.ru

Поступила в Редакцию 20 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 29 октября 2021 г.

Принята к публикации 29 октября 2021 г.

Исследовано влияние высокого гидростатического давления на трехмерно-полимеризованный фуллерит 3D C₆₀. После формирования 3D C₆₀ в условиях гидростатического нагружения при давлении 25 GPa не наблюдается дальнейших структурных изменений, по крайней мере, до 150 GPa. Экспериментально показано, что полученные образцы состоят из отличающихся кластеров, образованных sp³-связями с разным набором силовых констант, значения которых варьируются в пределах 20% и превышают силовые константы алмаза в 1.3–1.5 раза. Обнаружено влияние энергетической экспозиции лазерного излучения на процесс 3D-полимеризации C₆₀ под давлением. Увеличение экспозиции в 15 раз приводит к снижению модуля объемного сжатия 3D C₆₀ с 610 GPa до 504 GPa.

Ключевые слова: модуль объемного сжатия, ультратвердый фуллерит, высокие давления, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.02.51933.207

1. Введение

Недавно была предложена фазовая диаграмма углерода, включающая новую область нестабильности алмаза [1,2]. Экспериментально доказано, что в диапазоне давлений от 55 до 115 GPa формирование алмаза прекращается, а уже сформировавшиеся алмазы переходят в фуллереноподобные структуры, образованные под давлением sp³-связями. Эти структуры могут включать фазы ультратвердого фуллерита, открытого более 25 лет назад [3]. Как показано в многочисленных экспериментальных исследованиях, ультратвердые состояния, получаемые из фуллерена C₆₀, имеют значения твердости и модуля объемного сжатия в достаточно широких диапазонах 150–300 GPa и 600–1000 GPa соответственно в зависимости от условий воздействия на исходный C₆₀: от тензора напряжений, величины пластической деформации и температуры [3]. При этом повышение температуры до температуры Дебая алмаза в области стабильности алмаза 5–55 GPa приводит к частичной или полной трансформации ультратвердого фуллерита в алмаз в зависимости от времени воздействия высокой температуры [4,5].

Структурные исследования ультратвердого фуллерита затруднены, поскольку полученные образцы не имеют трансляционной симметрии на размерах больше ~ 2 nm (по-видимому, это обусловлено тем, что C₆₀ не имеет осей вращения четвертого порядка: только

пятого, третьего и второго). Экспериментально показано, что ультратвердые состояния формируются в процессе 3D-полимеризации C₆₀. При комнатной температуре это явление напрямую демонстрирует недавно обнаруженный эффект каталитической полимеризации и деполимеризации фуллерена. Как правило, для 3D C₆₀ фаз наблюдаются искаженные ОЦК- и ГЦК-структуры, содержащие 70% sp³-связей [3].

Компьютерное моделирование показывает, что материалы, образованные углеродными нанокластерами, сформировавшиеся в результате 3D-полимеризации C₆₀, могут иметь модуль объемного сжатия выше 1000 GPa [6]. Дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования позволили установить, что высокие значения упругих модулей обусловлены возрастанием силовых констант по мере уменьшения размера углеродного нанокластера [7–9].

В связи с механическими и структурными особенностями ультратвердого фуллерита, возникает закономерный вопрос: какие структурные изменения могут происходить с ультратвердым фуллеритом как при давлениях 55–115 GPa, где стабильными являются фуллереноподобные фазы, так и при давлениях выше 115 GPa, когда алмаз снова стабилен. В настоящей работе мы экспериментально исследовали при давлениях до 150 GPa упругие свойства нанокластеров, образующих ультратвердый 3D C₆₀, который формируется при комнатной температуре.

