

ФУЛЛЕРИТ C_{60} С "РАСТЯНУТОЙ" ГЦК РЕШЕТКОЙ**Ю.М.Шульга¹⁾, Б.П.Тарасов***Институт химической физики РАН**142432 Черноголовка Московской обл., Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 1998 г.

После переработки 8 июля 1998 г.

Показано, что дейтерирование фуллерита C_{60} с последующим термическим разложением образовавшегося дейтерида $C_{60}D_{24}$ приводит к формированию в конечном продукте, который по ИК спектрам состоит в основном из молекул фуллерена C_{60} , ГЦК решетки с $a_0 = 14.52\text{Å}$.

PACS: 61.48.+c

Широко известно, что температура перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для соединений A_3C_{60} , где А – щелочной металл, растет с ростом постоянной границентрированной кубической (ГЦК) решетки этого соединения [1,2]. Структурообразующим элементом в соединениях A_3C_{60} являются молекулы фуллерена, а атомы щелочного металла "допируют" материал электронами.

Молекулярный водород нельзя рассматривать в качестве допанта, так как при повышении температуры он может вступить в химическую реакцию с молекулой фуллерена с образованием гидрида. Более того, для гидрида $C_{60}H_{36}$ было установлено, что он кристаллизуется в ОЦК структуру с $a_0 = 11.715\text{Å}$ [3]. Однако гидрирование газообразным водородом твердого фуллерена C_{60} (фуллерита) при невысоких давлениях и температуре сохраняет его ГЦК решетку [4]. Из литературы также известно, что при нагреве в вакууме гидрид фуллерена превращается в исходный фуллерен [5,6].

В настоящем сообщении мы описываем данные по изучению фуллерита, подвергшегося процессу дейтерирования с последующей дегазацией при 823 К, в результате которого параметр его решетки увеличился с 14.17 до 14.52 Å.

В работе использовали кристаллический фуллерит C_{60} чистотой 99.8 мас.%. Дейтерирование проводили при давлении 2.5 МПа и температуре 673 К. Предварительную дегазацию фуллерита осуществляли при нагревании до 500 К в вакууме ($\sim 1\text{Па}$). Для повышения эффективности процесс дейтерирования проводили в циклическом термическом режиме, то есть образец под давлением дейтерия нагревали до 673 К, выдерживали при этой температуре 1 ч, затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и цикл повторяли не менее 5 раз. Дегазацию дейтерида проводили в режиме термогравиметрического анализа: образец (50 миллиграмм) нагревали в инертной атмосфере от комнатной температуры до 823 К со скоростью 10 градусов в минуту.

Дифрактограммы записывали на дифрактометре АДП-1 ($CuK\alpha$ -излучение). ИК спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра "Perkin Elmer 1720X". Образцы для исследования ИК спектров готовили в виде таблеток с KBr. Рентгеновские фотоэлектронные (РФ) спектры, несущие информацию о состоянии тонкого (10–40 Å) приповерхностного слоя твердого тела, возбуждали $AlK\alpha$ -излучением

¹⁾ e-mail: shulga@icp.ac.ru

($h\nu = 1486.6 \text{ эВ}$). Подготовка образцов для исследования РФ спектров подробно описана в работе [7]. Содержание дейтерия определяли стандартным методом сжигания образца в токе кислорода с последующим количественным анализом образовавшейся воды.

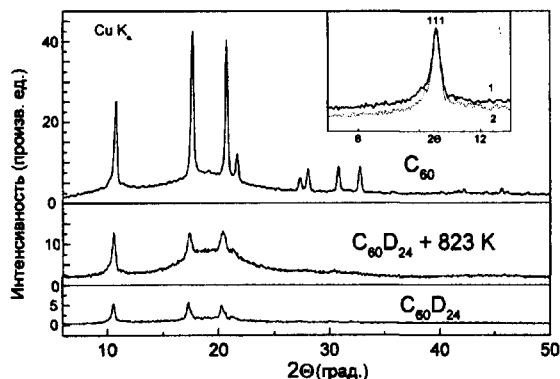


Рис.1. Порошковые дифрактограммы исходного фуллерена, дейтерида фуллерена $C_{60}D_{24}$ и продукта термического разложения дейтерида. На вставке показано наложение дифрактограмм ПТРД (1) и $C_{60}D_{24}$ (2)

