

СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Б.П. Сорокин, Д.В. Яшин, Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов,
Б.А. Кульницкий, Н.О. Асафьев, В.Д. Бланк

Борис Павлович Сорокин (ORCID 0000-0002-6538-459X)*, Дмитрий Вадимович Яшин (ORCID 0000-0002-5287-2738), Борис Арнольдович Кульницкий (ORCID 0000-0001-5482-3123), Владимир Давыдович Бланк (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, 108840
Московский физико-технический институт (НИУ), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, iashin.dv@phystech.edu, boris@tisnum.ru, blankvlad@gmail.com

Данила Алексеевич Овсянников (ORCID 0000-0003-3668-1373), Никита Олегович Асафьев (ORCID 0000-0002-7040-3636)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, 108840
E-mail: dao@tisnum.ru, asafev.no@phystech.edu

Михаил Юрьевич Попов (ORCID 0000-0001-9913-3062)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, 108840
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация
E-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

Исследования структуры и свойств фаз фуллерита C₆₀, включая ультратвердую, продолжают оставаться актуальными. Такой интерес связан с необходимостью получения крупноразмерных образцов, пригодных не только для всесторонних исследований, но и для ожидаемых практических приложений. Сложность синтеза таких материалов стимулирует поиск новых подходов в области материаловедения наноструктурированных углеродных материалов и технологий их получения. В статье описаны исследования изменений структуры фуллерита C₆₀ под высоким давлением при комнатной температуре методами СВЧ акустики, комбинационного рассеяния света (КРС) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР). Для достижения давлений до 25 ГПа использовалась камера высокого давления на алмазных наковальнях со встроенным СВЧ резонатором на продольной объемной акустической волне (ОАВ-резонатор). Спектры КРС напряженной вершины алмазной наковальни и фуллерита были использованы для определения как величины давления, так и характеристик фазы фуллерита, соответственно. Получена зависимость относительного сдвига частоты контрольного обертона ОАВ-резонатора с частотой $f = 1,3746$ ГГц от давления $\Delta f/f(P)$. Особенности кривой $\Delta f/f(P)$ связаны со структурными изменениями в фуллерите, в частности, с переходами фуллерита из первой во вторую и из третьей в четвертую фазы. При давлении выше 18 ГПа обнаружена частичная трансформация в аморфную ультратвердую фазу V, в которой фуллерит обладает твердостью выше, чем у алмаза. Результаты КРС, ПЭМ-ВР и СВЧ акустики подтверждают стабильность фазы V при комнатной температуре. Полученные результаты могут быть использованы, при соответствующем масштабировании, для разработки технологии синтеза фуллерита в ультратвердой фазе V в более простых термодинамических условиях.

Ключевые слова: фуллерит C_{60} , ультратвердая фаза, высокое давление (ВД), камера ВД на алмазных наковальнях, комбинационное рассеяние света, объемная акустическая волна (ОАВ), СВЧ ОАВ-резонатор, характеристическая частота, добротность

SYNTHESIS OF HIGH-PRESSURE PHASES AT ROOM TEMPERATURE, STRUCTURE AND PROPERTIES OF FULLERITE C_{60}

B.P. Sorokin, D.V. Yashin, D.A. Ovsyannikov, M.Yu. Popov, B.A. Kulnitskiy, N.O. Asafiev, V.D. Blank

Boris P. Sorokin (ORCID 0000-0002-6538-459X)*, Dmitriy V. Yashin (ORCID 0000-0002-5287-2738), Boris A. Kulnitskiy (ORCID 0000-0001-5482-3123), Vladimir D. Blank (ORCID 0000-0002-6070-4080)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

E-mail: bpsorokin1953@yandex.ru*, iashin.dv@phystech.edu, boris@tisnum.ru, blankvlad@gmail.com

Danila A. Ovsyannikov (ORCID 0000-0003-3668-1373), Nikita O. Asafiev (ORCID 0000-0002-7040-3636)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: dao@tisnum.ru, asafiev.no@phystech.edu

Mikhail Yu. Popov (ORCID 0000-0001-9913-3062)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, National Research Centre «Kurchatov Institute», Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

Prokhorov General Physics Institute of RAS, Moscow, Russian Federation

E-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

Studies of the structure and properties of C_{60} fullerite phases, including ultrahard ones, continue to be relevant. Such interest is associated with the need to obtain large-scale samples suitable not only for comprehensive research, but also for expected practical applications. The complexity of the synthesis of such materials stimulates the search for new approaches in the field of materials science of nanostructured carbon materials and technologies for their production. The article describes studies of changes in the structure of C_{60} fullerite under high pressure at room temperature using microwave acoustics, Raman scattering and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). To achieve pressure up to 25 GPa, a high-pressure chamber on diamond anvils with a built-in microwave resonator on a longitudinal bulk acoustic wave (BAW-resonator) was used. The Raman spectra of the stressed top of the diamond anvil and fullerite were used to determine both the pressure and the fullerite phase, respectively. The dependence of the relative frequency shift of the control overtone of the BAW-resonator at a frequency of $f = 1.3746$ GHz on the pressure as the $\Delta f/f(P)$ was obtained. Features of the $\Delta f/f(P)$ curve are associated with structural changes in fullerite, in particular, with the transitions of fullerite from the first to the second and from the third to the fourth phases. At a pressure above 18 GPa, a partial transformation into an amorphous ultrahard phase V is detected, in which fullerite has a hardness higher than that of diamond. The results of such methods as Raman, HRTEM and microwave acoustics confirm the stability of phase V at room temperature. The obtained results can be used, with appropriate scaling, to develop a technology for the synthesis of fullerite in the ultrahard phase V under simpler thermodynamic conditions.

