

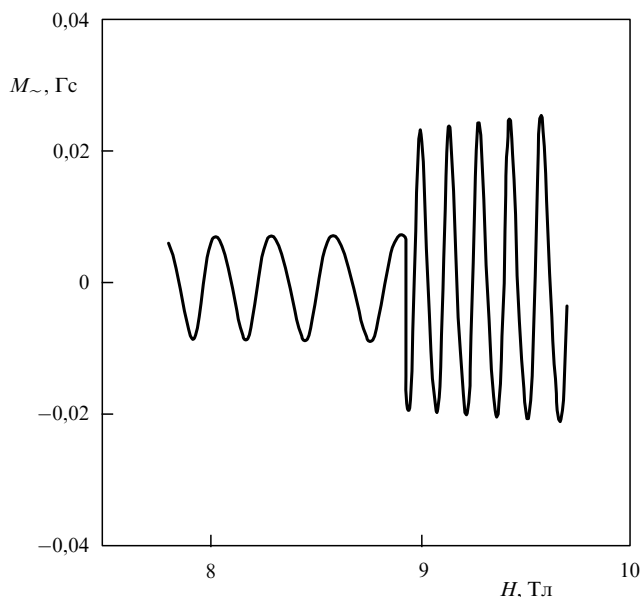


Рис. 6.

ронов антиферромагнитного компенсированного полуметалла с магнитополяронными дырочными состояниями в окрестности спин-флип-перехода. Концентрация зонных носителей n меньше критического значения n_c , которое в нашем случае равнялось $6,2 \times 10^{-3} \text{ см}^{-3}$. В этом случае при $H < H_c$ осцилляции происходят чаще, чем при $H > H_c$. Если же $n > n_c$, то имеет место обратная ситуация: слева от точки спин-флип-перехода период осцилляций больше, чем справа. Эта ситуация продемонстрирована на рис. 6. При $n = n_c$ реализуется третий режим поведения дГВА-осцилляций в окрестности спин-флип-точки, а именно, при переходе период осцилляций не изменяется.

Авторы благодарят Т.Г. Аминова, А.Е. Жукова, В.М. Новоторцева и Г.И. Шабунину за возможность проводить исследования монокристаллов HgCr_2Se_4 , полученных в ИОНХ им. Н.С. Курнакова. Мы благодарны также Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 96-02-16075).

Список литературы

1. Гавричков В А, Ерухимов М Ш, Овчинников С Г *ФТТ* **29** (2) 527 (1987)
2. Вальков В В, Овчинников С Г *ФТТ* **24** 1801 (1979)
3. Овчинников С Г и др. *Письма в ЖЭТФ* **62** 620 (1995)
4. Вальков В В, Дзедисашвили Д М *ЖЭТФ* **111** (1997)
5. Балаев А Д и др. *ПТЭ* **3** 167 (1985)
6. Gavrichkov V A, Ovchinnikov S G *Sem. Sci. Tech.* (1997) (in press)
7. O'Donnell J et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 534 (1996)
8. Reinders P H P et al. *Phys. Rev. Lett.* **57** 1631 (1986)
9. Taillefer L, Lonzarich G G *Phys. Rev. Lett.* **60** 1570 (1988)
10. Hunt M et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 6859 (1990)
11. Fowler C M et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 534 (1992)
12. Быков А И и др. *Письма в ЖЭТФ* **61** 101 (1995)
13. Kassuya T, Suzuki T, Haga Y J. *Phys. Soc. Jpn.* **62** 2549 (1993)
14. Kasuya T J. *Phys. Soc. Jpn.* **64** 1453 (1995)
15. Rusul J W, Schlottmann P *Physica B* **163** 689 (1990)
16. Sollie R, Schlottmann P *Phys. Rev.* **41** 8860 (1990)
17. Нагаев Э Л *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука, 1979)
18. Вальков В В, Дзедисашвили Д М *ФТТ* (в печати)

PACS numbers: 61.46. + w

Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении

В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин,
С.В. Попова, Р.Н. Волошин, Ю.А. Клюев,
А.М. Налетов, Н.А. Мельник

Настоящий доклад посвящен изучению плотных углеродных модификаций, получаемых из фуллеритов C_{60} , C_{70} и фуллеритов высших фракций C_{2N} ($50 < 2N < 170$) при высоких давлениях и температурах. Имеются, по крайней мере, два момента, которые делают эти исследования интересными для достаточно широкой научной аудитории.

