

NEW CARBON MATERIALS ON THE BASIS OF C₆₀ POLYFULLERENES: SYNTHESIS, IDENTIFICATION, AND PROPERTIES INVESTIGATION

Davydov V.A.*, Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Dzyabchenko A.V.⁽¹⁾,
Senyavin V.M.⁽²⁾, Agafonov V.⁽³⁾

L. F. Vereshchagin Institute for High Pressure Physics of the RAS,
Troitsk, Moscow region, 142190 Russia

⁽¹⁾ L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry, Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

⁽²⁾ Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, 119899 Russia

⁽³⁾ Laboratoire de Chimie Physique, E.A. PIMIR 2098, Universite de Tours, av. Monge 31,
Tours, 37200 France

Introduction

The discovery of fullerenes and carbon nanotubes captured the attention of many researchers to these new molecular forms of carbon. Interest to these subjects in large measure was associated with the fact that fullerenes as molecular compounds with unsaturated carbon bonds open up considerable possibilities for creation of novel types of materials on the basis of one-, two- or three-dimensional polymerization of different carbon molecules. In principle, it means an appearance of the possibility for the chemical design of various types of carbon materials on the nanostructural level.

From a thermodynamic standpoint, the production of C₆₀ fullerite (the crystalline phase of fullerene C₆₀) meant the detection of new metastable state of solid carbon, which besides represented new "vertex of metastability" in the carbon system. Before the discovery of fullerenes the width of energy diapason, corresponding to the range of existence of solid carbon forms known to date, was about 10 kJ/mole. The discovery of fullerite C₆₀ led to a dramatic upward shifting of the upper boundary of this diapason, the width of which became ~ 40 kJ/mole. Under like conditions the use of fullerite C₆₀ as the initial state of the system raises hopes for producing a whole family of novel carbon materials whose energy levels could be located within the energy range unattainable before the discovery of fullerenes. Such materials could be formed as intermediate states in the process of the system passing from the highly metastable initial state (fullerite C₆₀) to states corresponding to the absolute minima of the system's energy (graphite and diamond). Since the density of fullerite C₆₀

(1.68 g/cm³) is much lower than that of graphite (2.26 g/cm³) and diamond (3.52 g/cm³), it is obvious that pressure becomes the crucial factor initiating the transition of the system to its equilibrium states.

Results and discussion

Systematic studies of the behavior of fullerite C₆₀ at high pressures and temperatures have shown that the fullerite transformations are indeed accompanied by the formation of a whole series of new carbon states. Using the structure-forming element (atom, molecule, polymolecular cluster) as the classification criterion, we can stand out at least four types of carbon states in the system:

- molecular phases based on monomer molecules C₆₀, including the face-centered cubic (*fcc*) phase and the simple cubic (*sc*) phase with the glassy state region;
- polymolecular states which represent packings of different C₆₀ polymers that are formed as a result of 2+2 cycloaddition reaction of C₆₀ molecules. Among these are the orthorhombic (O), tetragonal (T), and rhombohedral (R) crystalline phases, which are packings of linear (1D) and two types of two-dimensional (2D) C₆₀ polymers, and packings of low-molecular-weight polymers, such as dimers (C₆₀)₂, trimers, tetramers, and some other that;
- polymolecular superhard and ultrahard three-dimensional (3D) structures which are observed at pressures higher than 9.0 GPa;
- various atomic carbon states existing at temperatures higher than the thermal stability limit of the molecular C₆₀ cluster and "ascending" to graphite and diamond as the treatment temperature grows.

* Fax : 7 (095) 334 0012 E-mail : vdavydov@hppi.troitsk.ru

The detailed kinetic investigations of pressure-temperature-induced transformations of C_{60} have allowed us to determine optimum conditions for the synthesis of the crystalline polymerized C_{60} phases and to obtain their single-phase samples. In the case of the tetragonal phase it was also produced single-crystal samples through the polymerization of single-crystals of the initial *fcc* C_{60} phase in the conditions of the non-isotropic one-axis contraction. As a result, we have refined the structures, thermodynamic characteristics of the polymerized phases and have determined their individual vibrational properties.

Since the high-pressure carbon states produced at different pressures and temperatures are fairly stable under normal conditions, they are of real interest from the viewpoint of studying their band structure, photoelectric, transport and magnetic properties.

