

## ВЛИЯНИЕ ЭКСПОЗИЦИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3D C<sub>60</sub>

Ф.С. Хоробрых, В.Д. Чуркин, Б.А. Кульницкий, М.Ю. Попов

Федор Сергеевич Хоробрых \*, Валентин Дмитриевич Чуркин, Михаил Юрьевич Попов

Лаборатория функциональных наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: fedor.khorobrykh@rambler.ru \*, churkin\_valentin@rambler.ru, mikhail.popov@tisnum.ru

Борис Арнольдович Кульницкий

Лаборатория электронной микроскопии, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: boris@tisnum.ru

*В работе исследовано воздействие гидростатического давления до 80 ГПа и экспозиции лазерного излучения на объемный модуль упругости трехмерно полимеризованных состояний 3D C<sub>60</sub>. Образец C<sub>60</sub> нагружался в камере с алмазными наковальнями в окружении NaCl, который применялся в качестве среды, передающей давление. В процессе нагружения под давлением регистрировались Рамановские спектры. Процесс 3D полимеризации наблюдался по Рамановским спектрам, он характеризуется уширением и слиянием высокочастотных мод C<sub>60</sub>. Спектр 3D C<sub>60</sub> состоит из двух широких полос около 1560 см<sup>-1</sup> и 600 см<sup>-1</sup>. В нашей работе процесс формирования 3D C<sub>60</sub> регистрировался при давлении 28 ГПа. Для исследования влияния экспозиции лазерного излучения на структуру получаемого под давлением 3D C<sub>60</sub> были проведены две серии экспериментов, в которых образцы C<sub>60</sub> подвергались экспозициям, различающимся в 15 раз, на длине волны лазерного излучения 532 нм в диапазоне давлений от 20 до 80 ГПа. Влияние экспозиции на давление, при котором наблюдалось формирование 3D C<sub>60</sub>, обнаружено не было. Экспериментально установлено, что объемный модуль упругости 3D C<sub>60</sub> уменьшается с 571 ГПа до 454 ГПа при увеличении экспозиции излучения в 15 раз. Модуль вычислялся из зависимости Рамановской частоты 1560-1580 см<sup>-1</sup> 3D C<sub>60</sub> от давления. Исследование полученных образцов 3D C<sub>60</sub> с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что в образцах отсутствует дальний порядок. При этом не было выявлено существенных структурных особенностей, с которыми может быть связано наблюдаемое различие в объемных модулях упругости образцов, полученных при разной экспозиции при высоком давлении.*

**Ключевые слова:** высокие давления, фуллерит, фотоиндуцированные превращения, объемный модуль упругости

## EFFECT OF THE LASER RADIATION EXPOSURE ON MECHANICAL PROPERTIES OF 3D C<sub>60</sub>

F.S. Khorobrykh, V.D. Churkin, B.A. Kulnitskiy, M.Yu. Popov

Fedor S. Khorobrykh \*, Valentin D. Churkin, Mikhail Yu. Popov

Laboratory of Functional Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: fedor.khorobrykh@rambler.ru \*, churkin\_valentin@rambler.ru, mikhail.popov@tisnum.ru

Boris A. Kulnitskiy

Laboratory of Electron Microscopy, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: boris@tisnum.ru

*The effect of hydrostatic pressure up to 80 GPa and laser radiation exposure on the bulk modulus of 3D C<sub>60</sub> three-dimensional polymerized states is investigated. The sample C<sub>60</sub> was loaded in a chamber with diamond anvils surrounded by NaCl, which was used as a pressure transmitting medium. In the process of loading under pressure, Raman spectra were recorded. The 3D polymerization process was observed using Raman spectra, it is characterized by broadening and merging of high-frequency C<sub>60</sub> modes. The 3D C<sub>60</sub> spectrum consists of two wide bands of about 1560 cm<sup>-1</sup> and 600 cm<sup>-1</sup>. In our work, the process of 3D C<sub>60</sub> formation was recorded at a pressure of 28 GPa. To study the effect of laser radiation exposure on the structure of 3D C<sub>60</sub> obtained under pressure, two series of experiments were conducted in which C<sub>60</sub> samples were undergone to exposures varying by 15 times at a laser radiation wavelength of 532 nm in the pressure range from 20 to 80 GPa. The effect of exposure on the pressure at which 3D C<sub>60</sub> formation was observed was not detected. It has been experimentally established that the bulk modulus of 3D C<sub>60</sub> decreases from 571 GPa to 454 GPa with an increase in radiation exposure by 15 times. The module was calculated from the dependence of the Raman frequency 1560-1580 cm<sup>-1</sup> 3D C<sub>60</sub> on pressure. Study of the obtained 3D C<sub>60</sub> samples using transmission electron microscopy showed that there is no long-range order in the samples. At the same time, no significant structural features were revealed, which may be associated with the observed difference in the bulk modulus of samples obtained at different exposures at high pressure.*