Во-первых, физика и химия фуллеритов — бурно развивающаяся и чрезвычайно перспективная область знаний. При нормальном давлении фуллериты C_{60} представляют собой мягкие кристаллы со слабым вандер-ваальсовым взаимодействием между молекулами с плотностью около $1,6 \text{ г см}^{-3}$ и объемным модулем сжатия $B \approx 18 \text{ ГПа}$ [1]. При обработке фуллеритов высокими давлениями и температурами удается синтезировать целый спектр кристаллических и разупорядоченных фаз углерода с плотностями, лежащими в диапазоне от "фуллеритных" до "алмазных" и с высокими механическими характеристиками [2–7]. Получению и исследованию этих новых углеродных модификаций в настоящее время посвящены уже десятки публикаций.

Второй момент связан с сенсационными заявлениями в научной и научно-популярной литературе [6, 8, 9], а также в средствах массовой информации о том, что некоторые из плотных углеродных фаз, полученных на основе C_{60} , имеют твердость выше, чем у алмаза. Возможность получения из фуллеритов фаз с более высокими упругими модулями, чем алмаз, связывалась с высокой механической устойчивостью отдельной молекулы C_{60} [10, 11].

Эти два аспекта обусловили структуру настоящего сообщения. Первая его часть касается описания наиболее плотных углеродных модификаций, получаемых из фуллеритов, в то время как вторая посвящена главным образом анализу механических свойств.

При относительно невысоких давлениях (до 1 ГПа) в фуллеритах C_{60} и C_{70} наблюдаются ориентационные переходы и "замораживание" вращения молекул, аналогично тому, что имеет место при понижении температуры при нормальном давлении. При больших давлениях и высоких температурах (1200–2000 °С) происходит превращение фуллеритов C_{60} , C_{70} и C_{2N} в модификации углерода, имеющие область стабильности на фазовой диаграмме — графит и алмаз. Превращения происходят через промежуточные метастабильные фазы. При давлениях 1–8 ГПа и температурах 150–900 °С образуются одномерно и двумерно полимеризованные фазы из молекул C_{60} , связанных ковалентными связями [2–4]. Плотность этих фаз лежит в диапазоне от 1,8 до 2,5 г см^{-3} . Образование ковалентных связей между определенными молекулами происходит, по видимому, по механизму $[2 + 2]$ циклоприсоединения [12].

© В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин, С.В. Попова,
Р.Н. Волошин, Ю.А. Клюев, А.М. Налетов, Н.А. Мельник 1997

При давлениях выше 9 ГПа и температурах в интервале $20 < T < 600$ °С образуются трехмерно полимеризованные фазы, в которых молекулы C_{60} связываются ковалентными связями во всех направлениях [5–7]. Такие фазы можно рассматривать как частично упорядоченную трехмерную ковалентную сетку атомов углерода с определенной долей sp^2 - и sp^3 -состояний. До последнего времени эти плотные ($\rho \sim 2,4\text{--}3,1$ г см $^{-3}$) модификации были значительно менее подробно исследованы, чем одномерно и двумерно полимеризованные фазы. При более высоких температурах различные полимеризованные фазы переходят в аморфное состояние углерода с различной долей sp^2 - и sp^3 -конфигураций в зависимости от давления [5, 6, 13], которые, в свою очередь, кристаллизуются в алмаз и графит.