2. Эксперимент

В работе использовался фуллерен C_{60} чистоты 99.99%. Исследования при высоких давлениях проводились в камере с алмазными наковальнями (КАН) с использованием вольфрамовых гasket. C_{60} нагружался в окружении NaCl, который применяется в качестве среды, передающей давление. В экспериментах при давлениях до 150 GPa использовались наковальни с фаской, размер рабочей площадки составлял 50 μm (диаметр отверстия в гasketе 25 μm). В экспериментах до 80 GPa использовались наковальни без фасок, размер рабочей площадки составлял 200 μm (диаметр отверстия в гasketе — 70 μm). Рамановские спектры регистрировались на приборе Renishaw inVia. Длины волн возбуждающего излучения составляли 405 и 532 nm. Лазер фокусировался в пятно на образце 1–2 μm . Давление определялось методом пьезоспектроскопии по Рамановским спектрам напряженной вершины алмазной наковальни [10].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Трансформации C_{60} при давлениях до 150 GPa

Хорошо известно, что в условиях гидростатического нагружения при давлениях выше 25 GPa C_{60} переходит в ультратвердый 3D C_{60} (при воздействии сдвиговых деформаций давление перехода уменьшается до 18 GPa) [5]. Этот эффект виден на рамановских спектрах, представленных на рис. 1. Спектр 3D C_{60} [11] в нашей работе наблюдается при давлении 25 GPa. Характерный спектр 3D C_{60} [11,12] состоит из двух широких полос около 1560 cm^{-1} и 600 cm^{-1} [11] (рис. 2). Регистрация спектров производилась при минимальной мощности лазера 1 mW, позволяющей регистрировать спектры. Время накопления составляло 10 min, длина волны возбуждающего излучения 532 nm.

При увеличении давления выше 80 GPa интенсивность высокочастотной моды 1560 cm^{-1} начинает уменьшаться и при давлениях выше 101 GPa эта линия, как и низкочастотная мода около 600 cm^{-1} , полностью исчезает (рис. 1). У нас пока нет оснований связывать исчезновение мод с фазовым переходом: давление ~ 100 GPa относится к области стабильности фуллереноподобных структур, и образование алмаза можно было бы ожидать при давлениях выше 115 GPa [1,2]. Однако и образование алмаза в данном эксперименте при давлениях 115–150 GPa не наблюдалось: при снятии давления рамановский спектр 3D C_{60} восстанавливается. На основании спектров (рис. 2) можно заключить, что нет отличий между образцами 3D C_{60} , полученными при сдвиге под давлением 20 GPa [11] и при гидростатическом нагружении до 150 GPa.

Из зависимости рамановской частоты от давления (рис. 3) можно определить модуль объемного сжатия B_0

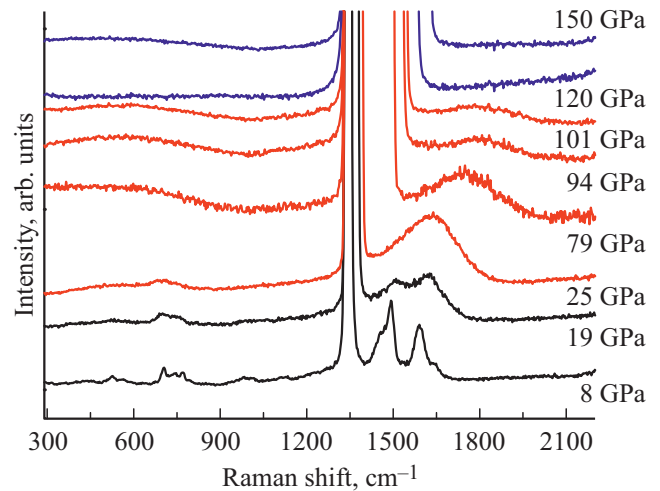


Рис. 1. Трансформация рамановских спектров фуллерена C_{60} с ростом давления.

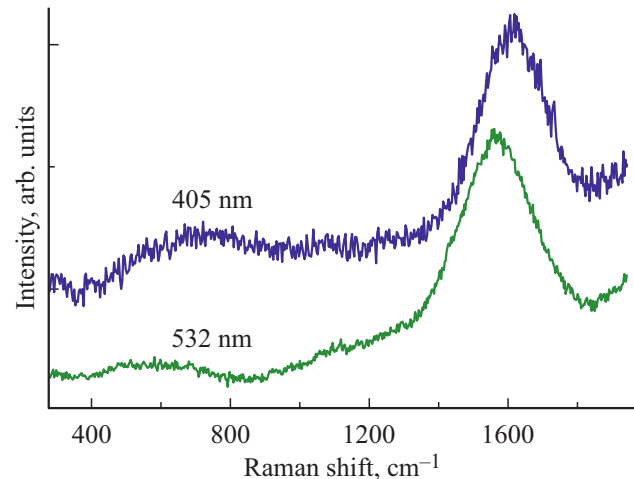


Рис. 2. Рамановские спектры образца 3D C_{60} . Спектры, полученные до снятия давления, снимались при мощности лазера 1 mW, время накопления 10 min, длины волн возбуждающего излучения 405 и 532 nm.

