

SHOCK COMPRESSION OF FULLERITE C₆₀

Utkin A.V.*, Yakushev V.V., V.V. Milyavskiy, A.Z. Zhuk and V.E. Fortov
Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
Chernogolovka Moscow Region, 142432 Russia

Numerous studies are devoted to investigation of physical and chemical properties of fullerite. The C₆₀ phase diagram at low pressure was discussed in detail, but information for higher pressure is limited. Dynamic method significantly extends the studied range of thermodynamic parameters. In this work shock wave experiments were made for pressure interval 5–45 GPa.

Experimental results and discussion

In these experiments we used C₆₀ (99,9 %) samples, which were prepared by high (1 GPa) hydrostatic pressure treatment [1]. The specimens had a density $1.64 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$, which amounts to about 97.5% of the crystalline density of fullerite C₆₀ under normal conditions (FCC structure with a density 1.682 g/cm^3). The dimensions of samples were: diameter about 25 mm, and thickness 2 - 4 mm. The values of the longitudinal and transverse sound velocities in specimens (under normal conditions) were 2.2 km/s, and 1.3 km/s respectively.

The samples were loaded by impact of aluminum plates (2–7 mm thick) accelerated by explosive projectile systems. Projectile velocities were from 0.6 up to 5.3 km/s. The principal scheme of the experimental assembly is presented in Fig. 1. The continuous monitoring of samples' rear surface velocity was performed using laser velocity interferometer VISAR through water windows. The time resolution of this method

equals 2 ns. 7 mkm aluminum foil was glued on the sample to reflect laser beam. In addition polarization gages were used to determine the shock wave velocities.

Figure 2 shows typical dependence of particle velocity on time. Profile 1 is a shock wave entering into a sample, profile 2 is exiting shock wave. For all profiles a shock jump is recorded at the first moment, then the velocity is constant, and at last the velocity decreases in unloading wave coming from the free surface of impactor. Shock wave structure is determined by phase transitions and relaxation processes taking place under pulse compression. Time intervals Δt_D and Δt_C allow to find shock wave velocity D and sound velocity C as a function of pressure P (or particle velocity u).

The measured Hugoniot of fullerite C₆₀ on the plane $D-u$ and the experimental dependence of sound velocity in shock-compressed fullerite samples versus pressure $C(P)$ are presented on Fig.3,4. The Hugoniot of fullerite has a number of peculiarities. A line dependence of the D on u is observed when the pressure is lower 10 GPa ($u \approx 1 \text{ km/s}$). When the pressure changes from 19 up to 35 GPa ($2 \text{ km/s} < u < 3.5 \text{ km/s}$) shock wave velocity is constant within limits of experimental error. Further increasing of pressure leads to increase of D . Function dependence of $C(P)$ confirms the fact that in the vicinity of 10 GPa the sharply change of fullerite properties exist under shock compression: sound velocity is multiplied by

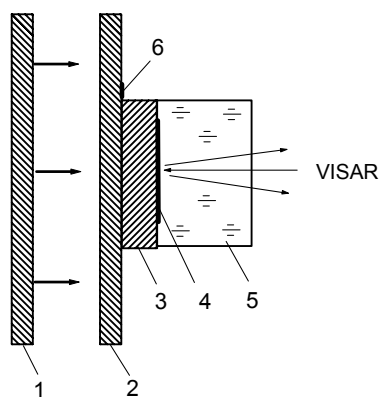


Fig.1. Experimental setup. 1–impactor, 2–screen, 3–sample, 4–foil, 5–water window, 6–gauge.

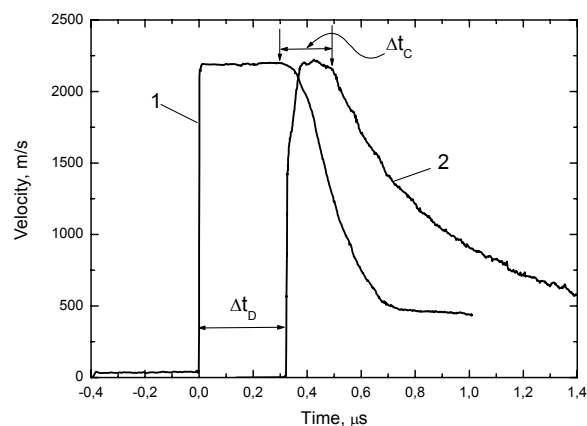


Fig.2. Experimental profiles of particle velocity on the sample-water window boundary.