**Key words:** high pressures, fullerite, photoinduced transformations, bulk modulus

**Для цитирования:**

Хоробрых Ф.С., Чуркин В.Д., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю. Влияние экспозиции лазерного излучения на механические свойства 3D C<sub>60</sub>. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 71–75

**For citation:**

Khorobrykh F.S., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A., Popov M.Yu. Effect of the laser radiation exposure on mechanical properties of 3D C<sub>60</sub>. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 71–75

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение и исследование механических свойств полимеризованных фуллеренов представляет особый интерес [1-17]. Среди таких состояний выделяется фуллерит 3D C<sub>60</sub>, который обладает высокими показателями механических характеристик (объемный модуль упругости и твердость), которые превышают значения твердости и объемного модуля упругости алмаза [1-3, 5, 9-13, 15, 16]. При этом твердость образцов 3D C<sub>60</sub> варьируется в диапазоне от 200 до 300 ГПа, а объемный модуль упругости от 600 до 1000 ГПа [1-3, 9, 16]. Высокие давления и высокие температуры являются основными условиями получения полимеризованных фаз 3D C<sub>60</sub>. Синтезировать 3D фазы C<sub>60</sub> можно, например, при следующих условиях: при 18 ГПа с приложением сдвиговых деформаций [1, 2]; около 25 ГПа в условиях гидростатического нагружения [1]; около 7 ГПа с применением катализатора (сероуглерода) и сдвига [1, 10, 11]; при 13 ГПа и 1100 К [2], 8-10 ГПа при импульсном нагреве лазером до температуры 2700 К [9].

Рамановский спектр полимера 3D C<sub>60</sub> характеризуется в основном двумя уширенными пи-

ками: 600 см<sup>-1</sup> и 1560 см<sup>-1</sup> [1, 2, 10, 11]. Со спектроскопическими особенностями данной фазы связано также смещение уширенного пика в высокочастотной области Рамановского спектра в зависимости от длины волны лазерного излучения [1, 2, 8]. Такое смещение наблюдается также и в некоторых других углеродных структурах, например, в наноалмазах [4, 18, 19]. Согласно работе [4], в Рамановских спектрах полимеров 3D C<sub>60</sub> моду в районе 1550 см<sup>-1</sup> можно связать с sp<sup>3</sup> гибридованными связями.

В работе изучается влияние фотоиндуцированных превращений в 3D C<sub>60</sub> полимере при высоких давлениях на изменение объемного модуля сжатия образцов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе в качестве исходного материала использовался фуллерен C<sub>60</sub> чистоты 99,99%. Нагружение происходило при высоких давлениях в камере с алмазными наковальнями (КАН) с использованием вольфрамовых гasket. C<sub>60</sub> нагружался до давлений 70-80 ГПа в окружении NaCl, который применялся в качестве среды, передающей давление. В экспериментах использовались алмазные наковальни без фасок с размером рабо-

чей площадки 200 мкм. Диаметр отверстия в вольфрамовой гаскете составлял 60 мкм. Рамановские спектры [20, 21] регистрировались на приборе Renishaw inVia 522C43 с длиной волны возбуждающего излучения лазера 532 нм. Пучок лазера был сфокусирован в пятно на образце размером 1-2 мкм. Облучение образца лазерным излучением было совмещено с регистрацией Рамановских спектров. Облучение происходило при мощностях 15 мВт и 1 мВт (на 1-2 мкм) в течение 10 мин. Облучение начиналось с давлений в образце 20 ГПа и выше. Давление определялось методом пьезоспектроскопии по Рамановским спектрам напряженного состояния рабочей площадки алмазной наковальни [22]. Для изучения структуры образцов использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в условиях гидростатического нагружения 3D полимеризация  $C_{60}$  наблюдается при давлениях выше 25 ГПа. Процесс 3D полимеризации можно фиксировать по Рамановским спектрам, он характеризуется уширением и слиянием высокочастотных мод  $C_{60}$ . Характерный спектр 3D  $C_{60}$  состоит из двух широких полос около  $1560\text{ см}^{-1}$  и  $600\text{ см}^{-1}$  [1, 2, 10, 11]. В нашей работе процесс формирования 3D  $C_{60}$  наблюдался при давлении 28 ГПа.