материала по известному соотношению между коэффициентом Грюнайзена γ_i и частотой ω_i фонона [13]:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = B_0 \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial P}. \quad (1)$$

Для материалов, образованных ковалентно связанными атомами, $\gamma \approx 1$ [13] (в частности, для алмаза 0.96 и графита (вдоль графенового слоя) 1.1 [11]).

На рис. 3 нанесены точки, соответствующие 3D C_{60} . Спектры снимались при мощности лазера 1 mW, время накопления 10 min, длины волн возбуждающего излучения 405 nm (треугольники) и 532 nm (кружки). Представлены данные, начиная с формирования фазы при 25 GPa и заканчивая давлением 101 GPa, когда спектр 3D C_{60} еще наблюдался при возбуждении 532 nm, а также данные полученные при снятии давления.

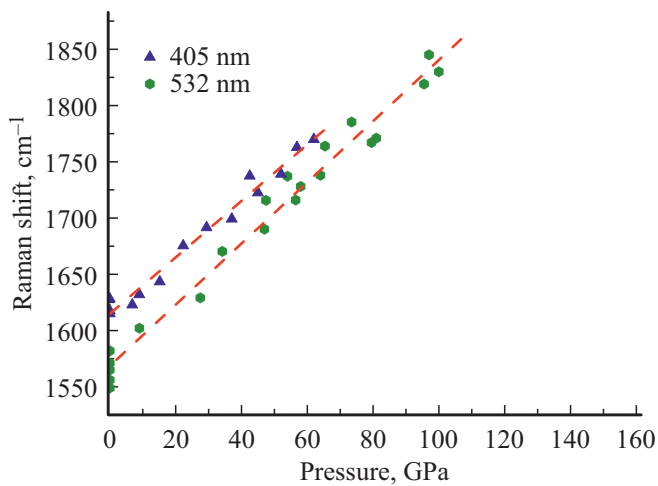


Рис. 3. Зависимость рамановской частоты 3D C₆₀ от давления. Спектры снимались при мощности лазера 1 mW, время накопления 10 min, длины волн возбуждающего излучения 405 nm (треугольники) и 532 nm (кружки). Представлены данные, начиная с формирования фазы при 25 GPa и заканчивая давлением 101 GPa, когда спектр 3D C₆₀ еще наблюдался.

Штриховой линией обозначена линейная интерполяция данных по методу наименьших квадратов. По наклону прямой на рис. 3 и из соотношения (1) при $\gamma = 1$ получаем модуль объемного сжатия $B_0 = 577 \pm 19$ GPa для длины волны возбуждающего излучения 532 nm, что близко к величине, полученной в работе [11] (585 GPa). При этом в виду негидростатических условий нагружения в работе [11] была использована более сложная процедура оценки модуля объемного сжатия, включающая анализ тензоров напряжений образца и напряженной вершины алмазной наковальни.

Таким образом, в условиях гидростатического нагружения (при комнатной температуре) ультратвердый фуллерит сохраняется, по крайней мере, до 150 GPa. Формирование 3D C₆₀ происходит в первой области стабильности алмаза (5–55 GPa) на фазовой диаграмме углерода [1,2]. Структура ультратвердого фуллерита не претерпевает заметных изменений в области неустойчивости алмаза (стабильности фуллереноподобных структур, 55–115 GPa) и сохраняется во второй области устойчивости алмаза (больше 115 GPa), оставаясь также в области стабильности графита (меньше 5 GPa). При этом образец, полученный в условиях гидростатического нагружения при давлении 25 GPa, эквивалентен образцу, полученному при инициализации 3D-полимеризации приложением сдвиговых деформаций при 20 GPa.

