

РОСТ ИЗ БЕНЗОЛЬНОГО РАСТВОРА И РЕНТГЕНОВСКАЯ СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОНОКРИСТАЛЛОВ C₆₀

В.В.Ратников, А.В.Тальзин, П.П.Сырников, Л.М.Сорокин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Поступило в Редакцию 14 июля 1994 г.

В настоящее время интенсивно развиваются два направления получения монокристаллов C₆₀. Первое — температурная сублимация порошка фуллерена в замкнутом объеме в условиях высокого вакуума или токе инертного газа — дает качественные монокристаллы C₆₀ размером несколько миллиметров [1]. Второе направление связано с выращиванием монокристаллов из растворов C₆₀ в органических растворителях. Так, в [2] сообщается о росте совершенных монокристаллов C₆₀ с кубической гранцентрированной решеткой из кипящего бензола.

В данной работе мы сообщаем о росте монокристаллов C₆₀ из бензольного раствора в условиях более «мягкого» испарения растворителя, чем в [2].

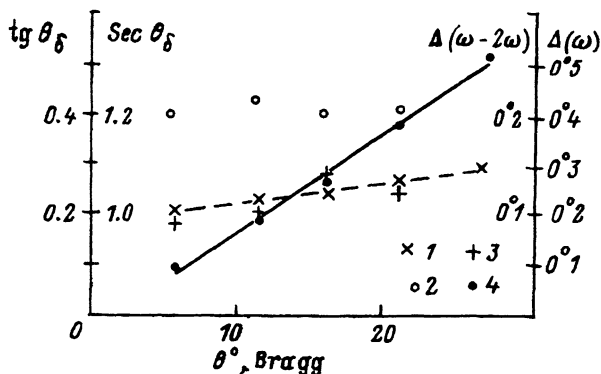
При испарении насыщенного раствора C₆₀ в бензоле из открытого сосуда кристаллизация фуллерена происходит на стенках емкости на уровне раствора в виде монокристаллов, распределяющихся по всей поверхности емкости по мере испарения растворителя. Если испарение производится через капилляр (2–3 ml/month), это приводит к увеличению размеров микрокристаллов, кристаллизующихся также на боковых стенках емкости с раствором, до 0.1–0.3 mm.

Предложенная методика позволила существенно увеличить размер получаемых кристаллов. Испарение насыщенного раствора производилось не в атмосферу, а в замкнутый объем, задаваемый внешним сосудом. В результате рост кристаллов C₆₀ происходит на дне емкости с раствором, а скорость испарения при постоянной температуре раствора задается формой, размером и температурой внешнего сосуда.

Порошок C₆₀/C₇₀ в соотношении 85:15 был экстрагирован из фуллеренсодержащей сажи, полученной по стандартной методике в электрической дуге [3]. Далее он промывался гексаном и растворялся в бензоле. Испарение производилось в течение 2–3 недель. Обычно объем насыщенного раствора составлял 50 ml, температура раствора была 30° С. Полученные кристаллы имели вид шестиугольных плоских пластинок с гладкой поверхностью (111) и размером до 3×4×0.2 mm.

В пределах точности измерения (3 %) рамановская спектроскопия показала отсутствие линий C₇₀ в этих кристаллах. Это связано с тем, что раствор достигает насыщения по компоненте C₆₀ значительно раньше, чем по C₇₀. Поэтому на начальных этапах происходит кристаллизация C₆₀ в виде отдельной фазы.

Измерение рентгеновской дифракции производилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с использованием CuK_α-излучения. Размеры пучка 0.1×0.1 mm.



Зависимость $\Delta(\omega-2\omega)$ (1) и $\Delta(\omega)$ (2) от угла дифракции θ . Приводятся также значения $\text{tg } \theta_\delta$ (3) и $\text{sec } \theta_\delta$ (4) для измеренных отражений.

Сканирование в режиме $\omega-2\omega$ показало присутствие на дифрактограмме только рефлексов типа (hhh) — от (111) до (555) , что подтвердило высокое качество кристаллов. Оценка параметра решетки с использованием отражения (444) дала значение $a = 14.11 \pm 0.03 \text{ \AA}$, близкое значениям для C_{60} , приведенным в [1,2].

