

УГЛЕРОД ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ОБЛУЧЕНИЕМ

В.П. Глазков, В.А. Николаенко, В.А. Соменков

ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл.Курчатова, д.1.

С помощью рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей изучено структурное поведение различных модификаций углерода при изменении удельного объема при высоком давлении ($\Delta V < 0$) и реакторном облучении ($\Delta V > 0$). Для выяснения вопроса о том, какие структурные изменения происходят при увеличении объема в аморфных неупорядоченных системах, с помощью дифракции нейтронов был изучен ближний порядок в алмазных порошках, облученных в реакторе до флюенса $1,51 \cdot 10^{21}$, в зависимости от плотности. Из полученных результатов (рис.1) видно, что по мере уменьшения плотности происходит уширение дифракционных линий алмаза, перекрытие «хвостов» дифракционных линий и образование «галло», соответствующее образованию мелкокристаллического («аморфного») материала алмазоподобного типа.

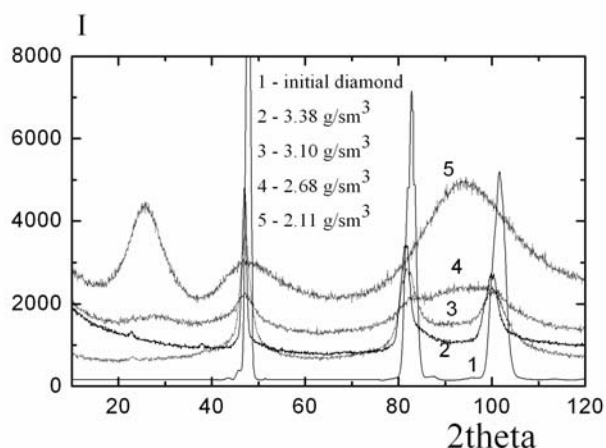


Рис.1. Переход из алмазоподобного стекла в графитоподобное при изменении плотности.

При дальнейшем уменьшении плотности на дифракционной картине появляется новое «галло», интенсивность которого постепенно возрастает, а положение соответствует положению первого максимума на дифрактограмме облученного графита или аморфного углерода. Полученные результаты можно трактовать как полиаморфный переход из алмазоподобного в графитоподобное стекло, происходящий при уменьшении плотности и связанный с уменьшением числа ближайших соседей в первой координационной сфере с 4 до 3 (в отличие от его увеличения при высоких давлениях). Этот переход сопровождается изменением

электросопротивления порошков, измеренного с помощью прижимных контактов, при этом общее изменение сопротивления составляет 6 порядков величины в изученном диапазоне плотности и соответствует переходу из диэлектрического в металлическое состояние. «Критическая» плотность, т.е. плотность, при которой происходит переход, составляет $\rho \cong 2,7-2,9 \text{ г/см}^3$ и примерно равна средней плотности кристаллических аналогов [1].

С помощью нейтронных и рентгеновских исследований изучена стабильность графитоподобной фазы, возникающей в облученных алмазах в результате полиаморфного перехода при большом уменьшении плотности. Показано, что графитоподобная структура стабильна до 50 кбар при комнатной температуре и до 1500К при нормальном давлении. В то же время при быстром нагреве до 900 – 1100 К образуются новые (вероятно, метастабильные) модификации углерода, не совпадающие по дифракционной картине ни с одной из известных углеродных структур (алмаза, лонсдейлита, графита, чаюита, карбина, фуллерена и его производных и др.). Показано, что плотность этих структур не слишком сильно отличается от плотности графита, а, по крайней мере, одна из обнаруженных фаз соответствует сверхструктуре на основе ОЦК модификации C_8 с модифицированной плотностью. Рассмотрены также геофизические аспекты проблемы и показано, что обнаруженная недавно новая модификация углерода из кратера Попигай [2] в

действительности представляет собой, по-видимому, смесь фаз, содержащую фазы, обнаруженные в графитоподобных алмазах в результате отжига после облучения.

Методом нейтронной дифракции изучено структурное поведение графита при реакторном облучении большими флюенсами. Получены данные по изменению параметров кристаллической решетки образцов графита в зависимости от условий облучения. При анализе полученных данных установлена зависимость отношения параметров решетки c/a от флюенса и температуры. Обнаружено, что отношение c/a растет с флюенсом и уменьшается с увеличением температуры облучения. При температуре выше 500°C отношение c/a не зависит от флюенса и соответствует исходному, что говорит о радиационном отжиге дефектов.

В результате сопоставления данных о структуре графита после облучения и под воздействием давления установлена зависимость отношения c/a от изменения объема (рис.2). Обнаружено, что при относительном изменении объема на 3%, в структуре графита появляется аморфная фаза. Графит становится полностью аморфным при относительном изменении объема на 8%. Под давлением фазовый переход в лонсдейлит происходит при относительном изменении объема на 15%. Установлены критические значения отношения c/a , при которых структура графита становится неустойчивой. Под облучением критическое значение отношения $c/a=3.10$ (увеличение на 13%), под давлением - $c/a=2.37$ (уменьшение на 14%). Таким образом, решетка графита теряет устойчивость при близких значениях изменения отношения c/a , независимо от знака изменения объема.