Keywords: fullerite C_{60} , ultrahard phase, high pressure (HP), high pressure chamber on diamond anvils, Raman scattering, bulk acoustic wave (BAW), microwave BAW-resonator, characteristic frequency, Q-factor

Для цитирования:

Сорокин Б.П., Яшин Д.В., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Асафьев Н.О., Бланк В.Д. Синтез фаз высокого давления при комнатной температуре, структура и свойства фуллерита C_{60} . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 66–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.10y.

For citation:

Sorokin B.P., Yashin D.V., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Kulnitskiy B.A., Asafiev N.O., Blank V.D. Synthesis of high-pressure phases at room temperature, structure and properties of fullerite C₆₀. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 9. P. 66–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.10y.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения ультратвердых углеродных материалов является важной задачей в области химических технологий. Поэтому синтез и исследование фаз фуллерита C₆₀, включая ультратвердую, продолжают оставаться актуальными, несмотря на большое количество работ, выполненных начиная с 90-х гг. XX в. по настоящее время. Такой интерес связан с необходимостью получения крупноразмерных образцов, пригодных не только для всесторонних исследований, но и для ожидаемых практических приложений. Сложность синтеза таких материалов стимулирует поиск новых подходов в области материаловедения наноструктурированных углеродных материалов и технологий их получения.

Свойства фуллерита C₆₀, синтезированного при высоком давлении (ВД) до 2,5 ГПа в температурном диапазоне 90–300 К, были подробно изучены и описаны в работах [1–4]. При нормальных условиях молекулы фуллерена C₆₀ образуют ГЦК структуру с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (фаза I). При этом большинство молекул почти свободно вращаются. При комнатных температурах и повышении давления до 0,3–0,4 ГПа происходит фазовый переход 1-го рода, свободное вращение прекращается и молекулы C₆₀ образуют простую кубическую структуру с пространственной группой $Pa\bar{3}$ (фаза II). В этой фазе возможно переключение молекул между 2-мя ориентациями: Р (pentagonal) и Н (hexagonal). При Р-ориентации двойные связи на одной молекуле направлены на электрон-дефицитные центры пятиугольников на соседях. При Н-ориентации двойные связи направлены на центры шестиугольников. Р-ориентация обладает немного меньшей энергией, но занимает больший объем, чем Н-ориентация. Поэтому при увеличении давления происходит постепенная переориентировка молекул в Н-состояние, сопровождающееся уменьшением объема. Полный переход в Н-ориентацию (III фаза) происходит примерно при 2,5 ГПа при комнатной температуре и является довольно резким [1, 2]. Данные комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-спектроскопии [1], результаты ультразвуковых измерений [5] и дифференциальной сканирующей калориметрии [6] показывают аномалии вблизи 0,4 ГПа и 2,5 ГПа, соответствующие переходам из первой во вторую и из второй в третью фазу соответственно.

Дальнейшие изменения структуры и свойств фуллерита, обусловленные увеличением давления при комнатной температуре, изучены слабо и до сих пор не до конца понятны. Известно, что с увеличением давления межмолекулярные состояния сокращаются и молекулы фуллерена образуют димеры C₁₂₀ [4]. В основном димеризация происходит по механизму 2 + 2 циклоприсоединения. Двойные связи раскрываются и две молекулы связывает четырехчленное квадратное кольцо C₄. Исследования показывают, что димеризация начинается раньше перехода в фазу III – при 1,5 ГПа и комнатной температуре [7]. С ростом давления и температуры концентрация димеров возрастает. Значительное их количество образуется около 0,7 ГПа выше 360 К. Однако стоит отметить, что димеры являются не стабильным, а промежуточным состоянием между мономерами и одно- и двумерными полимеризованными структурами, которые появляются при повышении температуры. По этой причине до сих пор не был синтезирован фуллерит, полностью состоящий из димеров. Самая высокая концентрация димеров (около 80%) наблюдается при 1,1 ГПа и температуре 420 К. С ростом давления критическая температура образования димера снижается [8].

В условиях комнатной температуры фуллерит переходит в состояние с высокой плотностью димеров (фаза IV) при давлении около 8 ГПа. Переход сопровождается аномалиями согласно данным, полученным методом рентгеновской КРС [1], и исследованиям сжимаемости [9]. Димеризация является случайным процессом, как и расположение димеров и мономеров, при этом отдельные молекулы близки к своим исходным положениям в решетке мономера ГЦК. Таким образом, рентгеновские дифракционные исследования димеризованного C₆₀ обычно показывают решетку ГЦК с небольшим уменьшением постоянной решетки из-за уменьшения среднего межмолекулярного расстояния.