Как видно из рис.1, ГЦК решетка исходного фуллерита сохраняется в дейтериде $C_{60}D_{24}$. Однако дифрактограмма дейтерида отличается от таковой для фуллерита как сдвигом основных пиков, так и их асимметричным уширением (рис.2). Постоянная ГЦК решетки в $C_{60}D_{24}$ равна 14.55 \AA . Дегазация исследуемого дейтерида при 823 K ведет к тому, что интенсивность пиков на его дифрактограмме несколько возрастает, уменьшается их асимметрия, происходит смещение центра тяжести линий в сторону меньших межплоскостных расстояний (рис.1). Тем не менее, дифрактограмма продукта термического разложения дейтерида (ПТРД) существенно отличается от дифрактограммы исходного фуллерита. Оценка эффективного размера кристаллитов по полуширинам трех наиболее интенсивных линий дает значения в пределах $300\text{--}1200 \text{ \AA}$ для ПТРД. Оценку проводили в предположении, что для исходного фуллерита эта величина превышает предел, при котором физическое уширение обозначенных линий практически не отличается от нуля. Значение a_0 для ПТРД остается еще достаточно большим (14.52 \AA). Можно думать, допирование такого образца щелочными металлами может быть достаточно успешным. В частности, на этом пути можно попытаться получить сверхпроводник A_3C_{60} с высоким значением T_c при низком атомном номере щелочного металла.

Наиболее интенсивные полосы поглощения (ПП) в ИК спектре ПТРД (рис.3) совпадают по своему положению и форме с ИК активными модами (F_{1u}) высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} . Это означает, что в результате описанной обработки дейтерид превращается в фуллерен. Широкая ПП при $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ и малоинтенсивные ПП при 2845 и 2920 см^{-1} обусловлены соответственно молекулами воды и углеводородов, адсорбированными таблеткой КВг. В ИК спектре ПТРД присутствует также довольно интенсивная ПП с максимумом при 766 см^{-1} , которая отсутствует в ИК спектре исходного фуллерита. Наличие ряда полос в области $700\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ часто связывают с образованием полимеров фуллерена. Например, полимеры, полученные как при фотополимеризации, так и в результате действия на C_{60} высоких давлений и температур [8]; в этом диапазоне имеется целый ряд ПП, некоторые из которых близки по положению к ПП при 766 см^{-1} и другим менее интенсивным ПП,

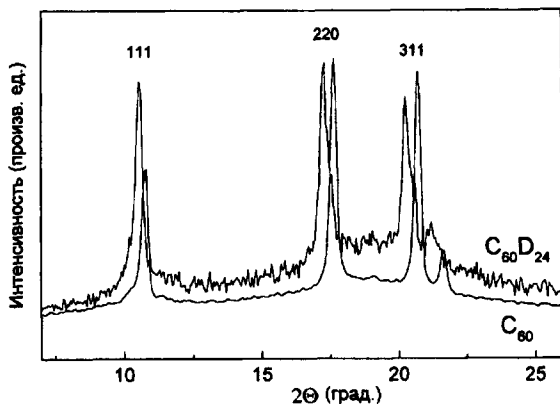


Рис.2. Наложение дифрактограмм исходного фуллера и дейтерида фуллера $C_{60}D_{24}$

присутствующим в обозначенной области на спектре ПТРД. Наличие полимерных образований в исследуемом образце не может быть препятствием для его допирования с целью получения сверхпроводника, так как ранее было показано, что Na_2CsC_{60} полимеризуется при давлении 300 МПа, и сверхпроводящие свойства при этом сохраняются [9].

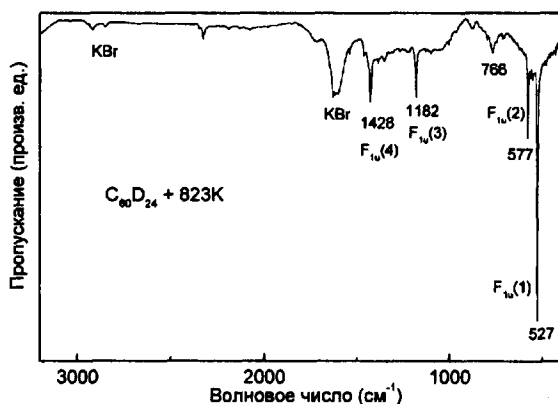


Рис.3. ИК спектр продукта термического разложения дейтерида $C_{60}D_{24}$. F_{1u} – ИК активные моды молекулы C_{60}