3.2. Зависимость рамановских мод 3D C₆₀ от длины волны возбуждающего излучения и модуль объемного сжатия

Наблюдаемая в спектрах 3D C₆₀ мода в районе 1560 cm⁻¹ относится к sp³-связям, как эксперименталь-

но показано и детально обсуждалось в работе [7]. При смене длины волны возбуждающего излучения с зеленой (когда сечение рассеяния связей sp² на два порядка превосходит sp³) на ультрафиолетовую 257 nm (при которой сечения рассеяния sp²- и sp³-связей равны) ее интенсивность практически не меняется, зато наблюдается интересный эффект „резонансного“ смещения с 1550–1560 cm⁻¹ на 1610–1640 cm⁻¹ при длине волны возбуждающего излучения 257 nm [7,12] и на 1490 cm⁻¹ при длине волны возбуждающего излучения 632 nm [4]. Компьютерное моделирование показывает, что углеродные нанокластеры имеют разные длины sp³-связей в зависимости от расположения атомов (в частности, различаются длины связей вблизи центра и у поверхности) и, соответственно, разные наборы силовых констант k [6–9]. При этом [14]. Для сравнения, Рамановская частота алмаза 1333 cm⁻¹ и ковалентные связи в ультратвердом фуллерите в 1.3–1.5 раза жестче, чем в алмазе. Таким образом, наблюдаемый эффект „резонансного“ смещения моды 1560 cm⁻¹ может быть обусловлен зависимостью рамановского сечения рассеяния от особенностей локальных связей в нанокластерах. Другими словами, рамановский спектр sp³-нанокластеров характеризуется широкой линией от ~ 1490 cm⁻¹ до ~ 1640 cm⁻¹ в соответствии с набором (тензором) силовых констант, значения которых различаются в пределах 20% ($\omega^2 \propto k$). Смена длины волны возбуждающего излучения приводит к относительному росту интенсивности соответствующих участков одной широкой линии спектра. В нашей работе наблюдается смещение с 1568 cm⁻¹ ($\lambda_{ex} = 532$ nm) на 1620 cm⁻¹ ($\lambda_{ex} = 405$ nm) (рис. 2).

В целом, для определения упругих модулей при наличии в материале связей с разными силовыми константами, следует учитывать их суммарный вклад [14] или воспользоваться процедурой усреднения силовых констант в нанокластерах, предложенной в работе [9]. Для этого необходимо проводить анализ изменения не только частот, но и интенсивностей рамановских спектров при смене длины волны возбуждающего излучения, а также потребуются дополнительные данные о сечениях рассеяния в зависимости от величин силовых констант (или длин связей [9]).

Оценка модуля объемного сжатия по формуле (1) уже подразумевает усреднение по вкладам отдельных связей (со своими силовыми константами) в значение модуля. Если при этом значение модуля (из (1)) не будет зависеть от длины волны возбуждающего излучения, то можно говорить о точном значении полученного модуля объемного сжатия. В нашем случае картина более сложная. Модуль объемного сжатия, рассчитанный по формуле (1) (рис. 3), при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{ex} = 405$ nm $B_{0(405)} = 644 \pm 27$ GPa и модуль при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{ex} = 532$ nm $B_{0(532)} = 577 \pm 19$ GPa. Таким образом, модуль объемного сжатия, рассчитанный из соотношения рамановской

частоты и давления, зависит от длины волны возбуждающего излучения. Разница в полученных значениях модулей превышает ошибку эксперимента. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что структура образца состоит из двух типов кластеров, образованных связями с разным набором силовых констант. В соответствии с предложенной в работе [9] процедурой усреднения силовых констант, модуль объемного сжатия образца можно оценить как $B_0 = 0.5(B_{0(405)} + B_{0(532)}) = 610$ ГПа.