Фуллерены являются полупроводниками. Удельное сопротивление фуллерита C₆₀ экспоненциально уменьшается с ростом давления, как и ширина запрещенной зоны. Удельное сопротивление показывает четкий минимум около 20 ГПа при комнатной температуре [10]. Вблизи этой точки также наблюдаются аномалии в спектре КРС [11]. Это связано с переходом фуллерита в фазу V. Эта фаза впервые была обнаружена авторами [12] и

было показано, что в данной фазе фуллерит становится тверже алмаза. При комнатной температуре ультратвердый фуллерит образуется при 18 ГПа в сочетании со сдвиговой деформацией и при 25 ГПа при гидростатическом сжатии. Было показано, что при комнатной температуре фаза V существует, как минимум, до 150 ГПа [13]. Ультратвердый фуллерит является аморфным 3D полимеризованным материалом, состоящим из нанокластеров, образованных sp^3 связями. Показано, что силовые константы данных связей в 1,3-1,5 раз превышают силовые константы алмаза. Нанокластеры отличаются друг от друга модулями объемной упругости (580-730 ГПа) и разными спектрами КРС [14]. Ультратвердый фуллерит можно получить при комнатной температуре при приложении давления 6-7 ГПа в присутствии катализатора CS_2 [15]. При разгрузке материал деполимеризуется до димеров, одно- и двухмерных полимеров, а для фуллерита, синтезированного без катализатора, деполимеризация не происходит [16]. В работе [17] получены образцы аморфного углеродного материала на основе C_{60} миллиметровых размеров. Было показано, что эти образцы демонстрируют твердость около 100 ГПа, а также высокую теплопроводность. В работе [18] объемные образцы аморфного углеродного материала были синтезированы на основе C_{70} . Показано, что они также обладают высокой теплопроводностью и твердостью ~ 109 ГПа. Авторами [19] показано, что длительное сжатие ультратвердого фуллерита на протяжении 3-х мес. при 25 ГПа приводит к образованию наноалмазов, а в результате дальнейшего повышения давления до 70 ГПа в фуллерите появляются онионы. В работе [20] исследовано воздействие экспозиции лазерного излучения на объемный модуль упругости трехмерно полимеризованных состояний C_{60} . Установлено, что объемный модуль упругости фуллерита уменьшается с 571 ГПа до 454 ГПа при увеличении экспозиции излучения в 15 раз. В работе [21] показано, что при механосинтезе порошков железо-фуллерит $C_{60/70}$ структурные изменения в них определяются длительностью размола. При малой длительности происходит разупорядочение кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$. При увеличении времени механообработки возникает полная деструкция фуллеренов и образуется аморфная фаза.

В данной работе синтезированы фазы ВД фуллерита C_{60} в результате воздействия квазигидростатического давления до 25 ГПа при комнатной температуре, и с помощью комплекса методов – КРС, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и СВЧ акустики –

изучены структурные особенности и свойства полученных фаз.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные образцы фуллерита представляли собой порошок молекулярных кристаллов C_{60} с чистотой 99,99%. Исследования физико-химических свойств проводились методами СВЧ акустики, КРС и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР). Для достижения давлений до 25 ГПа использовали камеру ВД на алмазных наковальнях (КВДАН) со встроенным СВЧ резонатором на продольной объемной акустической волне (далее – ОАВ-резонатор). Давление измеряли методом пьезоспектроскопии в центре нижней алмазной наковальни при помощи КРС микроскопа the Renishaw in Via Raman microscope spectrometer. Образец фуллерита был предварительно помещен в отверстие в вольфрамовой гаскете. При таком способе нагружения на образец действует квазигидростатическое напряжение. Для исследования свойств фуллерита в условиях ВД акустическим методом *in situ* на верхнюю наковальню КВДАН напыляли слоистую пьезоэлектрическую структуру Al/ASN/Mo (ASN – пьезоэлектрик нитрид алюминия-скандия). Исследование амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) проводили с помощью векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA. Подробно устройство КВДАН со встроенным СВЧ ОАВ-резонатором и методика исследования свойств материалов под высоким давлением с ее помощью описаны в [22, 23]. Была произведена калибровка КВДАН и построена зависимость относительного сдвига частоты акустических обертонов $\Delta f/f(P)$, используя в качестве тестового образца вольфрамовую гasketу без фуллерита [24]. На рис. 1 представлены схема интегрированной измерительной системы (ИИС) "Многообертоновый СВЧ резонатор на объемных акустических волнах + камера высокого давления с алмазными наковальнями", схема верхней алмазной наковальни с ОАВ-резонатором и фотография ИИС.

В ходе эксперимента изменение величины давления проводилось в режиме step-by-step. На каждом шаге исследовали сдвиг характеристической частоты 1,3746 ГГц и добротность обертона ОАВ-резонатора, и снимали спектры КРС как напряженной вершины алмазной наковальни, так и фуллерита. Длина волны возбуждающего излучения лазера составляла 532 нм. Для определения давления измеряли сдвиг линии КРС алмаза $1332,5 \text{ см}^{-1}$. Сначала была проведена нагрузка образца фуллерита до 24 ГПа, после чего шаг за шагом давление

снизили до нуля (проход 1). Затем были проведены повторные нагрузка до 25 ГПа и разгрузка до нуля (проход 2). Время, в течение которого давление повышали от 0 до 25 ГПа и затем снижали в обратном проходе, составляло несколько десятков часов, и такой процесс можно считать равновесным. После извлечения образца из КВДАН его микроструктура исследовалась при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM 2010. Все эксперименты производились при комнатной температуре.

