

C₇₀ 纳米/亚微米棒的高压相变研究*

王霖¹ 刘冰冰^{1;1)} 刘德弟¹ 侯元元¹ 姚明光¹ 邹广田¹
李晖² 罗崇举² 李延春² 刘景² B.Sundqvist³

1 (吉林大学超硬材料国家重点实验室 长春 130012)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

3 (Department of Experimental Physics, Umeå University, 90187 Umeå, Sweden)

摘要 通过溶剂挥发法获得了准一维 C₇₀ 纳米/亚微米棒状晶体, 直径为 ~500nm, 长度为 ~10 μ m, 呈六方密堆 (hcp) 结构. 利用金刚石对顶砧 (DAC) 高压装置, 采用同步辐射能量色散 X 光能量色散衍射方法 (EDXD) 和高压拉曼光谱, 研究了压力对 C₇₀ 纳米/亚微米棒结构的影响, 实验中最高压力为 26.1GPa. 结果表明, 在准静水压条件下, 在 23.3—26.1GPa 压力范围内, hcp 结构的 C₇₀ 纳米/亚微米棒发生了由 hcp 结构向非晶化的相变, 相变压力比体材料高约 5GPa, 该相变是不可逆相变, 而且该相变是由于 C₇₀ 在高压下笼状结构被破坏所导致的.

关键词 C₇₀ 纳米/亚微米棒 同步辐射 X 光衍射 拉曼光谱 高压 相变 非晶化

1 引言

C₆₀, C₇₀ 等富勒烯 (fullerene) 是碳在自然界中除了石墨和金刚石之外的第 3 种物质形态^[1, 2]. 由于其特殊的笼状结构及其在高压下丰富的结构变化特性, 富勒烯的高压研究引起了科学界极大关注^[3—10]. 已有的研究工作表明, C₆₀ 的高压结构相变非常丰富, 其在不同的压力温度条件下呈现多种不同的结构. Duclos 等首次发现 C₆₀ 在室温 16.0GPa 时发生了向无序态 (disordered phase) 的转变^[5]; Núñez-Regueiro 等人发现在高温条件下, 当压力超过 20GPa 时部分 C₆₀ 转变为多晶金刚石^[6, 7]. Blank 等人发现在高温、压力在 17—34GPa 的范围 C₆₀ 转变为比金刚石还硬的相^[8]. 相对于 C₆₀ 的高压研究, C₇₀ 高压方面的工作较少. 较低压力下, Maksimov 等和 Sood 等分别发现在 5.5GPa 时 hcp 相的 C₇₀ 发生一个与取向相关的一个相变, C₇₀ 仍保持笼状结构^[9, 10]. 较高压力下, Wasa 等通过 Raman 谱的研究, 发现 hcp 相的 C₇₀ 在 18GPa 的压力下发生了非晶化相变, 该非晶化相变在压力小于

35GPa 时是可逆相变, 在压力大于 35GPa 时是不可逆的^[11]. 目前, 对 C₇₀ 的高压研究主要集中于体材料上, 对纳米尺度的 C₇₀ 晶体, 特别是准一维的 C₇₀ 纳米晶体的高压研究还未见报道.

本文通过溶剂挥发法合成了 C₇₀ 纳米/亚微米棒, 利用同步辐射 X 光能量色散衍射方法和拉曼散射光谱方法高压下在位研究了 C₇₀ 纳米/亚微米棒的结构相变.

2 实验

实验中所用的样品是通过 C₇₀(Alfa 公司, 纯度大于 99%) 溶液挥发法制备的^[12]. 利用金刚石对顶砧高压装置在位研究了在室温下 C₇₀ 纳米/亚微米棒随压力的变化. 金刚石压砧的砧面大小为 500 μ m, 封垫材料为 T301 不锈钢, 经预压后钻出孔径为 120 μ m 的样品室. 用甲醇、乙醇和水的体积比为 16:3:1 的混合溶液作为传压介质, 红宝石作为压标物质, 根据红宝石的荧光峰 R₁ 峰位随压力的位移计算压腔里的压力.

* 国家自然科学基金(10204010), 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目, 高等学校博士点专项基金, 跨世纪优秀人才培养计划, 国家重点基础研究发展计划(2005CB724400)和吉林省科技发展计划资助项目, 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KJCX2-SW-N03)和Swedish Research Council

1) E-mail: Liubb@jlu.edu.cn

采用同步辐射 X 光能量色散衍射方法研究了 C₇₀ 纳米/亚微米棒的晶体结构随压力的变化, 实验中所达到的最高压力为 26.1 GPa. 该实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射室 (BSRF) 的同步辐射 X 光源上进行的, 光斑大小为 20 μm × 30 μm, 高压实验中 2θ 选取为 13.5°. 整个实验过程中储能环电子能量为 2.199 GeV, 电流强度为 110—55 mA.