1.5. Second sound

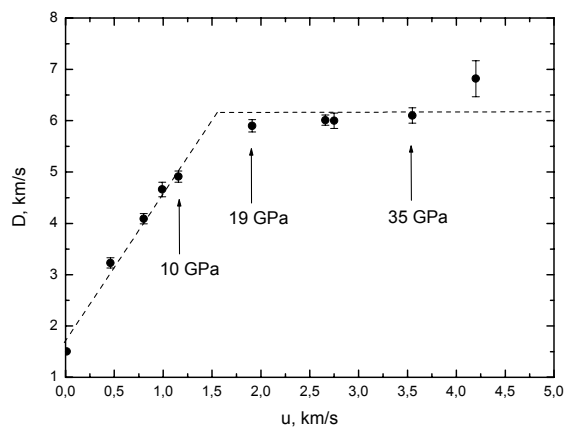


Fig.3. Fullerite Hugoniot in coordinates shock wave velocity – particle velocity.

velocity jump (C increases to double) is observed at 35 GPa. In pressure interval $10 \div 30$ GPa $C(P)$ is constant.

At low pressure ($P < 10$ GPa) the velocity oscillations were observed on the particle velocity profiles. That can be produced by the next conditions. First, the relaxation properties are pronounced displayed for materials with compound structure. In this case, nonequilibrium state is produced under shock compression at first moment, and after that the relaxation to equilibrium state takes place. Second, at low pressure the formation of dimers and other combined clusters may be observed, and the compressibility changes behind the shock front. Moreover it is necessary take into account the influence of porosity on the shock wave structure.

It was found in the paper [2] that the transition from the low pressure region, where monometric phases of C_{60} are produced, to the high pressure region, corresponding to the range of 3D polymerized phases of C_{60} , is observed between 8 and 9 GPa. At this pressure the peculiarities on the Hugoniot (Fig.3) and on the sound velocity dependence on the pressure (Fig.4) were recorded. A typical pattern of change particle velocity on the time in this pressure range is presented on Fig.2 (profile 2). Under shock jump the velocity obtains the value 1.5 km/s, and than increases up to the 2.2 km/s during 50 ns. It is possible, during this time the increasing of density and average coordination of carbon atoms under polymerization or sp^2 - sp^3

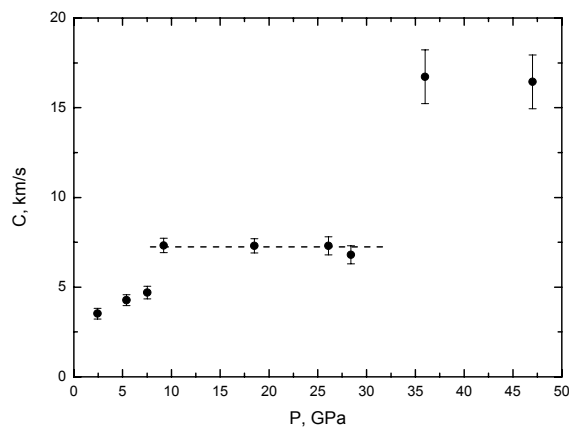


Fig4. Experimental dependence of sound velocity of fullerite on the pressure.

transformation at the formation of disordered states [3].

Sound velocity jump at the pressure 30 GPa probably is a result of full complete of the phase transition of fullerite into diamond or into diamond-like phase with a high bulk modules. It is necessary to note, in the pressure range 20 – 30 GPa, where the shock wave velocity is constant (Fig.3), two-wave configuration of shock wave can be produced. It will take place if the fullerite Hugoniot has a “closed” region. As follows from our experimental results, such structure was not observed, and when the sample thickness was increased the shock wave structure was invariable.

Conclusion

Experimental investigations of shock compression of fullerite show that phase transition of C_{60} into diamond takes place under dynamic pressure at 30 GPa. At lower pressure the Hugoniot and the dependence of sound velocity on the pressure have peculiarities caused by polymorphic transformations.

References

1. V.V. Milyavskii, V. N. Bezmel'nitsyn, et al.: // High Temp., 2001, Vol. 39, № 5, P. 786-788.
2. A.G.Lyapin, V.V.Brazhkin, et al. Phys.Stat. Sol. (b), V.211, p.401, 1999.
3. A.G.Lyapin, V.V.Brazhkin. Institute of high pressure physics by L.F.Veretchagin. year-book 2001, Vol.8, P.91-94.