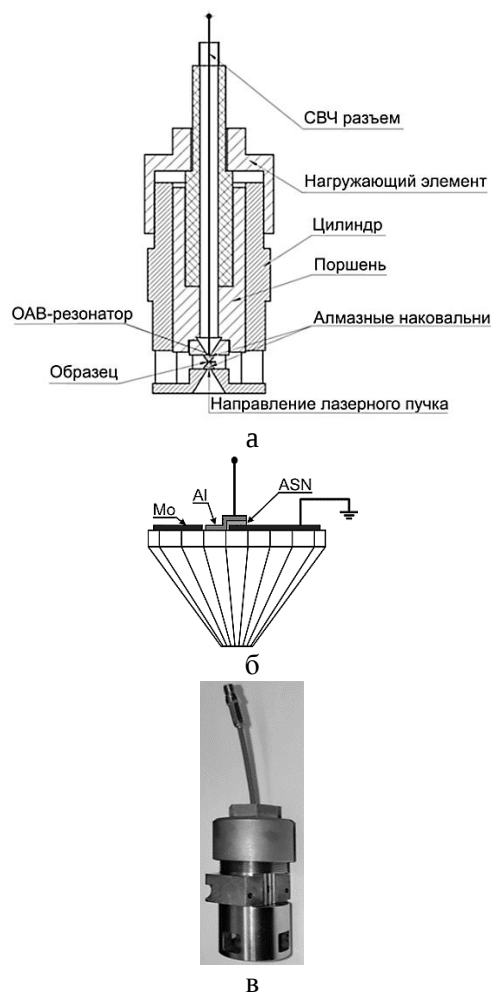


Рис. 1. Схема КВДАН со встроенным СВЧ резонатором (а), схема верхней алмазной наковальни с ОАВ-резонатором (б) и фотография КВДАН (в)

Fig. 1. Sketch of DAC with a built-in microwave resonator (a), a sketch of an upper diamond anvil with HBAR (б) and a photo of DAC (в)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены спектры КРС алмаза ($1332,5 \text{ см}^{-1}$ при $P = 0$) и фуллерита при различных давлениях в 1-ом проходе при увеличении и уменьшении давления. Исходные линии фуллерита (нижний спектр на рис. 2а) имеют следующие

позиции: $H_g(7) - 1427 \text{ см}^{-1}$, $A_g(2) - 1470 \text{ см}^{-1}$ и $H_g(8) - 1575 \text{ см}^{-1}$. Из спектров КРС фуллерита по мере увеличения давления видны его переходы из III в IV фазу при $P \approx 8 \text{ ГПа}$. IV фаза характеризуется широкими линиями 1450 и 1570 см^{-1} . Мы видим смесь фаз, характеризующаяся уширением и уменьшением интенсивности линии $A_g(2)$, в итоге в результате дальнейшей трансформации при $P > 17,5 \text{ ГПа}$ они сливаются в одну широкую линию $1550-1600 \text{ см}^{-1}$, соответствующую V (ультратвердой) фазе фуллерита [12-19]. Отметим, что в данном эксперименте, ввиду неоднородности распределения напряжений в поперечном сечении алмазной наковальни, в фазу V переходит не весь фуллерит, заключенный в гаскете, а только его центральная часть.

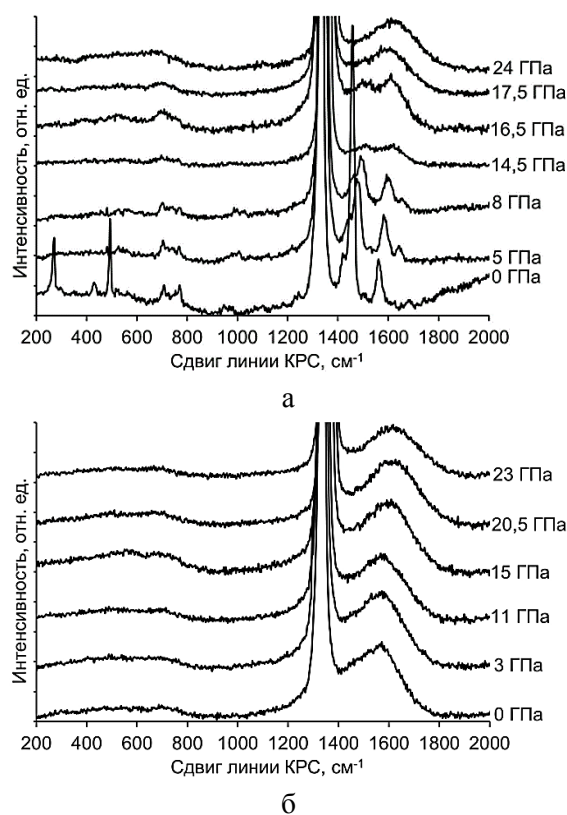


Рис. 2. Спектры КРС напряженной вершины алмазной наковальни ($1332,5 \text{ см}^{-1}$ при $P = 0$) и фуллерита в 1-ом проходе при увеличении (а) и уменьшении (б) давления

Fig. 2. Raman spectra of the stressed top of a diamond anvil (1332.5 см^{-1} at $P = 0$) and fullerite in the 1st pass with increasing (a) and decreasing (б) of a pressure

Так как при снижении давления до нуля картина линий КРС не меняется, это означает, что фаза V сохраняется после разгрузки (рис. 2б) при комнатной температуре.

Рассмотрим особенности изменения СВЧ акустических свойств в процессе нагружения. На рис. 3 изображены зависимости относительного

сдвига частоты $\Delta f/f(P)$ и добротности $Q(P)$ контрольного обертона с частотой $f = 1,3746$ ГГц от давления. При нагрузке на 1-ом проходе первые три точки расположены на вертикальной линии при давлении, близком к нулю, что соответствует наличию фазы I. Так как погрешность установки и измерения давления методом КРС в данном варианте КВДАН составляет $\pm 0,5$ ГПа, рассмотреть изменения в зависимости $\Delta f/f(P)$ на промежутке 0-0,5 ГПа не представилось возможным. В области $P > 0,5$ ГПа кривая $\Delta f/f(P)$ имеет перегиб, что можно объяснить переходом из первой фазы во вторую. Замечен перегиб данной кривой при $P \approx 8$ ГПа, связанный с появлением фазы IV. Кривые $\Delta f/f(P)$, соответствующие разгрузке в 1-ом и 2-ом проходах, имеют практически одинаковый вид, однако сильно отличаются от кривой при нагрузке в 1-ом проходе. Данное отличие, вероятно, связано с нарушением условия квазигидростатичности, поскольку образец в ультратвердой фазе сильно деформирует сравнительно менее твердую W гasketу. Отметим, что наклон кривой $\Delta f/f(P)$ в области 0-5 ГПа при разгрузке минимален и примерно равен наклону в области формирования фазы V. Иначе говоря, смещение частоты обертона имеет малое значение вследствие высокой твердости образца в фазе V. Добротность обертона резко падает в начале нагружения, а затем принимает почти постоянное значение. После разгрузки ее величина возвращается к референсному значению.

