

УДК 538.911:53.092+539.89

DOI: 10.31040/2222-8349-2023-0-1-13-18

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ФУЛЛЕРЕНА C<sub>70</sub>**

© Д.Н. Соколовский, Я.Ю. Волкова, В.Х. Осадченко, А.Н. Бабушкин

Изучены барические зависимости термоЭДС и производной теплопроводности кристаллического фуллерена C<sub>70</sub> при давлениях до 46 ГПа и комнатной температуре. Для создания высоких давлений использовалась камера с проводящими алмазными наковальнями. Структурные преобразования фиксировались по изменению термоЭДС и теплопроводности.

Определены диапазоны давлений, в которых происходит значительное изменение термоэлектрических свойств фуллерена C<sub>70</sub>. Характер барических зависимостей термоЭДС и производной теплопроводности свидетельствует о необратимых структурных преобразованиях при давлениях порядка 32 ГПа, связанных с разрушением молекул фуллерена C<sub>70</sub>. При давлениях выше 32 ГПа значения термоЭДС становятся близкими к нулю. Это может быть обусловлено образованием графитоподобного углерода.

Ключевые слова: высокие давления, наноматериалы, фазовые переходы, теплопроводность, термоЭДС.

**Введение.** Физические свойства кристаллических фуллеренов демонстрируют широкие перспективы применения этих материалов в электротехнике и оптоэлектронике. Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в кристаллических фуллеренах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, приводящие к ориентационному разупорядочению. Воздействие высоких давлений и температур является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода, сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. При нормальных условиях фуллерен C<sub>70</sub> существует в виде молекулярного кристалла с гранецентрированной кубической, гексагональной плотноупакованной или ромбоэдрической структурой, в зависимости от способа получения. Под действием высоких давлений и температур в кристаллическом C<sub>70</sub> происходят фазовые переходы между этими структурами [1, 2]. При более высоких давлениях

происходит аморфизация кристаллов с образованием ковалентных связей между молекулами фуллеренов. Данный процесс считается частично обратимым. При давлениях 25–30 ГПа начинается процесс полимеризации фуллеренов, сопровождающийся образованием новых связей между атомами самой молекулы фуллерена, что постепенно искажает форму молекул. Процесс полимеризации, в зависимости от условий эксперимента, приводит к образованию графитоподобных и алмазоподобных фаз [1–6].

Измерение термоэлектрических характеристик может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа, однако, для определения природы этих переходов необходимы структурные, например, рентгеновские исследования, или КР спектроскопия. В то же время поведение проводимости в точке фазового перехода показывает, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз [7].

СОКОЛОВСКИЙ Дмитрий Николаевич – к.ф.-м.н., Уральский государственный медицинский университет, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: dmitry.sokolovsky@urfu.ru

ВОЛКОВА Яна Юрьевна – к.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: Yana.Volkova@urfu.ru

ОСАДЧЕНКО Валерий Харитонович – к.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: V.K.Osadchenko@urfu.ru

БАБУШКИН Алексей Николаевич – д.ф.-м.н., Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: alexey.babushkin@urfu.ru

Таким образом, с целью изучения структурных преобразований, происходящих в кристаллах фуллерена  $C_{70}$  при высоких давлениях, были исследованы барические зависимости термоЭДС и производной относительной теплопроводности по давлению образца кристаллического  $C_{70}$ , полученные при постоянных давлениях до 46 ГПа. Следует ожидать, что в диапазоне давлений 20–30 ГПа произойдет разрушение молекул  $C_{70}$  с образованием графитоподобного углерода, как это ранее наблюдалось при ударно-волновом сжатии [8].

**Экспериментальная часть.** В работе был исследован порошкообразный фуллерен  $C_{70}$  чистотой не менее 99.5%. Порошок был изготовлен в Институте металлоорганической химии РАН методом электродугового разряда. Молекула  $C_{70}$  имеет форму эллипсоида вращения. Полная высота молекулы составляет 0.78 нм, а диаметр экваториальной окружности 0.69 нм.