采用拉曼光谱研究了压力对 C₇₀ 纳米/亚微米棒的晶格振动的影响, 实验中最高压力为 26.1 GPa. 实验中利用 inVia Renishaw 拉曼光谱仪, 激发波长为 514.5 nm 和 830 nm.

3 实验结果和讨论

图 1 中 (A) 给出了典型样品扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 从该图可以看出, C₇₀ 晶体呈现纳米/亚微米棒状结构, 每个 C₇₀ 棒的直径约为 ~500 nm, 长度约在 ~10 μm. 类似形状的 C₇₀ 晶体的合成还未见报道.

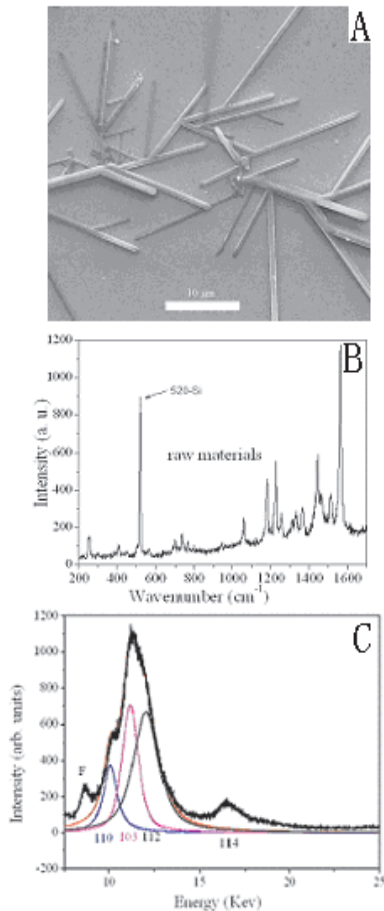


图 1 C₇₀ 纳米/亚微米棒的 SEM 照片(A); 常压下 C₇₀ 纳米/亚微米棒的拉曼谱图(B)和常压下 C₇₀ 纳米/亚微米棒的 EDXD 谱(C)(2θ = 13°)

我们利用拉曼光谱研究了样品的结构, 见图 1(B), 从图中可观察包括 1567 cm⁻¹ 主峰在内的多个振动模式. 经与原始 C₇₀ 粉末原料的拉曼光谱相比较, 这是典型的 C₇₀ 分子的拉曼光谱, C₇₀ 为 D_{5h} 对称性分子, 具有 8A_g1+10E_g2+15E_g1 等 33 个拉曼振动, 其中主峰 1567 cm⁻¹ 对应着 C₇₀ 分子中六元环上的碳原子的切向振动模式. 由此, 我们推断所合成的样品是 C₇₀ 纳米/亚微米棒.

为了进一步确认样品的结构, 我们利用同步辐射 X 光能量色散衍射方法研究了它的晶体结构. 图 1(C) 给出了常压下 C₇₀ 纳米/亚微米棒的能量色散 X 衍射谱 (2θ = 13°). 由于衍射实验中, 晶面间距较大, 受同步辐射实验条件的限制, EDXD 谱中的一些衍射峰叠加在一起, 因此我们对 EDXD 衍射谱进行了 Gaussian 拟合. 拟合后的谱图如图所示, 可以发现能量范围在 8—20 keV 由 5 个衍射峰组成, 其中位于 8.7 keV 左右 (标记为“F”) 的峰由于不随角度的变化而发生移动, 被认定为荧光峰; 其他 4 个衍射峰通过计算各自对应的 *d* 值分别被指认为 hcp 结构的 C₇₀ 晶体的 (110)、(103)、(112) 和 (114) 衍射峰. 所以, 确认 C₇₀ 纳米/亚微米棒是 hcp 结构的 C₇₀ 晶体.