Появление разных типов кластеров обусловлено 3D-полимеризацией C_{60} . В работе [15] предложен вариант ОЦК-структуры, образованной молекулами C_{60} , связанными по механизму $(6+6)$. Подобная 3D-полимеризация приводит к тому, что между C_{60} образуются многогранники меньшего размера, образованные фрагментами C_{60} и 4-х членными кольцами, которые соединяют соседние C_{60} . На каждую ОЦК-ячейку такой структуры приходится 6 искаженных усеченных октаэдров (состоящих из 8 гексагонов и 6 квадратов, 24 атомов, диаметром около 4.5 \AA) и шести 12-гранников (состоящих из 4 гексагонов, 4 пентагонов и 4 квадратов, диаметром около 4 \AA) [15]. Угол ковалентной связи в подобных фуллереноподобных близок к тетраэдрическому расположению sp^3 [16–18]. Поэтому для описания аморфной 3D C_{60} -структуры можно воспользоваться моделью хаотической плотной упаковки жестких сфер [19,20]. В рамках этой модели пространство может быть заполнено полиэдрами Бернала, которые содержат атомные сферы на каждой из вершин. Половина пространства полостей аморфного материала приходится на октаэдрические и тетраэдрические полости в соотношении 1:2.5, а половина — на сложные полиэдры.

3.3. Эффект фотоиндуцированной 3D-полимеризации C_{60}

После формирования ультратвердого фуллерита технически невозможно использовать методику инициализации фазового перехода приложением сдвиговых деформаций, поскольку при вращении наковален в сдвиговой камере с алмазными наковальнями образец проскальзывает по алмазным наковальням, вызывая пластическую деформацию алмаза, а не 3D C_{60} [3,11,12]. В работе [7] был обнаружен эффект фотоинициализации перехода алмаза в фуллереноподобные структуры при давлениях 55–115 ГПа. Такой же метод был использован и в настоящей работе. Образец C_{60} нагружался в условиях гидростатики (в окружении NaCl, как и в предыдущем опыте). При давлениях выше 25 ГПа регистрация спектров производилась при мощности лазера 15 мВт в течение 10 min, как и в работе [7].

На рис. 4 приведены зависимости рамановской частоты 3D C_{60} от давления при длинах волн возбуждающего излучения 405 и 532 нм. Пунктирными линиями обозначены линейные интерполяции данных для 405 и 532 нм по методу наименьших квадратов. Энергетическая экспозиция и интенсивность излучения при

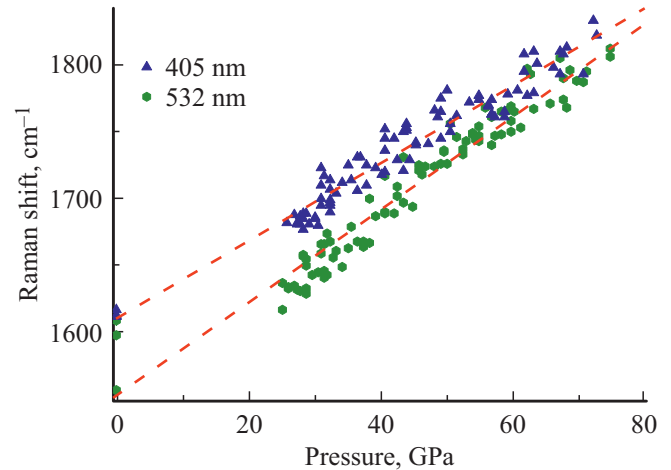


Рис. 4. Зависимость рамановской частоты 3D C_{60} от давления. Спектры снимались при мощности лазера 15 мВт, время накопления 10 min, длины волн возбуждающего излучения 405 нм (треугольники) и 532 нм (кружки).

накоплении спектров в этом опыте в 15 раз больше, чем в предыдущем. В условиях увеличенной экспозиции пик в районе 1560 cm^{-1} полностью исчезает из рамановского спектра под давлением 75 ГПа. Для сравнения, в предыдущем опыте при меньшей экспозиции этот пик пропадал под давлением больше 101 ГПа. Наблюдаемое исчезновение пика является обратимым. При снижении давления линия около 1560 cm^{-1} снова проявляется в спектрах.

Модуль объемного сжатия, рассчитанный по формуле (1) (рис. 4), при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ $B_{0(405)} = 558 \pm 14$ ГПа и модуль при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ $B_{0(532)} = 449 \pm 12$ ГПа. Как и в предыдущем случае, структура образца состоит из двух типов кластеров, образованных связями с разным набором силовых констант. Модуль объемного сжатия образца, полученного при повышенной энергетической экспозиции под давлением, $B_0 = 0.5(B_{0(405)} + B_{0(532)}) = 504$ ГПа. Таким образом, увеличение энергетической экспозиции в 15 раз приводит к снижению модуля объемного сжатия с 610 до 504 ГПа.