Нами, главным образом, изучались процессы трехмерной полимеризации C_{60} и последующего превращения в аморфный sp^2 – sp^3 -углерод при нагреве под давлением 12,5 ГПа. Данные рентгеновской дифракции и рамановские спектры образцов, соответствующих разным температурам нагрева, представлены на рис. 1 и 2.

При увеличении температуры обработки в диапазоне от 20 до 400 °С возрастает степень полимеризации вплоть

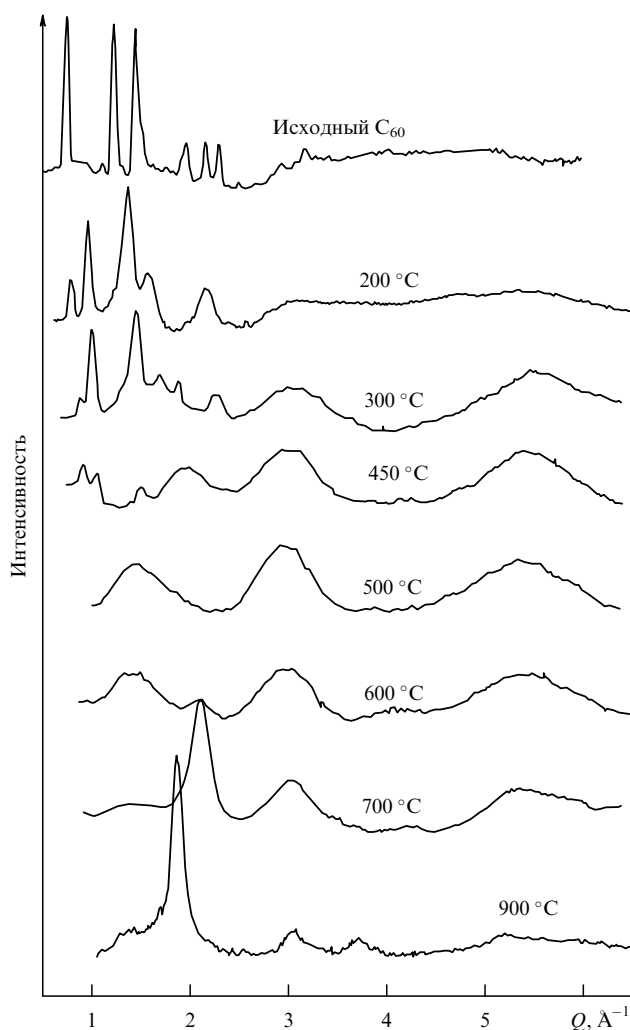


Рис. 1. Рентгеновские структурные данные для углеродных фаз, полученных после нагревания C_{60} при 12,5 ГПа ($Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, где 2θ — угол рассеяния рентгеновского излучения с длиной волны λ).