Для создания высоких давлений использовалась камера высокого давления с двумя пуансонами (наковальнями) в виде закругленного конуса и плоского основания. Материалом для изготовления наковален служит синтетический поликристаллический алмаз «карбонадо». Структура такого синтетического алмаза представляет собой взаимопроникающие каркасы из алмазной и металлокерамической фаз [9]. Благодаря развитой объемной структуре металлической фазы кристалл «карбонадо» имеет хорошую электропроводность, что позволяет использовать наковальни в качестве контактов к исследуемому образцу и изучать электрические характеристики материалов под давлением [10, 11]. Алмазные наковальни запрессованы в бронзовые обоймы и через изолирующие текстолитовые проставки установлены в подвижные пуансоны камеры.

Предварительную калибровку камеры высокого давления проводили по изменению электросопротивления реперных соединений, испытывающих фазовые переходы в диапазоне давлений 4–50 ГПа. Погрешность определения давления не превышала 10% при давлениях более 35 ГПа. Диаметр образца составлял приблизительно 200 мкм, толщина порядка 20 мкм. Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени [11–13]. Градуировка камеры высокого давления и технические детали подробно описаны в работах [10–13].

Изменения структуры вещества, как правило, резко отражаются на значении термоЭДС. При измерении термоЭДС роль электрических контактов к образцу выполняют сами алмазные наковальни. Для создания температурного градиента нагревают верхнюю наковальню. Температура наковален в местах контактов и наведенная ЭДС измерялись двумя термопарами медь–константан, установленными на обе наковальни. Разница температур между холодной и горячей гранями образца поддерживалась около 2 К. Измерения термоЭДС и оценку коэффициента Зеебека проводили при постепенном увеличении давления от 4 ГПа до максимального 46 ГПа через определенные барические интервалы, выдерживая образец некоторое время при каждом значении увеличивающейся нагрузки, и затем при последующем постепенном снижении давления до исходного значения [12].

Оценка теплопроводности проводилась следующим образом: образец известной толщины помещался между двумя алмазными наковальнями с теплопроводностью, существенно превышающей теплопроводность образца. Одна сторона образца нагревалась, а другая приводилась в тепловой контакт с массивным холодильником. Спаи термопар, установленные в верхней и нижней алмазных наковальнях, регистрировали изменение разности температур, по которому рассчитывали относительную теплопроводность образца.

При начальном давлении  $P_0$  измеряли разность температур между верхней и нижней наковальнями  $\Delta T_0$ . То есть мощность источника теплоты  $N = \kappa_0 \Delta T_0$ , где  $\kappa_0$  – теплопроводность при начальном давлении. Затем увеличивали давление до значения  $P_1$ , и снова измеряли разность температур. Из второго измерения получаем:  $N = \kappa_1 \Delta T_1$ . Так как мощность источника теплоты постоянна ( $N = \text{const}$ ), можем записать выражение следующего вида:

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_1} = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_0}$$

При смене давления теплопроводность образца меняется. Спаи термопар, которые установлены в верхней и нижней алмазных наковальнях, регистрируют изменение температуры, по которому мы можем рассчитать относительную теплопроводность образца. Данный способ оценки относительной теплопроводности позволил проводить измерения непосредственно в процессе эксперимента при изменении внешнего воздействия, без использования эталонных

образцов и нагрева до сверхвысоких температур [14]. Полный цикл измерений с увеличением давления до максимального значения 46 ГПа, и снижением до минимального порядка 4 ГПа был повторен четыре раза для подтверждения необратимости изменений, происходящих в образце  $C_{70}$  при давлениях порядка 32 ГПа.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены барические зависимости коэффициента Зеебека, полученные на первом цикле прикладывания давления в диапазоне до 46 ГПа. Кристаллические фуллерены представляют собой полупроводники. Знак коэффициента Зеебека и его величина, при учете устройства экспериментальной установки и схемы подключения, свидетельствует об электронном типе носителей. Тип носителей заряда не меняется во всем диапазоне давлений, но при давлениях более 30 ГПа наблюдаются значения термоЭДС близкие к нулю. При увеличении давления можно выделить несколько участков с монотонными зависимостями термоЭДС.