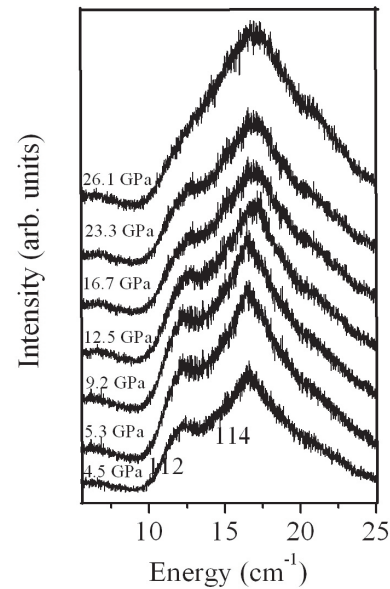


图 2 室温准静水压条件下, 不同压力下 C₇₀ 纳米/亚微米棒的 EDXD 谱(2θ = 13.5°)

我们进而研究了压力对 C₇₀ 纳米/亚微米棒晶体结构的影响. 图 2 是在加压过程中, 不同静水压力下 C₇₀ 纳米/亚微米棒的 EDXD 谱. 谱图中, 低能区为荧光峰, 不随压力而移动; 衍射峰均随压力的升高而向高能量方向移动, 即向 *d* 值变小的方向移动, 表明样品被压缩. 从图中可以看出, 在 0—23.3 GPa 压力范围内,

样品的衍射谱有两个可以分辨的衍射峰, 分别指认为 hcp 结构 C_{70} 的 (112) 和 (114). 当压力达到 23.3 GPa 时, (112) 衍射峰明显变弱, (114) 衍射峰发生宽化, 当压力达到 26.1 GPa 时, (112) 衍射峰消失, 同时没有新的衍射峰的出现, 我们分析该现象可能对应着由晶体向非晶体发生了转变.

图 3 所示为卸压时不同压力下样品的 EDXD 谱图. 对比图 2, 可以看出, 随着压力的逐渐降低, 甚至当压力恢复到常压时, 样品的 EDXD 谱仍然和最高压力 26.1 GPa 时的谱图相近, 说明在卸压过程中直到常压, 样品仍然保持高压相结构, 这进一步表明在压力的作用下样品了可能发生非晶化相变, 而且该相变为不可逆相变.

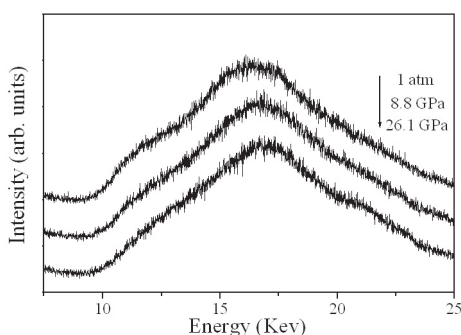


图 3 卸压时 C_{70} 纳米/亚微米棒不同压力下的 EDXD 谱

为了进一步证实 C_{70} 纳米/亚微米棒样品发生非晶化的现象, 同时分析非晶化产生的物理原因, 我们又研究了不同压力作用后样品的拉曼光谱. 图 4 中 “survived from 23.0 GPa” 所示为从 23.0 GPa 压力卸压后的样品的拉曼光谱. 该拉曼光谱仍然表现出与原始 C_{70} 样品一样的拉曼振动, 说明即使压力达到 23.0 GPa 时, C_{70} 纳米/亚微米棒仍然保持原来的笼状结构, 这与前面的 EDXD 的实验中所发现的在 23.0 GPa 时仍保持 hcp 结构的结果相吻合. 图 4 中 “transformed” 所示为上述 26.1 GPa 卸压后样品的拉曼光谱(激发波长 830 nm). 与加压前样品的拉曼光谱相比, 谱中已经不存在 C_{70} 的拉曼振动模式, 而表现为典型的非晶碳的拉曼振动特征, 说明样品在高压作用下 C_{70} 的笼状结

构已经被破坏, 而形成了非晶碳. 这个结果证明了样品确实在高压下发生了非晶化相变, 同时说明其非晶化的主要原因是由于 C_{70} 分子在高压下笼状结构被破坏而造成的.

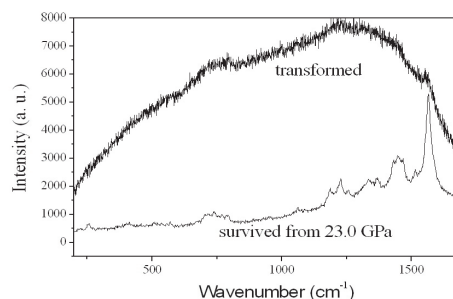


图 4 不同压力卸压后样品的拉曼光谱

通过上面的拉曼光谱实验, 同时结合在位高压 EDXD 的实验数据, 我们断定 hcp 结构的 C_{70} 纳米/亚微米棒在 23.3—26.1 GPa 压力范围发生了不可逆的非晶化相变. 前人利用与我们实验中相同的传压介质, 对 hcp 结构的 C_{70} 体材料的高压下拉曼光谱研究发现, 体材料的 C_{70} 在大约 18 GPa 转变为非晶. 与之相比, 我们所研究的 hcp 结构的 C_{70} 纳米/亚微米棒的非晶化相变压力比体材料的相变压力高约 5 GPa, 这可能是纳米材料的尺寸效应的结果. 这种随着晶粒尺寸变小而相变压力增加的现象在其它纳米材料, 如纳米晶 ZnO、ZnS 中也发现过, 均认为是由尺寸效应所致.