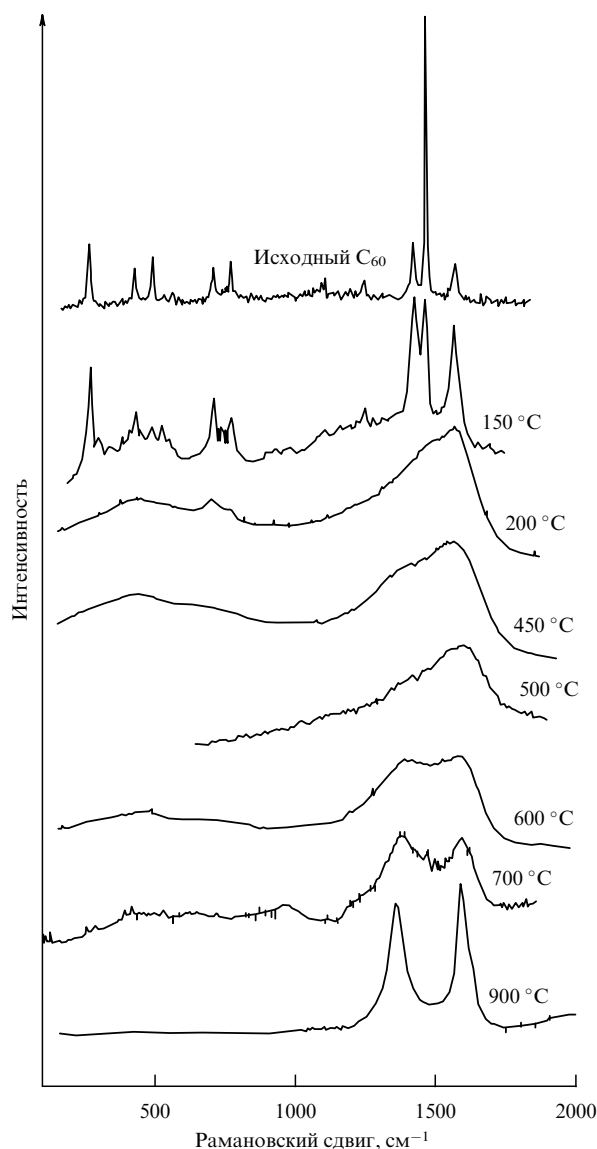


Рис. 2. Рамановские спектры образцов, полученных из C_{60} при 12,5 ГПа.

до полной полимеризации, когда любая молекула ковалентно связана с каждой из 12 окружающих молекул. При дальнейшем нагреве форма молекул искажается и, по-видимому, включаются механизмы дополнительной полимеризации. Плотность при этом возрастает от 2,7 до 3,1 г см $^{-3}$. Нагревание до 500 °С и выше приводит к окончательному разрушению молекул и переходу в фазу аморфного углерода с плотностью 3,0–3,2 г см $^{-3}$. Рамановские спектры кристаллических фаз с высокой степенью полимеризации свидетельствуют о значительном беспорядке в формировании ковалентных связей между молекулами, имеющем, возможно, ориентационную природу. Рамановский спектр аморфной фазы (500 °С) близок к спектрам аморфных углеродных пленок с большой долей атомных sp^3 -состояний (70–90 %). Модель трехмерной полимеризации [7], рассматривающая частично полимеризованные фазы как твердый раствор ван-дер-ваальсовых и ковалентных связей, позволяет объяснить непрерывное изменение параметра ГЦК решетки фуллерита после нагревания при высоком

давлении (более 9 ГПа). В то же время появление при меньших давлениях одномерно и двумерно полимеризованных фаз можно проинтерпретировать как упорядочение ("кристаллизацию") ковалентно связанных пар молекул вдоль плоскостей или цепочек полимеризации.

Нами также проведены предварительные исследования поведения фуллеритов C_{70} и C_{2N} при нагреве под давлением 8 и 12,5 ГПа. В кристаллах C_{70} при 8 ГПа наблюдается одномерная полимеризация в интервале от 300 до 500 °С. При $T > 600$ °С происходит разрушение молекул и образование графитоподобной аморфной фазы с плотностью 2,3 г см⁻³. При давлениях 12,5 ГПа образование аморфной фазы с большой долей sp^2 -состояний начинается уже при 300 °С, т.е. фуллерит C_{70} имеет более низкую устойчивость по сравнению с C_{60} , что обусловлено, по-видимому, несферичностью молекул C_{70} . Фуллериты высших фракций C_{2N} при нагреве под давлением также переходят в состояние аморфного углерода с плотностью 1,9–2,4 г см⁻³.

Особый интерес представляют механические свойства полученных плотных углеродных фаз. Данные относительно модуля Юнга, твердости и трещиностойкости синтезированных образцов приведены в таблице. Из таблицы видно, что модуль Юнга и твердость полученных фаз в 1,5–4 раза уступают соответствующим показателям для алмаза, а трещиностойкость и пластичность могут быть даже выше, чем у алмаза. Наблюдается четкая корреляция между механическими характеристиками (модулем Юнга и твердостью) и плотностью фаз или долей атомных sp^3 -конфигураций (рис. 3).