В алмазных наковальнях распределение напряжения не равномерно, напоминая колокол. Максимум, который измеряется методом КРС, находится в центре наковальни, в то время как на краях напряжение может оставаться близким к нулю. На рис. 4 изображены фотографии фуллерита в гasketе до нагружения и при давлении 24 ГПа. Так как ОАВ-резонатор находится в центре наковальни и его поперечные размеры малы по сравнению с ее диаметром, а объемные волны, возбуждаемые ОАВ-резонатором, на СВЧ подчиняются режиму захвата энергии, указанная неравномерность не влияет на результаты акустических измерений.

Результаты исследования при помощи ПЭМ-ВР представлены на рис. 5. В силу неравномерности распределения давления на наковальне структура образца меняется от края к центру. На краю образца, где давление существенно ниже, имеется исходная ГЦК структура C_{60} (ось зоны $[-111]$) (рис. 5а). В центре образца обнаружена аморфная структура (рис. 5б). В эллипсе показан фрагмент кристаллической решетки в аморфном C_{60} . Отмечены сохранившиеся рефлексы от плоскостей (202). На рис. 5в

виден сильно искаженный фрагмент решетки C_{60} и показано соответствующее быстрое преобразование Фурье (ось зоны $[1-10]$). Точечные рефлексы (111) исходной решетки вытянулись в дуги. На рис. 5 г представлена аморфная структура C_{60} (фаза V), которая сохранилась при нормальных условиях после снятия давления.

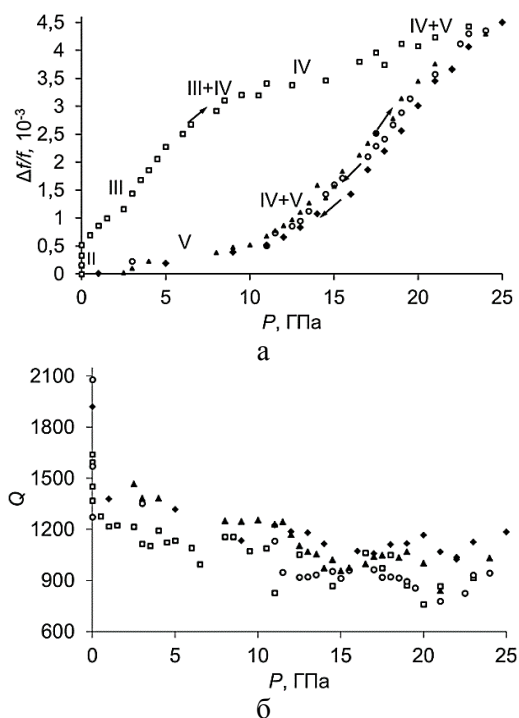


Рис. 3. Зависимости относительного сдвига частоты $\Delta f/f$ (а) и добротности Q (б) контрольного обертона ($f = 1,3746$ ГГц) от давления. Открытые квадраты – увеличение давления в 1-ом проходе, открытые кружки – уменьшение давления в 1-ом проходе, закрытые треугольники – увеличение давления во 2-ом проходе, закрытые ромбы – уменьшение давления во 2-ом проходе

Fig. 3. Dependences of the relative frequency shift $\Delta f/f$ (a) and the Q-factor (б) of the control overtone ($f = 1.3746$ GHz) on the pressure. Open squares and open circles correspond to the increase and the decrease in pressure at the 1st pass, respectively; closed triangles and closed rhombuses correspond to the increase and the decrease in pressure at the 2nd pass, respectively

Можно говорить о такой последовательности превращений: исходная – слегка искаженная (рефлексы растягиваются в маленькие дуги) → сильно искаженная (рефлексы превращаются в длинные дуги) → аморфная с фрагментарными остатками кристаллической фазы → аморфная метастабильная фаза. Данная схема отражает фазовые превращения в фуллерите, который под давлением претерпевает различные, в том числе необратимые, изменения в структуре межмолекулярных связей. К настоящему времени структурные особенности V фазы фуллерита еще находятся в стадии изучения.

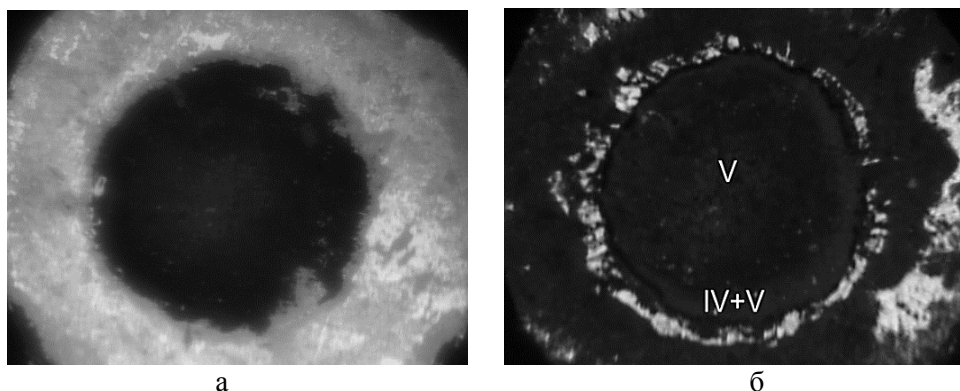


Рис. 4. Фотографии фуллерита в гаскете до нагружения (а) и при давлении 24 ГПа (б)
Fig. 4. Photos of the fullerite sample in a gasket before loading (a) and at a pressure of 24 GPa (б)