По спектрам определялось положение пика в высокочастотной области Рамановского спектра и давление, которому этот пик соответствует. Для анализа использовались спектры, полученные при увеличении давления выше 28 ГПа и при снятии давления (3D состояние  $C_{60}$  сохраняется после обработки гидростатическим давлением выше 25 ГПа). Из зависимости Рамановской частоты от давления вычислялся объемный модуль упругости  $B_0$  материала по соотношению между коэффициентом Грюнайзена  $\gamma$  и частотой  $\omega$  фонона [1, 9, 14, 23]:

$$\gamma = \frac{B_0}{\omega_0} \cdot \frac{\partial \omega}{\partial P}$$

Как и в работе [14] полагаем, что материал 3D  $C_{60}$  является изотропным и  $\gamma \approx 1$  (характерное значение для ковалентных материалов, в частности, для углерода). По наклону линейных зависимостей частоты Рамановского рассеяния света от давления, показанных на рис. 1, определяем объемные модули упругости полимеров 3D  $C_{60}$  при различных мощностях лазерного излучения. При мощности 15 мВт получаем значение объемного модуля  $B_{01} = 454 \pm 12$  ГПа (по зависимости 1 на рис. 1),

а при мощности 1 мВт –  $B_{02} = 571 \pm 24$  ГПа (по зависимости 2 на рис.1). Видно, что увеличение экспозиции приводит к уменьшению объемного модуля упругости. Эффект фотополимеризации  $C_{60}$  был известен раньше для димеров и 1D  $C_{60}$  структур [13]. В нашей работе мы обнаружили существенное влияние облучения на длине волны 532 нм на процесс формирования структуры 3D  $C_{60}$ , которое проявляется в заметном (на 25%) уменьшении объемного модуля упругости.

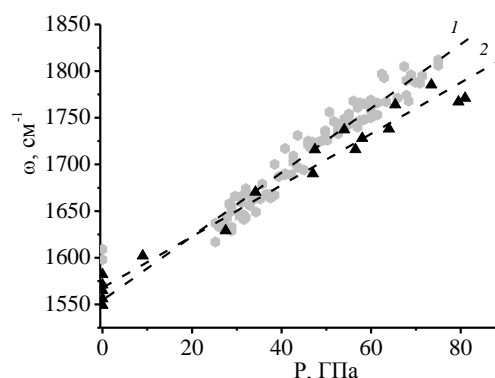


Рис. 1. Зависимость Рамановской частоты 3D  $C_{60}$  от давления. Зависимость 1 получена при облучении образца лазером на длине волны 532 нм мощностью 15 мВт, зависимость 2 – при мощности 1 мВт

Fig. 1. The dependence of the 3D  $C_{60}$  Raman frequency on pressure. Dependence 1 was obtained by irradiating the sample with a laser at a wavelength of 532 nm with a power of 15 mW, dependence 2 – at a power of 1 mW

Интересно сравнить обнаруженный эффект экспозиции лазерного излучения на свойства 3D  $C_{60}$  с поведением других углеродных нанокластеров в аналогичных условиях. Наиболее близкими по свойствам являются наноалмазы размером 2-5 нм. Рамановский спектр таких наноалмазов также содержит широкую линию  $1500\text{ см}^{-1}$ , которая, как показано в работе [24], относится к  $sp^3$  связям. Объемный модуль упругости наноалмазов 2-5 нм составляет 607 ГПа [4, 24], что близко к значениям для 3D  $C_{60}$ . Для сравнения, структура 3D  $C_{60}$  содержит 70%  $sp^3$  связей. Экспозиция лазерного излучения под давлением до 70 ГПа, аналогичная условиям настоящей работы, не приводит к изменениям свойств наноалмазов 2-5 нм. При тех же условиях экспозиции обычный алмаз (размером 25 нм) трансформируется в ионы при давлениях 55-115 ГПа [25].

После снятия давления образцы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Выяснено, что изменения происходят только в значениях объемных модулей упругости, тогда как видимых различий в структурных особенностях не выявлено (рис. 2).