УДАРНОЕ СЖАТИЕ ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Уткин А.В.*, Якушев В.В., Милявский В.В., Жук А.З., Фортон В.Е.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

Исследованию физико-химических свойств фуллеренов посвящено большое количество работ. Достаточно хорошо изучена фазовая диаграмма C₆₀ при низких давлениях, тогда как в области высоких давлений имеется лишь ограниченное количество данных. Существенно расширить диапазон изменения термодинамических параметров можно применяя методы физики ударных волн. В настоящей работе такие эксперименты проведены в диапазоне давлений 5÷45 ГПа.

Результаты и обсуждение

Исследуемые образцы были изготовлены из поликристаллического фуллерита, содержащего 99.9% C₆₀, путем прессования в гидростатической камере высокого (1 ГПа) давления [1]. Их плотность равна 1.64±0.01 г/см³, что составляет около 97.5 % от кристаллической (ГЦК структура с плотностью 1.682 г/см³). Диаметр образцов 25 мм, а толщина изменялась от 2 до 4 мм. Продольная и поперечная скорости звука составляли 2.2 и 1.3 км/с, соответственно.

Ударные волны создавались алюминиевыми ударниками толщиной 2÷7 мм, которые разгонялись взрывными метательными устройствами до скорости от 0.6 до 5.3 км/с. Схема экспериментов приведена на Рис.1. Непрерывная регистрация скорости границы образец-водяное окно осуществлялась

лазерным интерферометром VISAR с временным разрешением около 2 нс. Зондирующее излучение отражалось от алюминиевой фольги, толщиной 7 мкм, наклеенной на образец. Для определения скорости ударной волны использовался поляризационный датчик. Типичные измеренные зависимости массовой скорости от времени приведены на Рис.2. Профиль 1 описывает входящую в образец ударную волну, а профиль 2 – ударную волну на выходе из образца. В обоих случаях сначала регистрируется ударный скачок, затем область постоянных параметров и, наконец, спад скорости, обусловленный приходом волны разгрузки со стороны ударника. Структура волны определяется фазовыми переходами и релаксационными процессами в образце, происходящими при ударно-волновом воздействии. Интервалы времени Δt_D и Δt_C позволяют определить скорость ударной волны D и скорость звука C при заданном давлении P (или массовой скорости u).

Полученные таким образом ударная адиабата фуллерита в координатах $D-u$ и зависимость $C(P)$ приведены на Рис.3,4. Ударная адиабата фуллерита имеет ряд особенностей. При давлении ниже 10 ГПа ($u \approx 1$ км/с) наблюдается почти линейная зависимость D от u . В интервале давлений от 19 до 35 ГПа (2 км/с $< u < 3.5$ км/с) D остается постоянной в

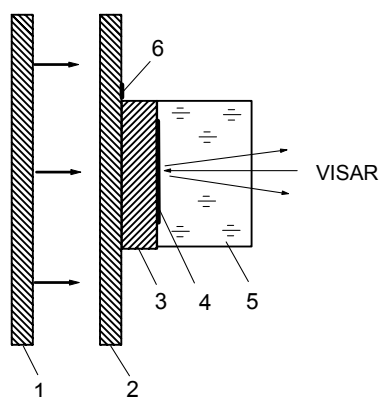


Рис.1. Схема экспериментов. 1–ударник, 2–экран, 3–образец, 4–фольга, 5–водяное окно, 6–датчик.

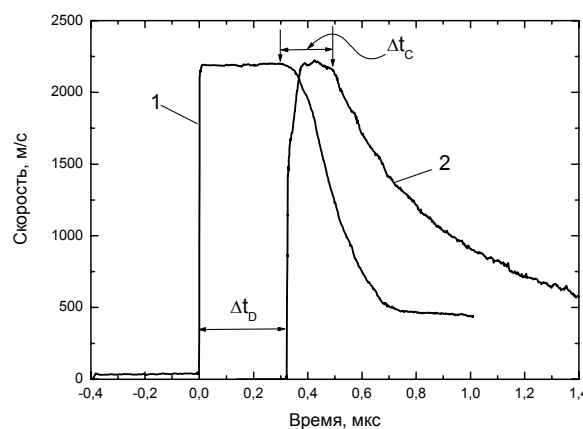


Рис.2. Экспериментальные профили массовой скорости.