Таблица. Экспериментально измеренные плотность ρ , твердость H_V , трещиностойкость K_{Ic} и модуль Юнга E для некоторых углеродных фаз, полученных после обработки фуллеритов C_{60} , C_{70} и C_{2N} при высоком давлении (P_{syn}) и температуре (T_{syn})

Фуллерит	P_{syn} , ГПа	T_{syn} , °С	ρ , г см ⁻³	H_V , ГПа	K_{Ic} , МН м ^{-3/2}	E , ГПа
C_{60}	12,5	300	2,6	36 ± 7	пластический	350
		400	2,8	26,4 ± 0,7	пластический	400
		450	3,0	52 ± 6	7,9 ± 1,4	700
		500	3,15	76 ± 1	15 ± 4	
		650	2,9	73 ± 5	7,6 ± 1,2	
		900	3,0	87 ± 10	8,2 ± 1,8	
C_{70}	8,0	600	2,2	9,4 ± 2,0	3,7 ± 0,2	
C_{2N}	12,5	500	2,0	21 ± 1,5	пластический	
	12,5	600	2,1	24,6 ± 2,2	4,3 ± 1,5	

Аналогичные зависимости модуля Юнга от доли sp^3 -состояний (или от плотности) были получены в результате численного моделирования аморфных углеродных sp^2 – sp^3 -сеток [14] и при исследовании напыленных аморфных углеродных пленок [15] (см. рис. 3). Такая корреляция может быть понята из анализа различных вкладов в энергию сцепления твердого тела. В общем случае зависимость упругих модулей от плотности может быть достаточно сложной, однако для структур из одинаковых атомов с близким типом связей можно, по-видимому, считать, что все упругие модули монотонно зависят от плотности.

Углерод, имеющий определенную долю sp^2 -состояний как в упорядоченных, так и в неупорядоченных фазах, имеет плотность и упругие модули меньше

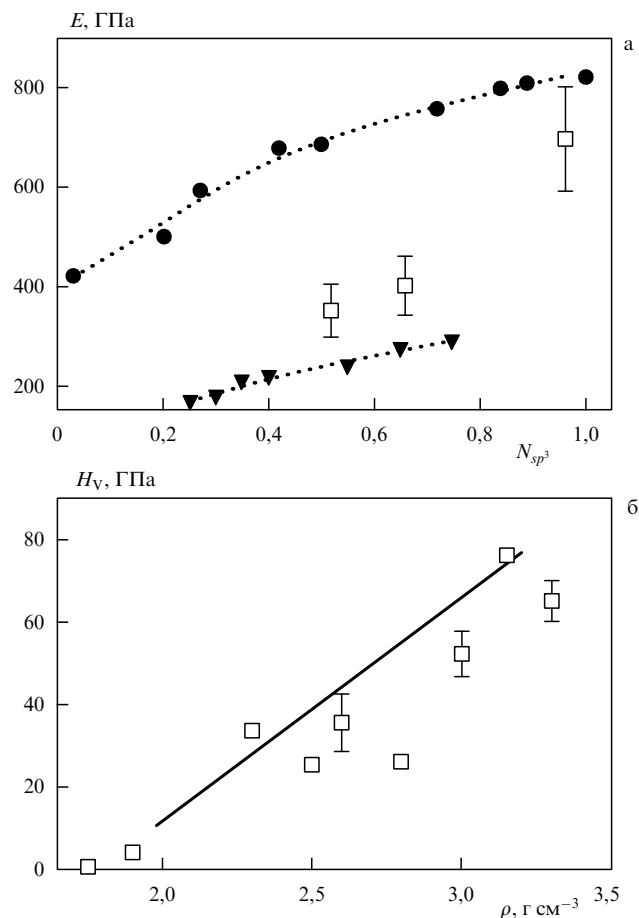


Рис. 3. Сравнение полученные экспериментальные данные (квадраты) для модуля Юнга (а) и твердости (б) с известными результатами для аморфного углерода из теоретического расчета [14] (кружки) и экспериментальной работы [15] (треугольники (а) и линия, являющаяся интерполяцией экспериментальных точек из [15] (б)).