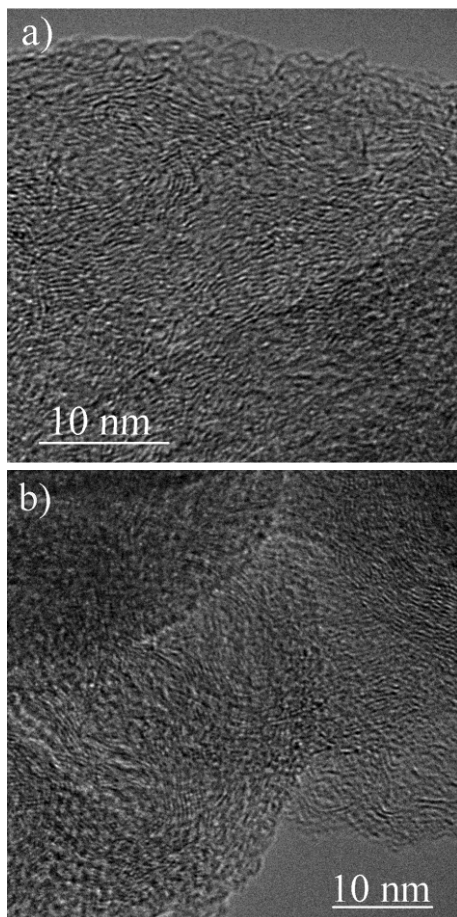


Рис. 2. Изображения образцов 3D C<sub>60</sub>, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа: а) до и б) после увеличения экспозиции в 15 раз  
Fig. 2. Images of 3D C<sub>60</sub> samples obtained by a transmission electron microscope: a) before and b) after increasing the exposure by the factor of 15

## ВЫВОДЫ

Обнаружено существенное влияние облучения на длине волны 532 нм на процесс формирования структуры 3D C<sub>60</sub>, которое проявляется в заметном (на 25%) уменьшении объемного модуля упругости: модуль уменьшается с 571 ГПа до 454 ГПа при увеличении экспозиции излучения в 15 раз.

Изменения, происходящие в значениях объемных модулей упругости, не вызывают различных трансформаций в структуре полимеризованных образцов 3D C<sub>60</sub>.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The study was carried out the Shared Research Facilities FSBI TISNCM.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Blank V. Synthesis of ultra-hard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C<sub>60</sub>. *Carbon*. 2014. V. 76. P. 250-256. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.075.
2. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Sulyanov S.N., Popov M.Yu., Denisov V.N., Ivlev A.N., Mavrin B.N. Phase transformations in solid C<sub>60</sub> at high pressure-high temperature treatment and structure of 3D polymerized fullerites. *Phys. Lett. A*. 1996. V. 220. N 1-3. P. 149-157. DOI: 10.1016/0375-9601(96)00483-5.
3. Kvashnina Y.A., Kvashnin A.G., Popov M.Yu., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Tyukalova E.V., Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Blank V.D. Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. V. 6. N 11. P. 2147-2152. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5b00748.
4. Popov M., Churkin V., Kirichenko A., Denisov V., Ovsyannikov D., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Aksenkov V., Blank V. Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2-5 nm. *Nanosc. Res. Lett.* 2017. V. 12. N 1. P. 561-566. DOI: 10.1186/s11671-017-2333-0.
5. Wang L., Liu B., Li H., Yang W., Ding Y., Sinogeikin S.V., Meng Y., Liu Z., Zeng X.C., Mao W.L. Long-range ordered carbon clusters: a crystalline material with amorphous building blocks. *Science*. 2012. V. 337. N 6096. P. 825-828. DOI: 10.1126/science.1220522.
6. Du M., Yao M., Dong J., Ge P., Dong Q., Kovats E., Pekker S., Chen S., Liu R., Liu B., Cui T., Sundqvist B., Liu B. New ordered structure of amorphous carbon clusters induced by fullerene-cubane reactions. *Adv. Mat.* 2018. V. 30. N 22. P. 1706916. DOI: 10.1002/adma.201706916.
7. Yao M., Cui W., Xiao J., Chen S., Cui J., Liu R., Cui T., Zou B., Liu B., Sundqvist B. Pressure-induced transformation and superhard phase in fullerenes: The effect of solvent intercalation. *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. N 7. P. 071913. DOI: 10.1063/1.4818909.
8. Yao M., Cui W., Du M., Xiao J., Yang X., Liu S., Liu R., Wang F., Cui T., Sundqvist B., Liu B. Tailoring building blocks and their boundary interaction for the creation of new, potentially superhard, carbon materials. *Adv. Mat.* 2015. V. 27. N 26. P. 3962-3968. DOI: 10.1002/adma.201500188.
9. Popov M., Gayazov R., Khadzhinskiy F., Medvedev V., Krivtsov V., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Tyukalova E., Blank V. C<sub>60</sub> three-dimensional polymerization by impulse heating effect. *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 15. P. 153506. DOI: 10.1063/1.4871777.
10. Popov M., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Mordkovich V., Ovsyannikov D., Perfilov S., Borisova L., Blank V. Catalytic 3D polymerization of C<sub>60</sub>. *Fuller., Nanotub. Carb. Nanostr.* 2018. V. 26. N 8. P. 465-470. DOI: 10.1080/1536383X.2018.1448388.