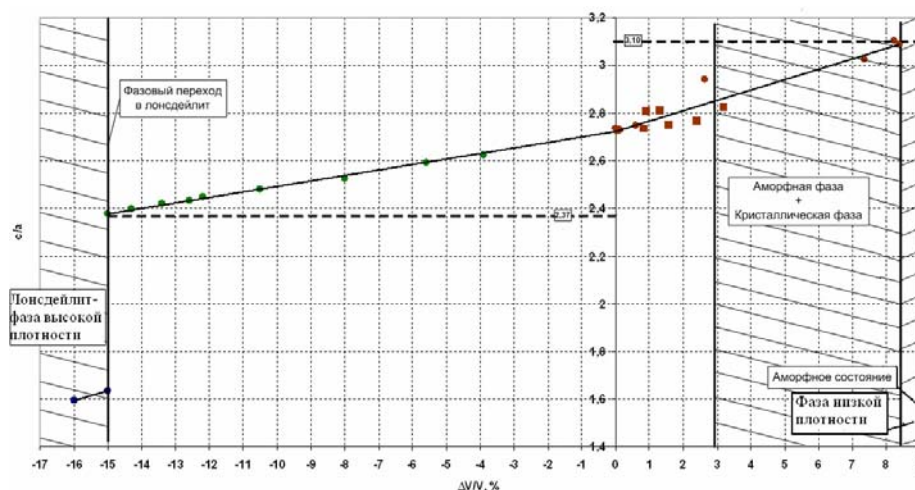


Рис.2. Зависимость отношения c/a от изменения объема

На основе анализа поведения фоновых частот и упругих модулей графита при уменьшении объема (при высоких давлениях) [3] высказано предположение о том, что радиационная аморфизация графита обусловлена смягчением (или занулением) фоновых частот при увеличении объема под облучением.

Исследованы уравнения состояния фуллеренов и их гидридов при высоких давлениях и установлена их связь с параметрами межмолекулярного потенциала. С помощью механоактивации (размола в шаровой мельнице) получены образцы аморфных фуллеренов, изучены их структура и сорбционные свойства. Методом дифракции нейтронов установлено, что аморфизация наступает после двухсуточного размола (рис.3), и при этом резко возрастает поглощение углеводородов (гептана и др.) и водорода по сравнению с кристаллическим порошком. Изучена структурная стабильность аморфных фуллеренов по отношению к температурным и барическим воздействиям. Установлено, что при повышении

температуры до 400°C в аморфных фуллеренах происходит сужение и повышение интенсивности фуллеренных «галло», соответствующее постепенному возврату в кристаллическое состояние исходного фуллерена, но при дальнейшем повышении температуры первые галло уменьшаются и исчезают, в то время как «галло» при больших углах рассеяния остаются. Полученные результаты можно трактовать как полиаморфный переход из молекулярного (фуллеренного) стекла в атомарное (алмазо- или графитоподобное). Аналогичное поведение имеет место и в эквимолекулярных смесях фуллеренов (C_{60} - C_{70}). Исследован и другой способ получения аморфных фуллеренов - радиационная аморфизация и установлены структурные изменения при отжиге образцов, аморфизованных реакторным облучением до флюенса 10^{19} .

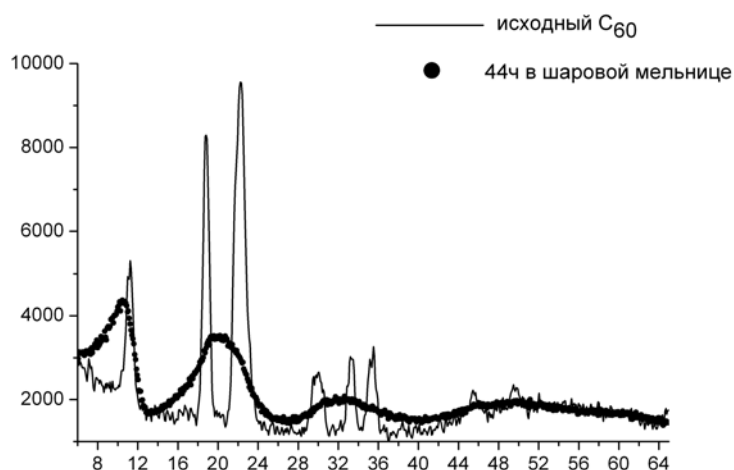


Рис.3. Аморфизация фуллеренов размолотом в шаровой мельнице

Таким образом, совместное исследование структурного поведения при давлении, облучении и температуре позволяет судить о структурной стабильности в более широком диапазоне изменения термодинамических параметров.

Работа поддерживается РФФИ (гранты 03-02-17387, 03-02-16803)

Литература

1. С.С.Агафонов, В.П.Глазков, В.А.Николаенко, В.А.Соменков. Письма в ЖЭТФ **81**, 3, 154 (2005).
2. A.El Goresy et al. C. R. Geoscience **335**, 889 (2003).
3. A.S.Ivanov., I.N.Goncharenko, V.A.Somenkov and M.Braden. High Pressure Research **14**, 145 (1995).