At present, in particular, interest is caused by magnetic study of these materials. The point is that the investigations of the evolution of physical properties of the initial fullerite C_{60} , depending on the treatment temperature in different isobaric cross sections of the *p,T* diagram, were shown that some samples obtained on the basis of the rhombohedral phase of C_{60} nearby its thermal stability limit at 6.0 GPa (in the range of 1010-1050 K) exhibit clearly ferromagnetic behavior [1]. Note that the above temperature interval is of special interest from the viewpoint of studying the evolution of the properties of the system, since it corresponds to the limit of thermal stability of the carbon cluster C_{60} . In this temperature range we observe the first stages of transformation of the molecular cluster and different types of polymolecular clusters of C_{60} into various atomic states of carbon.

The temperature dependences of magnetization in a 0.2 T field and the remanent magnetization in a zero field showed that the Curie temperature of the investigated samples is approximately 500 K. Measurements of the temperature dependence of the magnetic susceptibility have shown that the magnetic susceptibility of the samples slowly increases with temperature, starting at 30 K. It was also found that the magnetic susceptibility is highly anisotropic: its values differed a factor of 5.5 for

different orientation of the magnetic field – among and perpendicular to the polymerization planes of C_{60} .

Since the initial fullerite C_{60} is diamagnetic, the ferromagnetic behavior of the samples can be attributed either to the presence of a significant amount of ferromagnetic impurity or to changes in the structure of the carbon material itself. An elemental analysis of the samples has shown that the general content of magnetic impurities does not exceed 0.003 at. %. According to the estimations done by Makarova et al. [1], such an impurity content leads to a saturation magnetization value 30 times smaller than that observed in the experiment. Taking into account this fact and that the polymerized samples completely give up their ferromagnetic properties after depolymerization as a result of heating to temperatures above 650 K, it was suggested that the magnetic behavior must be related to the structural features of the very carbon material.

The obtained material became the first example of a ferromagnetic one on the basis of pure carbon. However it should be noted that the nature of the magnetically ordered state obtained on the basis of the rhombohedral polymerized phase of C_{60} is not conclusively established so far.

Conclusion

The work has shown that pressure-temperature-induced transformations of the molecular forms of carbon are the effective tool for creation of new carbon materials.

Acknowledgement

The authors are grateful to the Russian Foundation for Basic Researches (Grant 03-03-32640) and NATO Science Programme (Grant PST.CLG 979714) for support of the work.

References

1. T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne, P. Esquinazi, Ya. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. Magnetic carbon. *Nature*, 2001; 413:716-718.

НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀: СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

Давыдов В.А.*, Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Дзябченко А.В.⁽¹⁾,
Сенявин В.М.⁽²⁾, Агафонов В.Н.⁽³⁾

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк,
Московская область, 142190 Россия

⁽¹⁾ Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, ул. Воронцово поле 10, Москва,
103064 Россия

⁽²⁾ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119899 Россия

⁽³⁾ Лаборатория физической химии, Университет им. Ф. Рабле, ул. Монже 31, г. Тур,
37200 Франция

Введение

Открытие фуллеренов и углеродных нанотрубок привлекло внимание многих исследователей к этим новым молекулярным формам существования углерода. Интерес к этим объектам во многом объяснялся тем, что фуллерены, как молекулярные образования с ненасыщенными углеродными связями, открывали широкие возможности для создания неизвестных ранее материалов за счет одномерной, двумерной и трехмерной полимеризации различных углеродных молекул. По сути, речь идет о возможности конструирования различных типов материалов на наноструктурном уровне.

С термодинамической точки зрения получение фуллерита C₆₀, кристаллической фазы фуллерена C₆₀, означало обнаружение нового метастабильного состояния твердого углерода, которое к тому же представляло и новую «вершину метастабильности» в углеродной системе. До открытия фуллеренов ширина энергетического диапазона, соответствовавшего области существования известных форм твердого углерода, составляла примерно 10 кДж/моль. Обнаружение фуллерита C₆₀ привело к резкому подъему верхней границы этого диапазона, ширина которого стала составлять уже около 40 кДж/моль. Использование фуллерита C₆₀ в качестве исходного состояния системы в такой ситуации позволяет рассчитывать на получение целого семейства новых углеродных материалов, энергетические уровни которых могли бы быть расположены в недоступном до обнаружения фуллеренов диапазоне энергий и которые могли бы образоваться в качестве промежуточных состояний в процессе перехода

системы от крайне метастабильного исходного состояния (фуллерита C₆₀) к состояниям, отвечающим абсолютным минимумам энергии системы (графиту или алмазу). Поскольку плотность фуллерита C₆₀ (1.68 г/см³) значительно ниже плотности графита (2.26 г/см³) и алмаза (3.52 г/см³), то, очевидно, что важным фактором, инициирующим переход системы к ее равновесным состояниям, в этом случае становится давление.