* Факс: 7 (095) 785 7029 E-mail: utkin@icp.ac.ru

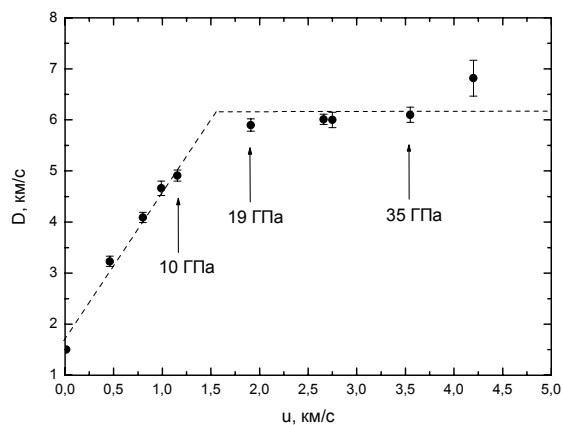


Рис.3. Ударная адиабата фуллерита в координатах скорость ударной волны – массовая скорость.

пределах точности измерений и вновь начинает возрастать при дальнейшем повышении давления. Характер зависимости $C(P)$ также подтверждает тот факт, что в окрестности 10 ГПа происходит резкое изменение свойств фуллерита при ударно-волновом воздействии, проявляющееся, в частности, в увеличении скорости звука в 1.5 раза. Второй скачок скорости звука, при котором она увеличивается более чем 2 раза, наблюдается при 35 ГПа. В интервале давлений 10 ÷ 30 ГПа $C(P)$ постоянна.

Ниже 10 ГПа на профилях массовой скорости после ударного скачка наблюдаются характерные колебания, что может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, в веществах со сложной молекулярной структурой обычно ярко выражены релаксационные свойства. Поэтому при ударном сжатии сначала реализуется состояние на мгновенной ударной адиабате, а затем происходит релаксация к равновесию. Во-вторых, в этой области давлений в образцах возможно появление димеров и других связанных кластеров, что приводит к изменению сжимаемости за фронтом ударной волны. Кроме того, следует учитывать влияние пористости на структуру волны.

В работе [2] отмечается, что переход от области низких давлений, где из C_{60} образуются низкомерные полимеры, к области высоких давлений, соответствующих 3D полимеризации, наблюдается между 8 и 9 ГПа. В этой же области давлений регистрируются особенности на ударной адиабате (Рис.3) и на зависимости скорости звука от давления (Рис.4). Типичный характер изменения массовой скорости в этом диапазоне давлений приведен на Рис.2 (профиль 2). Видно, что в

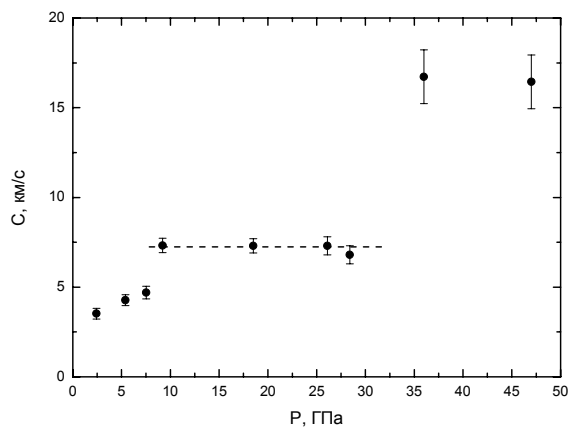


Рис.4. Зависимость скорости звука фуллерита от давления.

ударном скачке скорость достигает величины 1.5 км/с, а затем возрастает до конечного значения 2.2 км/с примерно за 50 нс. Возможно, в течение этого времени происходит, увеличение плотности и средней координации атомов углерода в режиме полимеризации или sp^2 - sp^3 переход в режиме разупорядочения [3].

Резкое увеличение скорости звука при давлении выше 30 ГПа обусловлено, вероятно, полным завершением превращения фуллерита в алмаз или плотную алмазоподобную модификацию углерода. Следует отметить, что в интервале давлений 20 – 35 ГПа, где скорость ударной волны постоянна (Рис.3), можно было бы ожидать образования двухволновой конфигурации, если предположить существование закрытой области на ударной адиабате фуллерита. Этого, однако, не наблюдается и при изменении толщины образца структура фронта ударной волны остается неизменной.

Выводы

Экспериментальные исследования ударной сжимаемости показали, что фазовое превращение фуллерита в алмазоподобную модификацию происходит при давлении выше 30 ГПа. При более низких давлениях ударная адиабата и зависимость скорости звука от давления имеют ряд особенностей, связанных с полиморфными превращениями.

Литература

1. V.V. Milyavskii, V. N. Bezmel'nitsyn, et al.: // High Temp., 2001, Vol. 39, № 5, P. 786-788.
2. A.G.Lyapin, V.V.Brazhkin, et al. Phys.Stat. Sol. (b), V.211, p.401, 1999.
3. А.Г.Ляпин, В.В.Бражкин. Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верещагина. Ежегодник 2001, Т.8, С.91-94.