4 结论

通过上述实验得出以下几点结论: 通过溶剂挥发法成功获得 C_{70} 纳米/亚微米棒样品, 直径为 ~ 500 nm, 长度约在 $\sim 10 \mu\text{m}$, 拉曼光谱和 EDXD 谱表明其为 hcp 晶体结构. 在准静水压条件下, 在 23.3—26.1 GPa 压力范围内, hcp 结构的 C_{70} 纳米/亚微米棒发生了由 hcp 结构向非晶化的相变, 相变压力比体材料高约 5 GPa, 该相变是不可逆相变. 拉曼光谱研究表明, 该非晶化相变是由于 C_{70} 在高压下笼状结构被破坏所导致的.

参考文献(References)

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C et al. *Nature*, 1985, **318**: 162
- 2 Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K et al. *Nature*, 1990, **347**: 354
- 3 Sundqvist B, *Structure, Bonding*. 2004, **109**: 85
- 4 Sundqvist B. *Advances in Physics*, 1999, **48**(1): 1
- 5 Duclos S J, Brister K, Haddon R C et al. *Nature*, 1991, **351**: 380
- 6 Núñez-Regueiro M, Monceau P, Hodeau J L. *Nature*, 1992, **355**: 237
- 7 Núñez-Regueiro M, Abello L, Lucazeau G et al. *Phys. Rev.*, 1992, **B46**: 9903
- 8 Blank V, Popov M, Buga S et al. *Phys. Lett.*, 1994, **A188**: 281
- 9 Maksimov A A, Meletov K P, Osip'yan Yu A et al. *JETP Lett.*, 1993, **57**: 816
- 10 Sood A K, Chandrabhas N, Muthu D V S et al. *Philos.*

- Mag., 1994, **B70**: 347
- 11 Wasa S, Suito K, Kobayashi M et al. Solid State Communications, 2000, **114**: 209
- 12 WANG Lin, LIU Bing-Bing, LIU De-Di et al. to be published

High Pressure Studies of Nano/Sub-Micrometer C₇₀ Rods^{*}

WANG Lin¹ LIU Bing-Bing^{1;1)} LIU De-Di¹ HOU Yuan-Yuan¹ YAO Ming-Guang¹ ZOU Guang-Tian¹
LI Hui² LUO Chong-Ju² LI Yan-Chun² LIU Jing² B.Sundqvist³

¹ (National Lab of Physics, Superhard Materials of Jilin University, Changchun 130012, China)

² (Institute of High Energy of Physics, Chinese Academe of Sciences, Beijing 100049, China)

³ (Department of Experimental Physics, Umeå University, 90187 Umeå, Sweden)

Abstract We have successfully synthesized C₇₀ rods in nano/sub-micrometers scale by evaporating solvent method. The diameter of the as grown C₇₀ rods is ~500 nm, and the length is ~10μm. The EDXD pattern and Raman spectroscopy for as -grown sample indicate that the as grown C₇₀ rod is in hcp structure. The pressure-induced structural phase transition has been studied by using DAC combined with EDXD and Raman spectroscopy methods under quasi-hydrostatic pressure up to 26.1GPa. It is found that hcp structure transforms into amorphous phase for C₇₀ rods in the pressure range from 23.3 to 26.1GPa, which is higher than the transformation pressure for bulk C₇₀ crystals. The phase transition is irreversible and it is induced by the collapse of C₇₀ cage.

Key words C₇₀ rods in, nano/sub-micrometer size, synchrotron radiation X-ray diffraction, Raman spectrum, high pressure, phase transformation, amorphous

^{*}Supported by NSFC(10204010), RFDP(20020183050), Trans-Century Training Programme Foundation for the Talents, Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project, National Basic Research Program of China(2005CB724400) and Project for Scientific and Technical Development of Jilin Province, and also by an Exchange Grant from the Swedish Research Council through the SIDA-Swedish Research Links Exchange Programme

1) E-mail: Liubb@jlu.edu.cn