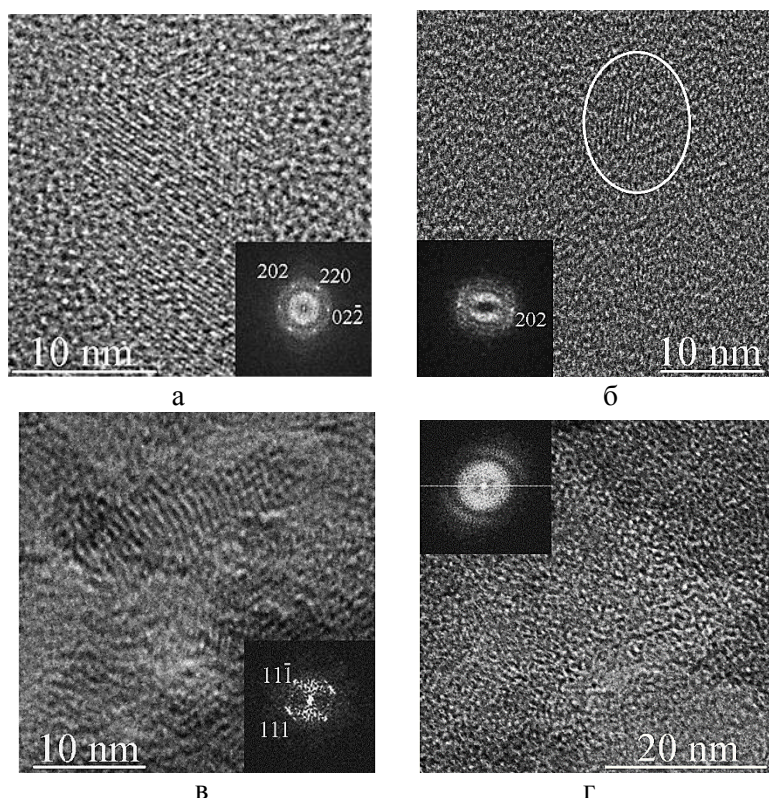


Рис. 5. Результаты ПЭМ-ВР исследования: (а) исходная, слегка искаженная структура; (б) сильно искаженная структура; (в) аморфная структура с фрагментарными остатками кристаллической фазы; (г) аморфная метастабильная фаза
Fig. 5. The results of the HRTEM study: (a) the initial, slightly distorted structure; (б) the highly distorted structure; (в) the amorphous structure with fragmentary remains of the crystalline phase; (г) the amorphous metastable phase

ВЫВОДЫ

Впервые показано, что, используя интегрированную измерительную систему "Многообертоный СВЧ резонатор на объемных акустических волнах + камера высокого давления с алмазными наковальнями" можно, используя воздействие давления на исходный фуллерит C_{60} до 25 ГПа, исследовать изменения СВЧ акустических свойств, возникающих в связи с фазовыми трансформациями в фуллерите. Методами КРС и ПЭМ-ВР подтвер-

жден состав фаз, возникающих в различных областях давлений, включая аморфную 3D полимеризованную ультратвердую фазу V. Имеется хорошая корреляция результатов, полученных методами КРС и ПЭМ, с изменениями акустических свойств фуллерита при высоких давлениях.

Следует подчеркнуть, что в процессе рассмотренных воздействий квазигидростатического давления на образец фуллерита C_{60} при комнатной температуре в нем образовалась ультратвердая фаза V, стабильная при комнатной температуре и после снятия напряжений. Отметим, что в данном

эксперименте не применялось сдвиговое напряжение. Полученные результаты могут быть, при соответствующем масштабировании, использованы для разработки технологии синтеза фуллерита в ультратвердой фазе V в более простых термодинамических условиях.

Результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области физической акустики, материаловедения и технологий наноструктурированных углеродных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 25-43-00107 от 26 декабря 2024 г.). Работа

выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

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

The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation within the framework of the scientific project No. 25-43-00107 from December 26, 2024. The work was carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the Federal State Budgetary Scientific Institution TISNCM.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Sundqvist B. Carbon under pressure. *Phys. Rep.* 2021. V. 909. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.physrep.2020.12.007.
2. Moret R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C₆₀ monomer and polymers. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* 2005. V. 61. P. 62-76. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.083.
3. Pei C., Wang L. Recent progress on high-pressure and high-temperature studies of fullerenes and related materials. *Matter Radiat. Extremes.* 2019. V. 4. P. 028201. DOI: 10.1063/1.5086310.
4. Alvarez-Murga M., Hodeau J.L. Structural phase transitions of C₆₀ under high-pressure and high-temperature. *Carbon.* 2015. V. 82. P. 381-707. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.083.
5. Yagafarov O.F., Gromnitskaya E.L., Lyapin A.G., Brazhkin V.V. Elastic properties of fullerites C₆₀ and C₇₀ under pressure. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 215. P. 012054. DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012054.
6. Li J., Dunstan D., Lou X., Planes A., Mañosa L., Barrio M. Tamarit J.-L., Lloveras P. Reversible barocaloric effects over a large temperature span in fullerite C₆₀. *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. P. 20354-20362. DOI: 10.1039/D0TA05399F.
7. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Allouchi H., Céolin R., Dzyabchenko A.V., Senyavin V.M., Szwarc H., Tanaka T., Komatsu K. Particularities of C₆₀ Transformations at 1.5 GPa. *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. N 11. P. 1800-1804. DOI: 10.1021/jp982285w.
8. Sundqvist B. Mapping intermolecular bonding in C₆₀. *Sci Rep.* 2014. V. 4. P. 6171. DOI: 10.1038/srep06171.
9. Hu J.Y., Liang S.C., Piao G.Z., Zhang S.J., Zhang Q.H., Yang Y., Zhao Q., Zhu K., Liu Y.L., Tang L.Y., Li Y.C., Liu J., Jin C.Q., Yu R.C. Amorphization of C₆₀ nanotubes under pressure. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. P. 014301. DOI: 10.1063/1.3601740.
10. Yang J., Liu C.-L., Gao C.-X. In situ electrical resistance and activation energy of solid C₆₀ under high pressure. *Chin. Phys. B.* 2013. V. 22. N 9. P. 096202. DOI: 10.1088/1674-1056/22/9/096202.
11. Meletov K.P., Kourouklis G.A. Pressure and temperature induced transformations in crystalline polymers of C₆₀. *J. Exp. Theor. Phys.* 2012. V. 115. P. 706-722. DOI: 10.1134/S1063776112080122.
12. Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A. Is C₆₀ fullerite harder than

REFERENCES

1. Sundqvist B. Carbon under pressure. *Phys. Rep.* 2021. V. 909. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.physrep.2020.12.007.
2. Moret R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C₆₀ monomer and polymers. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* 2005. V. 61. P. 62-76. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.083.
3. Pei C., Wang L. Recent progress on high-pressure and high-temperature studies of fullerenes and related materials. *Matter Radiat. Extremes.* 2019. V. 4. P. 028201. DOI: 10.1063/1.5086310.
4. Alvarez-Murga M., Hodeau J.L. Structural phase transitions of C₆₀ under high-pressure and high-temperature. *Carbon.* 2015. V. 82. P. 381-707. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.10.083.
5. Yagafarov O.F., Gromnitskaya E.L., Lyapin A.G., Brazhkin V.V. Elastic properties of fullerites C₆₀ and C₇₀ under pressure. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 215. P. 012054. DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012054.
6. Li J., Dunstan D., Lou X., Planes A., Mañosa L., Barrio M. Tamarit J.-L., Lloveras P. Reversible barocaloric effects over a large temperature span in fullerite C₆₀. *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. P. 20354-20362. DOI: 10.1039/D0TA05399F.
7. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Allouchi H., Céolin R., Dzyabchenko A.V., Senyavin V.M., Szwarc H., Tanaka T., Komatsu K. Particularities of C₆₀ Transformations at 1.5 GPa. *J. Phys. Chem. B.* 1999. V. 103. N 11. P. 1800-1804. DOI: 10.1021/jp982285w.
8. Sundqvist B. Mapping intermolecular bonding in C₆₀. *Sci Rep.* 2014. V. 4. P. 6171. DOI: 10.1038/srep06171.
9. Hu J.Y., Liang S.C., Piao G.Z., Zhang S.J., Zhang Q.H., Yang Y., Zhao Q., Zhu K., Liu Y.L., Tang L.Y., Li Y.C., Liu J., Jin C.Q., Yu R.C. Amorphization of C₆₀ nanotubes under pressure. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. P. 014301. DOI: 10.1063/1.3601740.
10. Yang J., Liu C.-L., Gao C.-X. In situ electrical resistance and activation energy of solid C₆₀ under high pressure. *Chin. Phys. B.* 2013. V. 22. N 9. P. 096202. DOI: 10.1088/1674-1056/22/9/096202.
11. Meletov K.P., Kourouklis G.A. Pressure and temperature induced transformations in crystalline polymers of C₆₀. *J. Exp. Theor. Phys.* 2012. V. 115. P. 706-722. DOI: 10.1134/S1063776112080122.
12. Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H., Rassat A. Is C₆₀ fullerite harder than diamond? *Phys. Lett. A.* 1994. V. 188. N 3. P. 281-286. DOI: 10.1016/0375-9601(94)90451-0.