алмазных. Более высокую плотность, чем у алмаза, из объемных углеродных материалов могут иметь фазы со структурой R8, BC8, β -Sn, простой кубической и другими [16, 17]. В данных структурах внутренние, глубоко лежащие s -электроны должны частично принимать участие в образовании химических связей. В результате эти структуры становятся стабильными лишь в диапазоне давлений порядка 10^3 ГПа и вопрос о существовании таких фаз в метастабильном состоянии при нормальных условиях требует дополнительного исследования.

Заметим, что в случае идеального кристалла без дефектов такие технологические параметры, как твердость и прочность, должны быть по величине сравнимы с упругими модулями. С точки зрения физики интерес представляют лишь упругие модули, поскольку прочие механические характеристики зависят как от морфологии образца, так и от метода измерения. С этой точки зрения известное утверждение, что алмаз является самым твердым материалом в природе, не является слишком содержательным. В том, что при определенных условиях и при определенном типе испытаний ряд веществ, в том числе и аморфный алмазоподобный углерод, может быть тверже, чем алмаз, нет ничего

удивительного. Например, при температурах выше 1000 °С алмаз становится менее твердым, чем карбид кремния SiC. Более содержательным с точки зрения физики является утверждение, что алмаз из всех известных веществ имеет самые большие значения упругих модулей. Причем главным образом это относится к модулю сдвига, уникально высокое значение которого (~ 5 Мбар) и приводит к выдающимся механическим свойствам алмаза, в том числе и твердости.

Таким образом, плотные модификации, полученные из фуллеритов при высоком давлении, представляют собой новый класс как кристаллически упорядоченных, так и разупорядоченных sp^2 – sp^3 -фаз углерода. По плотности и механическим характеристикам эти фазы являются промежуточными между чистыми sp^2 (фуллерит, графит) и sp^3 (алмаз, лонсдейлит) модификациями. Ранее фазы углерода с непрерывно изменяемой долей валентных sp^2 - и sp^3 -состояний удавалось получать лишь в аморфных тонких пленках. Уникальная комбинация достаточно высокой твердости, пластичности и трещиностойкости (см. также [5]) делают данные углеродные материалы достаточно перспективными. Оптические и электронно-транспортные свойства полученных новых фаз углерода являются предметом дальнейших исследований.

Максимальное давление в данной работе было ограничено возможностями экспериментального оборудования для высокотемпературного синтеза объемных образцов. Однако последовательность необратимых превращений фуллерита C_{60} , наблюдавшаяся при $P = 12,5$ ГПа, является, по-видимому, достаточно общей для высоких давлений ($P > 9$ ГПа) и температур. Действительно, экспериментальные данные [13, 18, 19] указывают, что сжатие C_{60} при комнатной температуре инициирует структурные превращения, подобные наблюдавшимся в данной работе при высоких температурах (но несколько меньшем давлении). Структурные исследования превращений непосредственно под давлением могли бы дать дополнительную информацию о механизмах полимеризации и разупорядочения C_{60} и других фуллеритов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 96-02-17328а и 95-02-03677).