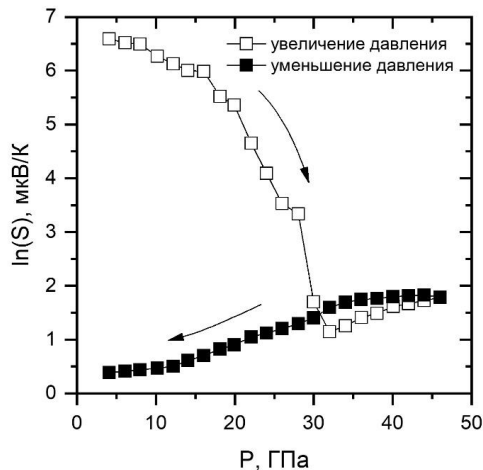


Рис. 1. Зависимости термоЭДС фуллерена  $C_{70}$  от давления на первом цикле прикладывания давления

Первый диапазон до 18 ГПа (рис. 1). Ранее в исследованиях влияния ударно-волнового сжатия на кристаллы  $C_{70}$  отмечалось, что в этом диапазоне давлений структура молекул фуллерена остается стабильной, однако в самом кристалле, образованном фуллеренами, могут происходить переходы из ГПУ в ГЦК фазу [8, 15]. Также при изучении спектров комбинационного рассеяния, полученных при постоянных давлениях, наблюдали начало аморфизации кристаллической структуры при давлениях порядка 12 ГПа [16]. На рис. 2 представлены барические зависимости производной относительной теп-

лопроводности фуллерена  $C_{70}$ . Можно отметить выраженный максимум с центром около 14 ГПа. Таким образом, можно предположить, что в диапазоне давлений до 18 ГПа происходит аморфизация молекулярных кристаллов  $C_{70}$ .

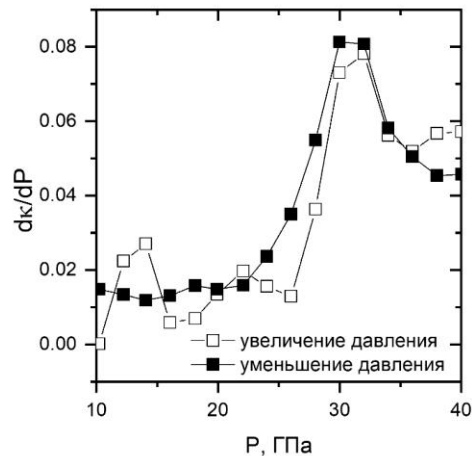


Рис. 2. Зависимости производной относительной теплопроводности фуллерена  $C_{70}$  от давления на первом цикле прикладывания давления

Второй диапазон 18–32 ГПа (рис. 1). На этом участке наклон нагрузочной кривой значительно увеличивается, и можно отметить существенное падение коэффициента Зеебека, практически в 50 раз. На барической зависимости производной относительной теплопроводности фуллерена  $C_{70}$  можно отметить максимум с центром около 22 ГПа (рис. 2). Вероятно, в данном диапазоне давлений происходит полимеризация молекул фуллерена  $C_{70}$ . Данный процесс сопровождается увеличением доли  $sp^3$ -гибридизованных атомов [5, 6].

Третий диапазон 32–46 ГПа (рис. 1). На этом участке начинается плавный рост коэффициента Зеебека. На графике барической зависимости производной теплопроводности можно отметить выраженный пик с центром около 32 ГПа (рис. 2). Можно предположить, что при давлении 32 ГПа происходит необратимый переход большей части образца в графитоподобную фазу. Часть молекул фуллерена также могла сохраниться [15].

При уменьшении нагрузки в первом цикле прикладывания давления коэффициент Зеебека монотонно уменьшается на всем диапазоне давлений практически до нуля (рис. 1). На барической зависимости производной относительной теплопроводности по давлению можно также отметить пик с центром около 32 ГПа, но других выраженных пиков не наблюдается (рис. 2).

На рис. 3 представлены барические зависимости коэффициента Зеебека, полученные на втором цикле прикладывания давления. В данном случае наблюдается растущая зависимость коэффициента Зеебека при увеличении давления. Форма нагрузочной и разгрузочной кривых идентична зависимости, полученной при уменьшении давления в первом цикле измерений (рис. 1). Данное наблюдение свидетельствует о необратимых изменениях, произошедших в структуре образца. Можно также отметить три диапазона давлений с монотонными зависимостями термоЭДС: первый до 18 ГПа, второй – 18–32 ГПа и третий 32–46 ГПа. Вероятно, в объеме образца сохранилась некоторая часть фуллеренов, однако их вклад достаточно мал, и на втором цикле прикладывания давления мы не наблюдаем настолько существенных изменений в наклоне нагрузочной кривой.