Результаты и обсуждение

Изучение индуцируемых давлением превращений фуллерита C₆₀ показало, что они действительно сопровождаются образованием ряда новых углеродных состояний, обладающих зачастую уникальными свойствами. Среди этих состояний высокого давления выделяются:

- молекулярные фазы на основе мономерных молекул C₆₀, включающие гранцентрированную кубическую и простую кубическую, с областью стеклообразного состояния, фазы;

- полимолекулярные состояния системы, представляющие упаковки различных полифуллеренов, образующихся в результате реакций 2+2 циклоприсоединения молекул C₆₀. Они включают орторомбическую (O), тетрагональную (T), ромбоэдрическую (R) кристаллические фазы, являющиеся упаковками линейных (1D) и двух типов двумерных (2D), с тетрагональной и гексагональной топологией слоя, полимеров C₆₀, а также упаковки низкомолекулярных полимеров: димеров (C₆₀)₂, тримеров, тетрамеров и некоторых других более высоких полимеров;

* Факс: 7 (095) 334 0012 E-mail : vdavydov@hppi.troitsk.ru

- полимолекулярные трехмерные (3D) структуры, наблюдаемые при давлениях выше 9 ГПа и обладающие твердостью, не уступающей твердости алмаза;

- различные атомные углеродные состояния, существующие при температурах выше предела термической стабильности молекулярного кластера C_{60} и восходящие по мере повышения температуры обработки фуллерита к графиту и алмазу.

Изучение кинетики образования кристаллических полимерных фаз C_{60} , выполненное в работе, позволило определить оптимальные условия их синтеза и получить практически однофазные образцы этих фаз, а в случае тетрагональной фазы и монокристаллические образцы. Получение однофазных образцов O, T, R фаз позволило, в свою очередь, существенно уточнить данные по их структуре и другим индивидуальным характеристикам.

На основе экспериментальных данных и модельных расчетов определены пространственные группы симметрии кристаллических полимерных фаз, их термодинамические характеристики, а также ИК спектры и спектры комбинационного рассеяния различных типов полимеров C_{60} .

Поскольку углеродные состояния высокого давления, получаемые при различных p, T параметрах обработки фуллерита C_{60} достаточно устойчивы при нормальных условиях, они представляют несомненный интерес с точки зрения изучения их зонной структуры, оптических, фотоэлектрических, транспортных и магнитных свойств.

Одним из наиболее интересных результатов, полученных в этой области в процессе изучения эволюции комплекса физических свойств исходного фуллерита C_{60} в зависимости от температуры его обработки для различных изобарических сечений p, T диаграммы, стало обнаружение ферромагнитного поведения ряда образцов ромбоэдрической полимерной фазы C_{60} , полученных на пределе ее термической стабильности при 6.0 ГПа в диапазоне температур 1010-1050 К [1]. Температурные зависимости намагниченности в поле 0.2 Т и остаточной намагниченности, полученные в работе [1], позволяют сделать заключение о том, что температура Кюри исследованных образцов составляет ~ 500 К. Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что она слабо возрастает с увеличением температуры,

начиная с 30 К. При этом была отмечена значительная анизотропия магнитной восприимчивости, значения которой различались в 5.5 раз для различных ориентаций магнитного поля: вдоль и перпендикулярно плоскостям полимеризации. Поскольку исходный фуллерит C_{60} является диамагнетиком, ферромагнитное поведение образцов может быть связано либо с наличием заметного количества ферромагнитной примеси либо с какими-то изменениями структуры собственно углеродного материала. Элементный анализ исходного фуллерита C_{60} и образцов прошедших обработку при высоких давлениях температурах показал, что содержание магнитных примесей в них, не превышавшее 0.003 % атом., могло привести к значению намагниченности насыщения образцов приблизительно в 30 меньшему наблюдаемого в эксперименте. Учитывая это обстоятельство, а также тот факт, что магнитные образцы полностью теряли свои свойства, в результате деполимеризации при температурах выше 650 К, в работе [1] было сделано предположение о том, что ферромагнитное поведение образцов связано с появлением магнитоупорядоченной структуры собственно углерода. Полученный материал стал первым примером ферромагнетика на основе чистого углерода, хотя необходимо отметить, что природа наблюдаемых магнитоупорядоченных состояний в настоящее время окончательно еще не установлена.

Выводы

Проведенные исследования показали, что индуцируемые давлением и температурами превращения молекулярных форм углерода являются эффективным инструментом создания новых углеродных материалов.

Авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (Грант № 03-03-32640) и научному комитету НАТО (Грант № PST.CLG 979714) за поддержку проведенных работ.

Литература

1. T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne, P. Esquinazi, Ya. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina. Magnetic carbon. Nature, 2001; 413:716-718.