На рисунке приводятся значения полуширин радиального $\Delta(\omega-2\omega)$ (вдоль вектора обратной решетки H) и ω - $\Delta(\omega)$ (в направлении перпендикулярном H) режимов сканирования кристалла. Видно, что $\Delta(\omega-2\omega) \sim \text{sec } \theta_\delta$ (θ_δ — угол Брэгга) для $hkl = 111-444$. Это указывает на то, что уширение рентгеновских рефлексов в направлении H определяется в основном конечной величиной областей когерентного рассеяния (блоков мозаики) в направлении нормали к поверхности. Расчет по формуле Шеррера [4] дает размер этих областей $\sim 900 \text{ \AA}$. В оптический микроскоп также видна слоистая структура кристалла (слои с поверхностью, параллельной грани кристалла (111)). Отметим также, что на уширение рефлексов (hhh) не влияют характерные для этих кристаллов дефекты упаковки, так как плоскость их залегания параллельна поверхности кристалла, а дифракция измеряется для симметричного случая Брэгга.

Из рисунка видно, что полуширина рефлексов $\Delta(\omega)$ в направлении перпендикулярном H не зависит от угла дифракции и равна 0.4° , характеризую разупорядочение областей когерентного рассеяния (блоков мозаики). Это значение близко к приводимому в [2].

Таким образом, благодаря разработанной методике оказалось возможным выращивание монокристаллов C_{60} удовлетворительного качества непосредственно из бензольного раствора смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} без предварительного их разделения.

Авторы выражают благодарность В.Ю. Давыдову за измерение рамановских спектров, Г.А. Дюжеву за предоставленную фуллереносодержащую сажу и В.В. Леманову за полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры».

- [1] Meng R.L., Ramirez D., Jiang X. et al. // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. N 26. P. 3402-3403.
 [2] Yosida Y., Arai T., Suematsu H. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. N 9. P. 1043-1044.
 [3] Kratschmer K., Lamb L.D. et al. // Nature. 1990. V. 347. P. 354-356.
 [4] Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 604 с.

УДК 536.42

© Физика твердого тела, том 37, № 2, 1995
 Solid State Physics, vol. 37, N 2, 1995

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Ag_xTiSe_2

А.Н.Титов, С.Г.Титова

Уральский государственный университет, Екатеринбург
 Поступило в Редакцию 15 июля 1994 г.

Лиселенид титана $TiSe_2$ является структурным аналогом изучавшегося ранее TiS_2 [1], отличаясь от последнего большей шириной ван-дер-ваальсовой щели: 3.004 \AA против 2.847 \AA для TiS_2 [2]. Литературных данных о растворимости серебра в $TiSe_2$ нам найти не удалось.

Исследование фазовой диаграммы Ag_xTiSe_2 проводилось методами кулонометрического титрования и рентгеноструктурного анализа. Экспериментальные методики подробно описаны в [1]. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2. Наклонные участки кривой титрования при температуре 573 K (рис. 1) соответствуют однофазным областям с границами: фаза $Ag_{1/4}TiSe_2$ — $0.24 < x < 0.30$; фаза II — $0.382 < x < 0.433$; фаза I — $0.507 < x < 0.551$.

Порошковая рентгенограмма фазы $Ag_{1/4}TiSe_2$ индупируется в пространственной группе $R\bar{3}m1$ с параметрами $a = 6.95$ и $c = 6.19 \text{ \AA}$, что указывает на упорядочение атомов серебра в сверхструктуре $2a_0 \times 2a_0 \times c_0$, где $a_0 = 3.54$ и $c_0 = 6.008$ — параметры $TiSe_2$ [2]. Анализ интегральных интенсивностей рентгеновских линий показал, что атомы Ag занимают октаэдрические пустоты ван-дер-ваальсовой щели.

Зависимость ЭДС электрохимической ячейки E от содержания серебра x для $Ag_{1/4}TiSe_2$ имеет антисимметричную форму с перегибом. Согласно Вагнеру [3], для материала, имеющего область гомогенности как с избытком, так и с недостатком титруемого компонента, справедливо соотношение

$$x_I - x_V = 2x_I^0 \text{Sh}(EF/RT), \quad (1)$$

где x_I и x_V — мольные доли междоузельных атомов и вакансий соответственно, x_I^0 — то же в точке с $x_I = x_V$, F — постоянная Фарадея; E — ЭДС ячейки $Ag/AgI/Ag_xTiSe_2/Pt$, R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение приводит к антисимметричной зависимости с перегибом при $x_I = x_V$. Подобный вид кривой может быть связан с особенностями поведения как электронной, так и ионной системы. Предварительные исследования электронных свойств (эффект Холла, эффект Зеебека, электропроводность) показали монотонную зависимость свойств от содержания серебра в $Ag_{1/4}TiSe_2$, в том числе вблизи