Список литературы

1. Duclos S J et al. *Nature* (London) **351** 380 (1991)
2. Iwasa Y et al. *Science* **264** 1570 (1994)
3. Núñez-Regueiro M et al. *Phys. Rev. Lett.* **74** 278 (1995)
4. Marques L et al. *Phys. Rev. B* **54** R12633 (1996)
5. Бражкин В В и др. *Письма в ЖЭТФ* **62** 328 (1995)
6. Blank V D et al. *Phys. Lett. A* **205** 208 (1995)
7. Бражкин В В, Ляпин А Г, Попова С В *Письма в ЖЭТФ* **64** 755 (1996)
8. Бланк В Д и др. *ЖТФ* **64** 153 (1994)
9. Бланк В Д, Буга С Г *Наука и жизнь* **10** 61 (1995)
10. Ruoff R S, Ruoff A L *Nature* (London) **350** 663 (1991); *Appl. Phys. Lett.* **59** 1553 (1991)
11. Wang Y, Tomanek D, Bertsch G F *Phys. Rev. B* **44** 6562 (1991)
12. Goze C et al. *Phys. Rev. B* **54** R3676 (1996)
13. Hodeau J L et al. *Phys. Rev. B* **50** 10311 (1994)
14. Kelires P C *Phys. Rev. Lett.* **73** 2460 (1994)
15. Weiler M et al. *Phys. Rev. B* **53** 1594 (1996)
16. Clark S J, Ackland G J, Crain J *Phys. Rev. B* **52** 15035 (1995)
17. Yin M T, Cohen M L *Phys. Rev. B* **35** 9559 (1987)
18. Moshary F, Chen N H, Silvera I F *Phys. Rev. Lett.* **69** 466 (1992)
19. Snoke D W, Raptis Y S, Seassen K *Phys. Rev. B* **45** 14419 (1992)

PACS numbers: 12.20.Fv, 11.30.-j, 03.30.+p, 06.30.Gv

Экспериментальное исследование оптической изотропии пространства

В.В. Рагульский

Согласно современным теоретическим представлениям, окружающее нас пространство изотропно по отношению к оптическим явлениям. Исходя из этого, например, считают [1], что преломляющее действие конденсированной среды на световые волны, идущие в противоположных направлениях, совершенно одинаково¹. Однако экспериментальное обоснование таких воззрений оставляет желать лучшего.

Дело в том, что прямое сравнение преломляющих свойств среды для встречных световых пучков до сих пор производилось с точностью, не превышающей $\sim 3 \times 10^{-5}$ (см. статью Араго [3]). Из опубликованных в этой статье результатов следует, что показатель преломления n стекла с указанной точностью не зависит от того, находится ли источник света впереди, по ходу орбитального движения Земли, или же он светит ей вдогонку.

В работах [4, 5] регистрировалось изменение поляризации у встречных световых пучков при их прохождении сквозь наклонную стеклянную пластину. Затем на основе полученных сведений и формул Френеля вычислялись соответствующие показатели преломления. Эти работы близки по методике, но противоположны по своим результатам. Из данных Физо [4] следует, что если один из пучков распространяется на восток, а другой на запад, то "*встречные*" показатели преломления отличаются друг от друга, причем их разность (Δn) зависит от времени и достигает 3×10^{-4} . Но Брас [5] на основании собственных измерений (погрешность которых эквивалентна $\Delta n \sim 4 \times 10^{-5}$) утверждал, что "*восточный*" и "*западный*" показатели преломления одинаковы.

Не исключено, что на изотропию наблюдаемых оптических процессов накладывают отпечаток различные факторы. Например, авторы указанных публикаций допускали, что на нее влияет быстрое движение. Как известно, теория относительности постулирует отсутствие такой зависимости, но постулат не есть доказательство.

Для прояснения ситуации поставлен опыт [6]. Основные элементы экспериментальной установки обозначены на рис. 1. Источником света служит электрическая лампа L , которая освещает узкую щель S , расположенную в фокальной плоскости объектива O_1 . Параллельный пучок, формируемый этим объективом, преломляется призмой V и попадает в высококачественную трипель-призму T . Известно, что такой отражатель разворачивает падающий на него пучок на 180° , причем независимо от угла падения. Отраженный свет проходит призму V в обратном направлении и фокусируется объективом O_1 . Потом часть его выходит через полупрозрачное зеркало M_1 , пространственно отделяясь от исходного излучения.

Репером для определений углового положения пучка, дважды прошедшего призму, служит тонкий штрих,

¹ В частности, это предположение широко используется в теории и практике обращения волнового фронта (см., например, [2]).