4. Заключение

Экспериментально показано, что 3D C_{60} образован sp^3 -связями, значения силовых констант которых различаются в пределах 20% и превышают силовые константы алмаза в 1.3–1.5 раза.

Модуль объемного сжатия 3D C_{60} , рассчитанный из соотношения рамановской частоты и давления, зависит от длины волны возбуждающего излучения. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что структура образца состоит, по крайней мере, из двух типов класте-

ров, образованных связями с разным набором силовых констант.

После формирования 3D C₆₀ в условиях гидростатического нагружения при давлении 25 GPa не наблюдается дальнейших структурных изменений, по крайней мере, до 150 GPa.

Обнаружено влияние энергетической экспозиции лазерного излучения на C₆₀ под давлением. Увеличение экспозиции в 15 раз приводит к снижению модуля объемного сжатия 3D C₆₀ с 610 до 504 GPa.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ФГБНУ ТИСНУМ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V.D. Blank, V.D. Churkin, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, A.N. Kirichenko, V.N. Denisov, S.V. Erohin, P.B. Sorokin, M.Yu. Popov. *Nanotechnology* **29**, 115603 (2018).
- [2] M.Yu. Popov, V.D. Churkin, B.A. Kulnitskiy, A.N. Kirichenko, K.M. Bulatov, A.A. Bykov, P.V. Zinin, V.D. Blank. *Nanotechnology* **31**, 315602 (2020).
- [3] M.Yu. Popov, B.A. Kulnitskiy, V.D. Blank. *Comprehensive Hard Materials*. Elsevier, Netherlands (2014). 515 p.
- [4] V.D. Blank, S.G. Buga, G.A. Dubitskiy, N.R. Serebryanaya, S.N. Sulyanov, M.Yu. Popov, V.N. Denisov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin. *Phys. Lett. A* **220**, 149 (1996).
- [5] B. Sundqvist. *Phys. Rep.* **909**, 1 (2021).
- [6] Y.A. Kvashnina, A.G. Kvashnin, M.Yu. Popov, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin, E.V. Tyukalova, L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, V.D. Blank. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2147 (2015).
- [7] M. Popov, V. Churkin, A. Kirichenko, V. Denisov, D. Ovsyannikov, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, V. Aksenenkov, V. Blank. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 561 (2017).
- [8] M. Popov, V. Churkin, D. Ovsyannikov, A. Khabibrakhmanov, A. Kirichenko, E. Skryleva, Y. Parkhomenko, M. Kuznetsov, S. Nosukhin, P. Sorokin, S. Terentiev, V. Blank. *Diamond Rel. Mater.* **96**, 52 (2019).
- [9] A. Khabibrakhmanov, P. Sorokin. *Carbon* **160**, 228 (2020).
- [10] M. Popov. *J. Appl. Phys.* **95**, 5509 (2004).
- [11] M. Popov, M. Kyotani, Y. Koga. *Diamond Rel. Mater.* **12**, 833 (2003).
- [12] M. Popov, V. Mordkovich, S. Perfilov, A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, V. Blank. *Carbon* **76**, 250 (2014).
- [13] B.A. Weinstein, R. Zallen. *Light Scattering in Solids*. Springer, Berlin (1984). V. IV. 543 p.
- [14] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss. *Solid State Physics*. Academic Press, N.Y., London (1963). 319 p.
- [15] M. O'Keeffe. *Nature* **352**, 674 (1991).
- [16] S. Park, D. Srivastava, K. Cho. *J. Nanosci. Nanotech.* **1**, 1 (2001).
- [17] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl. *Nature* **393**, 771 (1998).

- [18] Z. Iqbal, Y. Zhang, H. Grebel, S. Vijayalakshmi, A. Lahamer, G. Benedek, M. Bernasconi, J. Cariboni, I. Spagnolatti, R. Sharma, F.J. Owens, M.E. Kozlov, K.V. Rao, M. Muhammed. *Eur. Phys. J. B* **31**, 509 (2003).
- [19] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Металлургия*, М. (1987). 328 с.
- [20] А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. *Металлургия*, М. (1992). 208 с.

Редактор Т.Н. Василевская