В эксперименте также были получены аналогичные зависимости в третьем и четвертом циклах прикладывания давления. Никаких существенных отличий от кривых представленных на рис. 3 при дальнейшем циклировании выявлено не было.

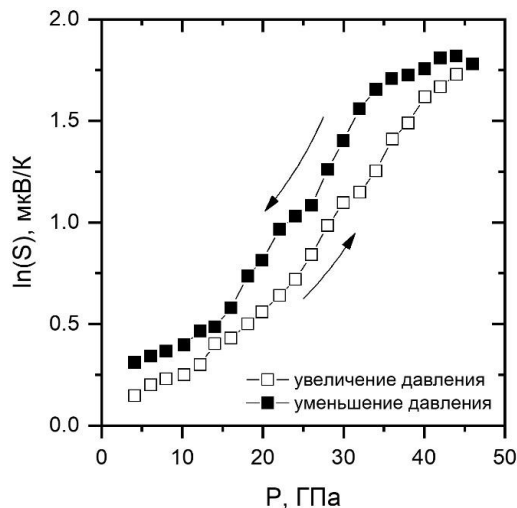


Рис. 3. Зависимости термоЭДС фуллерена  $C_{70}$  от давления на втором цикле прикладывания давления

Исходя из полученных результатов можно сделать следующие выводы. В диапазоне давлений до 18 ГПа происходит индуцированная давлением аморфизация кристаллов фуллерена  $C_{70}$ . Структура самих молекул  $C_{70}$  при этом сохраняется [8, 15, 16]. При дальнейшем увеличении давления в интервале 18–32 ГПа начинается процесс полимеризации молекул фуллерена. Ранее наблюдалась частично обратимая полимеризация фуллеренов  $C_{70}$  при давлениях ниже

32 ГПа [8]. Это объясняется тем, что по сравнению с фуллереном  $C_{60}$ , полимеризация которого необратима, молекулы  $C_{70}$  обладают меньшей сжимаемостью и гораздо менее подвержены полимеризации [3]. При достижении давления порядка 32 ГПа происходит разрушение структуры молекул  $C_{70}$  и необратимый переход в графитоподобное состояние. Изменение термоЭДС в точке фазового перехода показывает, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества, однако при структурных исследованиях было показано, что особенности свойства фуллерену  $C_{70}$  могут проследиваться и при более высоких давлениях [15, 16].

Зависимости коэффициента Зеебека, полученные на втором цикле прикладывания давления также свидетельствуют о необратимых изменениях в структуре образца. Вероятно, в дальнейших циклах увеличения и уменьшения давления в объеме образца сохраняется некоторая часть фуллеренов  $C_{70}$ , однако их вклад достаточно мал. Таким образом, наши исследования подтверждают, что некоторая часть молекул фуллерена могла сохраниться после воздействия давлением порядка 46 ГПа [16]. Более детально этот вопрос позволит исследовать импедансная спектроскопия при высоких давлениях, которая будет проведена на следующем этапе наших исследований.

### Литература

1. Soldatov A.V., Roth G., Dzyabchenko A., Johnels D., Lebedkin S., Meingast C., Sundqvist B., Haluska M., Kuzmany H. Topochemical polymerization of  $C_{70}$  controlled by monomer crystal packing // *Science*. 2001. V. 293. P. 680–683.
2. Blank V.D., Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Mavrin B.N., Denisov V.N., Buga S.G., Chernozatonskii L.A. Structure and properties of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  phases produced under 15 GPa pressure and high temperature // *Physica B: Condensed Matter*. 2003. V. 339. № 1. P. 39–44.
3. Makarova T.L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes // *Semiconductors*. 2001. V. 35. P. 243–278.
4. Zhang S., Li Z., Luo K., He J., Gao Y., Soldatov A.V., Benavides V., Shi K., Zhang A.N.B., Hu W., Ma M., Liu Y., Wen B., Gao G., Liu B., Zhang Y., Shu Y., Yu D., Zhou X.-F., Zhao Z., Xu B., Su L., Yang G., Chernogorova O.P., Tian Y. Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material // *National Science Review*. 2022. V. 9. Iss. 1. Nwab140.
5. Zhang S., Wu Y., Luo K., Liu B., Shu Y., Zhang Y., Sun L., Gao Y., Ma M., Li Z., Li B., Ying P.,

Zhao Z., Hu W., Benavides V., Chernogorova O.P., Soldatov A.V., He J. Yu D., Xu B., Tian Y. Narrow-gap, semiconducting, superhard amorphous carbon with high toughness, derived from C<sub>60</sub> fullerene // Cell Reports Physical Science. 2021. V. 2. Iss. 9. 100575.