На рис.4 представлены РФ спектры $C_{60}D_{24}$, продукта его термического разложения и чистого C_{60} . Видно, что положение максимума основного пика в случае дейтерида сдвинуто в сторону более низких энергий связи по сравнению с таковым для чистого C_{60} . Полуширина пика C_{1s} в дейтериде больше, чем в чистом C_{60} . При термическом разложении дейтерида этот пик становится более узким и его центр тяжести сдвигается в сторону более высоких энергий связи. Со стороны более высоких энергий связи от основного C_{1s} пика на спектрах всех соединений находится сателлит, происхождение которого в случае фуллерита C_{60} обычно связывают с возбуждением плазменных осцилляций π -электронов (π -плазмон). Сателлитный пик при дейтерировании смещается в сторону основного фотоэлектронного пика, и его интенсивность уменьшается. Уменьшение интенсивности коррелирует с уменьшением числа π -электронов, приходящегося на один атом углерода. Термическое раз-

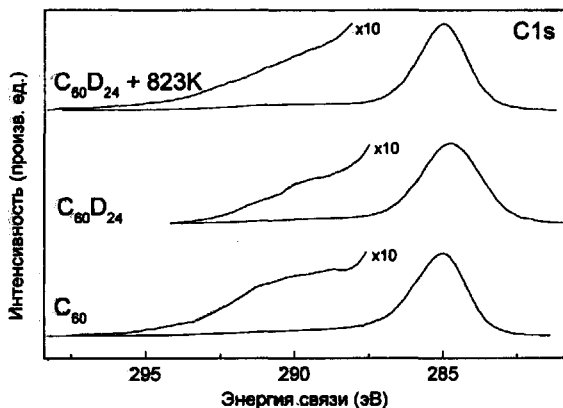


Рис.4. РФ спектры фуллерена C_{60} , дейтерида $C_{60}D_{24}$ и продукта термического разложения дейтерида

ложение дейтерида увеличивает интенсивность сателлита до практически исходного состояния, однако форма сателлита в ПТРД несколько отличается от таковой в C_{60} .

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что продукт термического разложения $C_{60}D_{24}$ при 823 K состоит в основном из фуллерена, причем расстояние между шарами C_{60} в нем существенно превышает таковое в исходном фуллерите. Похожие результаты, но с несколько меньшей величиной эффекта, были получены при термическом разложении гидридов $C_{60}H_x$, образующихся при газофазном гидрировании кристаллического фуллерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект #95-2.7). Авторы выражают благодарность А.П.Моравскому за предоставление исходного фуллерита, В.Н.Васильцу и В.П.Фокину за помощь при проведении экспериментов.

1. R.V.Fleming, A.P.Ramirez, M.J.Rosseinsky et al., *Nature*, **352**, 787 (1991).
2. K.Tanigaki, S.Kuroshima, J.Fujita, and T.W.Ebbesen, *Appl.Phys.Lett.* **63**, 2351 (1993).
3. L.E.Hall, D.R.McKenzie, M.I.Attalla et al., *J.Phys.Chem.* **97**, 5741 (1993).
4. Б.П.Тарасов, В.П.Фокин, А.П.Моравский, Ю.М.Шульга, *Изв. АН, сер.хим.*, 1998 (в печати).
5. C.Jin, R.L.Hettich, R.N.Compton et al., *J.Phys.Chem.* **98**, 4215 (1994).
6. A.G.Avent, P.R.Birkett, A.D.Darwish et al., *Fullerene and Atomic Clusters: Proc.Intern.Workshop IWFAC'95*, St.Petersburg, June 19-24, 1995, p.7.
7. Ю.М.Шульга, А.П.Моравский, А.С.Лобач, В.И.Рубцов, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 132 (1992).
8. A.M.Rao, P.C.Eklund, L.L.Hodeu et al., *Phys.Rev.* **B55**, 4766 (1997).
9. J.Mizuki, M.Takai, H.Takahashi et al., *Phys. Rev.* **B50**, 3466 (1994).