11. **Popov M., Alekseev M., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Tyukalova E., Blank V.** Catalytic depolymerization of ultrahard fullerite. *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. N 11. P. 1772–1778. DOI: 10.1557/jmr.2015.118.
12. **Blank V.D., Buga S.G., Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Prokhorov V.M., Mavrin B.N., Denisov V.N., Chernozatonskii L.A., Berezina S., Levin V.M.** Synthesis of Superhard and Ultrahard Materials by 3D-polymerization of C60, C70 Fullerenes Under High Pressure (15 GPa) and Temperatures up to 1820 K. *Zeitschrift fur Naturforschung B.* 2006. V. 61. N 12. P. 1547-1554. DOI: 10.1515/znb-2006-1211.
13. **Sundqvist B.** Carbon under pressure. *Phys. Rep.* 2021. V. 909. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.physrep.2020.12.007.
14. **Popov M., Kulnitskiy B., Blank V.** Superhard materials, based on fullerenes and nanotubes. *Comprehen. Hard Mater.* 2014. V. 3. P. 515–538. DOI: 10.1016/b978-0-08-096527-7.00057-x.
15. **Blank V.D., Popov M.Yu., Kulnitskiy B.A.** The effect of severe plastic deformations on phase transitions and structure of solids. *Mat. Trans.* 2019. V. 60. N 8. P. 1500-1505. DOI: 10.2320/matertrans.mf201942.
16. **Kvashnina Y.A., Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B.** Fullerite-based nanocomposites with ultrahigh stiffness. Theoretical Investigation. *Carbon.* 2017. V. 115. P. 546-549. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.028.
17. **Pei C., Wang L.** Recent progress on high-pressure and high-temperature studies of fullerenes and related materials. *Matt. Rad. Extr.* 2019. V. 4. N 2. P. 028201. DOI: 10.1063/1.5086310.
18. **Ferrari A.C., Basko D.M.** Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of grapheme. *Nature Nanotech.* 2013. V. 8. P. 235-246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
19. **Merlen A., Buijnsters J., Pardanaud C.A.** Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings.* 2017. V. 7. N 10. P. 153. DOI: 10.3390/coatings7100153.
20. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Высотина Е.А., Бланк В.Д., Голубев А.А.** Динамика графитизации поверхности детонационных нано и микроалмазов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 25-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.7y.
21. **Шевченко Н.В., Горбачев В.А., Чобанян В.А., Сигалаев С.К., Ризаханов Р.Н., Высотина Е.А., Бланк В.Д., Голубев А.А.** Graphitization dynamics of surface of detonation nano and micro diamonds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 11. P. 25-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.7y.
21. **Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н.** Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомолекулярных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
21. **Verbets D.B., Samoylov V.M., Buchnev L.M., Nakhodnova A.V., Bubnenkov I.A., Stepanyova N.N.** Influence of conditions of stretching and gas media under graphitization on crystalline structure and properties of high-modulus carbon fibers based on polyacrylonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 11. P. 10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
22. **Popov M.** Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils. *J. Appl. Phys.* 2004. V. 95. N 10. P. 5509-5514. DOI: 10.1063/1.1712018.
23. **Tinder R.F.** Tensor Properties of Solids, Part One: Equilibrium Tensor Properties of Solids. *Synth. Lect. Eng.* 2007. V. 2. N 1. P. 1-144. DOI: 10.2200/S00057ED1V01Y200712ENG04.
24. **Popov M., Churkin V., Ovsyannikov D., Khabibrakhtmanov A., Kirichenko A., Skryleva E., Parkhomenko Y., Kuznetsov M., Nosukhin S., Sorokin P., Terentiev S., Blank V.** Ultrasmall diamond nanoparticles with unusual incompressibility. *Diam. Rel. Mat.* 2019. V. 96. P. 52-57. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.04.033.
25. **Blank V.D., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Kirichenko A.N., Denisov V.N., Erohin S.V., Sorokin P.B., Popov M.Yu.** Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds. *Nanotechnology.* 2018. V. 29. P. 115603. DOI: 10.1088/1361-6528/aaa857.

Поступила в редакцию 04.10.2021

Принята к опубликованию 22.10.2021

Received 04.10.2021

Accepted 22.10.2021