6. Lukina I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Ekimov E.A., Apostolova M.O., Prokopenko D.A., Soldatov A.V. and Benavides V. Effect of synthesis parameters on the structure and properties of carbon particles formed from amorphous fullerites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. 012050.

7. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Comparative study of the high-pressure conductivity of graphite and fullerene // Physics of the Solid State. 2002. V. 44. № 4. P. 644–646.

8. Milyavskiy V.V., Khishchenko K.V., Borodina T.I. Stepwise shock compression of C<sub>70</sub> fullerene // Carbon. 2011. V. 49. P. 2345–2351.

9. Лаптев А.И., Ермолаев А.А., Ножкина А.В. Распределение металлической фазы в алмазных поликристаллических композиционных материалах «карбонадо» // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. Т. 1. С. 42–46.

10. Yakovlev E.N., Vinogradov B.N., Stepanov G.N., Timofeev Yu.A. Dielectric-to-metal transitions and superconductivity of new metals // Rev. Phys. Chem. Japan. 1980. V. 50. P. 243–258.

11. Babushkin A.N. Electrical conductivity and thermal EMF of CsI at high pressures // High Press. Res. 1992. V. 6. P. 349–356.

12. Melnikova N.V., Tebenkov A.V., Sukhanova G.V., Babushkin A.N., Saipulaeva L.A., Zakhvalinskii V.S, Gabibov S.F., Alibekov A.G. and Mollaev A.Yu. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 494–498

13. Тебеньков А.В., Суханова Г.В., Бабушкин А.Н. Фазовые переходы в твердых растворах на базе CdAs<sub>2</sub> при давлениях до 50 ГПа // Известия Уфимского научного центра РАН. 2021. Т. 1. С. 102–105.

14. Способ измерения относительной теплопроводности при внешнем воздействии: пат. 2569933 Рос. Федерация. № 2014147751/28; заявл. 26.11.2014; опубл. 10.12.2015, Бюл. № 34. 4 с.

15. Liu D., Yao M., Wang L., Li Q., Cui W., Liu B., Liu R., Zou B., Cui T., Liu B., Liu J., Sundqvist B., Wagberg T. Pressure-induced phase transitions of C<sub>70</sub> nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 8918–8922.

16. Wasa S., Suito K., Kobayashi M., Onodera A. Pressure-induced irreversible amorphization of C<sub>70</sub> fullerene // Solid State Communications. 2000. V. 114. P. 209–213.

## References

1. Soldatov A.V., Roth G., Dzyabchenko A., Johnels D., Lebedkin S., Meingast C., Sundqvist B.,

Haluska M., Kuzmany H. Topochemical polymerization of C<sub>70</sub> controlled by monomer crystal packing // Science, 2001, vol. 293, pp. 680–683.

2. Blank V.D., Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Mavrin B.N., Denisov V.N., Buga S.G., Chernozatonskii L.A. Structure and properties of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> phases produced under 15 GPa pressure and high temperature // Physica B: Condensed Matter, 2003, vol. 339, no. 1, pp. 39–44.

3. Makarova T.L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes // Semiconductors, 2001, vol. 35, pp. 243–278.

4. Zhang S., Li Z., Luo K., He J., Gao Y., Soldatov A.V., Benavides V., Shi K., Zhang A.N.B., Hu W., Ma M., Liu Y., Wen B., Gao G., Liu B., Zhang Y., Shu Y., Yu D., Zhou X.-F., Zhao Z., Xu B., Su L., Yang G., Chernogorova O.P., Tian Y. Discovery of carbon-based strongest and hardest amorphous material // National Science Review, 2022, vol. 9, iss. 1, nwab140.