- diamond? *Phys. Lett. A*. 1994. V. 188. N 3. P. 281-286. DOI: 10.1016/0375-9601(94)90451-0.
13. Хоробрых Ф.С., Чуркин В.Д., Попов М.Ю. Особенности зависимости рамановских спектров кластерных структур трехмерно-полимеризованного фуллерита от давления. *ФТТ*. 2022. Т. 64. Вып. 2. С. 223-227. DOI: 10.21883/PSS.2022.02.52970.207.
14. Khorobrykh F., Klimin S., Kulnitskiy B., Jalolov F. N., Kvashnin A., Eliseev A., Kirichenko A., Prenas V., Denisov V., Mel'nik N., Sorokin P., Popov M. Cluster structure of ultrahard fullerite revealed by Raman spectroscopy. *Carbon*. 2023. V. 214. P. 118314. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118314.
15. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Blank V. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C₆₀. *Carbon*. 2014. V. 76. P. 250-256. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.075.
16. Popov M., Alekseev M., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Tyukalova E., Blank V. A catalytic depolymerization of ultrahard fullerite. *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. P. 1772-1778. DOI: 10.1557/jmr.2015.118.
17. Shang Y., Liu Z., Dong J., Yao M., Yang Z., Li Q., Zhai C., Shen F., Hou X., Wang L., Zhang N., Zhang W., Fu R., Ji J., Zhang X., Lin H., Fei Y., B. Sundqvist, Wang W., Liu B. Ultrahard bulk amorphous carbon from collapsed fullerene. *Nature*. 2021. V. 599. P. 599- 604. DOI: 10.1038/s41586-021-03882-9.
18. Shang Y., Yao M., Liu Z., Fu R., Yan L., Yang L., Zhang Z., Dong J., Zhai C., Hou X., Fei L., Zhang G.J., Ji J., Zhu J., Lin H., Sundqvist B., Liu B. Enhancement of short/medium-range order and thermal conductivity in ultrahard sp³ amorphous carbon by C₇₀ precursor. *Nature Commun.* 2023. V. 14. P. 7860. DOI: 10.1038/s41467-023-42195-5.
19. Khorobrykh F., Kulnitskiy B., Klimin S., Popov M. The effect of kinetic and photoinduced processes at high pressure on cluster structure of ultrahard fullerite. *Diam. Relat. Mater.* 2024. V. 147. P. 111380. DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111380.
20. Хоробрых Ф.С., Чуркин В.Д., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю. Влияние экспозиции лазерного излучения на механические свойства 3D C₆₀. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 71-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.9y.
21. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И. Структура фуллерита в механокомпозитах железо-фуллерит. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 19-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.12y.
22. Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Овсянников Д.А., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Голованов А.В., Попов М.Ю., Аксененков В.В., Бланк В.Д. Метод СВЧ акустического исследования материалов под высоким давлением. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 49-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
23. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Y., Luparev N.V., Golovanov A.V., Blank V.D. Microwave acoustic studies of materials in diamond anvil cell under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 194102. DOI: 10.1063/5.0129651.
24. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Popov M.Y., Yashin D.V., Luparev N.V., Blank V.D. Diamond-based HBAR as a high-pressure sensor. *Ultrasonics*. 2024. V. 142. N 107380. DOI: 10.1016/j.ultras.2024.107380.
13. Khorobrykh F.S., Churkin V.D., Popov M.Yu. Features of dependence of Raman spectra of cluster structures of three-dimensionally polymerized fullerite on pressure. *Phys. Solid State*. 2022. V. 64. N 2. P. 223-227. DOI: 10.21883/PSS.2022.02.52970.207.
14. Khorobrykh F., Klimin S., Kulnitskiy B., Jalolov F. N., Kvashnin A., Eliseev A., Kirichenko A., Prenas V., Denisov V., Mel'nik N., Sorokin P., Popov M. Cluster structure of ultrahard fullerite revealed by Raman spectroscopy. *Carbon*. 2023. V. 214. P. 118314. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118314.
15. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Blank V. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C₆₀. *Carbon*. 2014. V. 76. P. 250-256. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.04.075.
16. Popov M., Alekseev M., Kirichenko A., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Tyukalova E., Blank V. A catalytic depolymerization of ultrahard fullerite. *J. Mater. Res.* 2015. V. 30. P. 1772-1778. DOI: 10.1557/jmr.2015.118.
17. Shang Y., Liu Z., Dong J., Yao M., Yang Z., Li Q., Zhai C., Shen F., Hou X., Wang L., Zhang N., Zhang W., Fu R., Ji J., Zhang X., Lin H., Fei Y., B. Sundqvist, Wang W., Liu B. Ultrahard bulk amorphous carbon from collapsed fullerene. *Nature*. 2021. V. 599. P. 599- 604. DOI: 10.1038/s41586-021-03882-9.
18. Shang Y., Yao M., Liu Z., Fu R., Yan L., Yang L., Zhang Z., Dong J., Zhai C., Hou X., Fei L., Zhang G.J., Ji J., Zhu J., Lin H., Sundqvist B., Liu B. Enhancement of short/medium-range order and thermal conductivity in ultrahard sp³ amorphous carbon by C₇₀ precursor. *Nature Commun.* 2023. V. 14. P. 7860. DOI: 10.1038/s41467-023-42195-5.
19. Khorobrykh F., Kulnitskiy B., Klimin S., Popov M. The effect of kinetic and photoinduced processes at high pressure on cluster structure of ultrahard fullerite. *Diam. Relat. Mater.* 2024. V. 147. P. 111380. DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111380.
20. Khorobrykh F.S., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A., Popov M.Yu. Effect of the laser radiation exposure on mechanical properties of 3D C₆₀. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P 71-75. DOI: 10.6060/ivkkt.20216412.9y.
21. Larionova N.S., Nikonova R.M., Ladianov V.I. Structure of fullerite in mechanocomposites of iron-fullerite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 11. P. 19-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.12y.
22. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Yu., Luparev N.V., Golovanov A.V., Aksenonkov V.V., Blank V.D. Method of microwave acoustic research of materials under the high pressure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 49-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.4y.
23. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Kvashnin G.M., Popov M.Y., Luparev N.V., Golovanov A.V., Blank V.D. Microwave acoustic studies of materials in diamond anvil cell under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. P. 194102. DOI: 10.1063/5.0129651.
24. Sorokin B.P., Asafiev N.O., Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Yashin D.V., Luparev N.V., Blank V.D. Diamond-based HBAR as a high-pressure sensor. *Ultrasonics*. 2024. V. 142. N 107380. DOI: 10.1016/j.ultras.2024.107380.

Поступила в редакцию (Received) 09.01.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 30.01.2025