5. Zhang S., Wu Y., Luo K., Liu B., Shu Y., Zhang Y., Sun L., Gao Y., Ma M., Li Z., Li B., Ying P., Zhao Z., Hu W., Benavides V., Chernogorova O.P., Soldatov A.V., He J. Yu D., Xu B., Tian Y. Narrow-gap, semiconducting, superhard amorphous carbon with high toughness, derived from C<sub>60</sub> fullerene // Cell Reports Physical Science, 2021. vol. 2, iss. 9, 100575.

6. Lukina I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Ekimov E.A., Apostolova M.O., Prokopenko D.A., Soldatov A.V. and Benavides V. Effect of synthesis parameters on the structure and properties of carbon particles formed from amorphous fullerites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2020, vol. 848, 012050.

7. Tikhomirova G.V., Babushkin A.N. Comparative study of the high-pressure conductivity of graphite and fullerene // Physics of the Solid State, 2002, vol. 44, no. 4, pp. 644–646.

8. Milyavskiy V.V., Khishchenko K.V., Borodina T.I. Stepwise shock compression of C<sub>70</sub> fullerene // Carbon, 2011, vol. 49, pp. 2345–2351.

9. Laptev A.I., Ermolaev A.A., Nozhkina A.V. Metal phase distribution in diamond polycrystalline «carbonado» materials // Powder Metallurgy and Functional Coatings, 2013, vol. 1, pp. 42–46.

10. Yakovlev E.N., Vinogradov B.N., Stepanov G.N., Timofeev Yu.A. Dielectric-to-metal transitions and superconductivity of new metals // Rev. Phys. Chem. Japan, 1980, vol. 50, pp. 243–258.

11. Babushkin A.N. Electrical conductivity and thermal EMF of CsI at high pressures // High Press. Res., 1992, vol. 6, pp. 349–356.

12. Melnikova N.V., Tebenkov A.V., Sukhanova G.V., Babushkin A.N., Saipulaeva L.A., Zakhvalinskii V.S, Gabibov S.F., Alibekov A.G. and Mollaev A.Yu. // Phys. Solid State, 2018, vol. 60, pp. 494–498

13. Tebenkov A.V., Sukhanova G.V., Babushkin A.N. Phase transitions in solid solutions based on CdAs<sub>2</sub> at pressures up to 50 GPa // Proceedings

of the RAS Ufa scientific centre, 2021, vol. 1, pp. 102-105.

14. Method for measuring relative thermal conductivity under external influence: RF Pat. 2569933 Rus. Federation. № 2014147751/28; application filed on 26.11.2014; publ. 10.12.2015, Bul. no. 34.

15. Liu D., Yao M., Wang L., Li Q., Cui W., Liu B., Liu R., Zou B., Cui T., Liu B., Liu J.,

Sundqvist B., Wagberg T. Pressure-induced phase transitions of  $C_{70}$  nanotubes // J. Phys. Chem. C., 2011, vol. 115, pp. 8918-8922.

16. Wasa S., Suito K., Kobayashi M., Onodera A. Pressure-induced irreversible amorphization of  $C_{70}$  fullerene // Solid State Communications, 2000, vol. 114, pp. 209-213.



## EFFECT OF HIGH PRESSURE ON THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $C_{70}$ FULLERENE

© D.N. Sokolovsky<sup>1,2</sup>, Ya.Yu. Volkova<sup>2</sup>, V.Kh. Osadchenko<sup>2</sup>, A.N. Babushkin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ural State Medical University,  
3, ulitsa Repina, 620028, Yekaterinburg, Russian Federation

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,  
48, ulitsa Kuybysheva, 620026, Ekaterinburg, Russian Federation

Research has been performed into baric dependences of thermo-EMF and thermal conductivity derivative of  $C_{70}$  crystalline fullerene at pressures up to 46 GPa and room temperature. Pressure were created in a chamber with conducting diamond anvils. Structural transformations were recorded by changes in thermo-EMF and thermal conductivity.

The pressure ranges in which there is a significant change in the thermoelectric properties of fullerene  $C_{70}$  are determined. The nature of the baric dependences of thermo-EMF and thermal conductivity derivative indicates irreversible structural transformations at pressures of the order of 32 GPa, due to the destruction of the structure of fullerene molecules. At pressures above 32 GPa, the thermo-EMF values become close to zero. This may be due to the formation of graphite-like carbon.

Keywords: high pressures, nanomaterials, phase transitions, thermal conductivity, thermo-EMF.