

## Влияние примесных молекул кислорода на структурные и термодинамические свойства фуллерита C<sub>60</sub>

К.А. Яготинцев, Ю.Е. Стеценко, Н.Н. Гальцов, И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: yagotintsev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 11 августа 2009 г., после переработки 1 октября 2009 г.

Проведена интеркаляция фуллерита C<sub>60</sub> молекулами кислорода двумя методами — в обычных условиях насыщения при комнатной температуре и давлении газа 1 атм, а также при повышенных температуре (373 К) и давлении (10 атм). Определены временные зависимости параметра решетки фуллерита при интеркаляции, что позволило оценить энергию активации и коэффициенты диффузии молекул кислорода в фуллерите C<sub>60</sub>. Показано, что повышение температуры и давления газа увеличивает, почти в 5 раз, коэффициент диффузии: от  $D \approx (1,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с при атмосферном давлении и комнатной температуре до  $D \approx (7,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с в случае давления  $P = 10$  атм и температуры  $T = 373$  К. На основании проведенного анализа полученных результатов совместно с литературными данными о влиянии атомарных и молекулярных примесей на свойства C<sub>60</sub> определены концентрация кислорода в октаэдрических пустотах и температуры фазовых переходов в растворах. Исследовано влияние примеси кислорода на характеристики ориентационного фазового перехода и температурную зависимость решеточного параметра.

Проведено інтеркаляцію фуллерита C<sub>60</sub> молекулами кисню двома методами — у звичайних умовах насичення при кімнатній температурі та тиску газу 1 атм, а також при підвищених температурі (373 К) та тиску (10 атм). Визначено часові залежності параметра ґратки фулерита при інтеркаляції, що дозволило оцінити енергію активації та коефіцієнти дифузії молекул кисню у фулериті C<sub>60</sub>. Показано, що підвищення температури та тиску газу збільшує, майже у 5 разів, коефіцієнт дифузії: від  $D \approx (1,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с при атмосферному тиску та кімнатній температурі до  $D \approx (7,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с у випадку тиску  $P = 10$  атм і температури  $T = 373$  К. На підставі проведенного аналізу результатів, які отримано, разом з літературними даними про вплив атомарних і молекулярних домішок на властивості C<sub>60</sub> визначено концентрацію кисню в октаедричних порожнинах і температури фазових переходів у розчинах. Досліджено вплив домішки кисню на характеристики орієнтаційного фазового переходу та температурну залежність параметру ґратки.

PACS: 61.05.cp Рентгеновская дифракция;  
**66.30.-h** Диффузия в твердых телах;  
68.43.Mn Кинетика адсорбции;  
71.20.Tx Фуллерены и смежные материалы; интеркалированные соединения;  
**64.70.-p** Конкретные фазовые переходы.

Ключевые слова: фуллерит C<sub>60</sub>, рентгеновский порошковый дифракционный метод, фазовый переход, интеркаляция C<sub>60</sub>, коэффициент диффузии, структура, термодинамические свойства.

### Введение

Вскоре после получения фуллеритов было замечено [1–3], что кристаллы фуллерита абсорбируют из окружающей среды атомарные и молекулярные примеси, которые в ГЦК решетке C<sub>60</sub> заполняют октаэдрические и тетраэдрические пустоты радиусом 2,08 и 1,13 Å соответственно. Примеси могут оказывать заметное влия-

ние на свойства матрицы и быть основной причиной значительного расхождения физических характеристик фуллерита, полученных в разных работах. Наблюдаемые несоответствия в литературных данных определяются, в основном, различием предыстории получения и условий хранения исследованных образцов. Информация об абсорбции примесей и изменении свойств фуллерита под их воздействием важна для выработки

оптимальных условий транспортировки, эксплуатации и получения изделий с заданными свойствами из фуллерита или содержащих фуллерит. К настоящему времени выполнено довольно большое количество работ, посвященных исследованию твердых растворов фуллерита с простыми молекулярными веществами [1–47]. Из этого далеко не полного списка большая часть работ посвящена изучению физических свойств твердых растворов  $C_{60}-O_2$  [1–24], полученных при различных условиях приготовления. Проведенные исследования выявили заметное влияние молекул кислорода на температуры фазовых переходов [5,7,9,13,19], электрические свойства [2,11–13,22–23], оптические и ЯМР спектры [1,4,8,11,13], диффузию [10], фотопроводимость и фотолуминесценцию [23,25], стекловое состояние [16–18], вращательную динамику и ориентационное упорядочение [5,6,9,14,15]. В то же время, практически отсутствуют подробные исследования диффузионных процессов и динамики насыщения фуллерита молекулами кислорода. Имеются только отрывочные сведения о том, что при экспозиции порошка фуллерита в темноте при комнатной температуре и атмосферном давлении происходит избирательное поглощение им компонентов воздуха. В этом случае октаэдрические пустоты решетки фуллерита заполняются в основном кислородом. При одинаковых условиях интеркаляции (температура, давление и время) молекулы кислорода занимают в несколько раз больше межмолекулярных октаэдрических пустот фуллерита в сравнении с молекулами азота [1–3,18,25].

В настоящей работе методом рентгеновской порошковой дифрактометрии проведены исследования влияния кислорода на структурные характеристики (параметры и объем элементарной ячейки, интенсивности и полуширины рентгеновских дифракционных отражений), термодинамические свойства (характеристики ориентационного фазового перехода, тепловое расширение и др.) фуллерита  $C_{60}$  при интеркаляции газом  $O_2$  в обычных условиях (комнатная температура и атмосферное давление) и при повышенных температуре и давлении. В результате анализа полученных зависимостей параметра решетки от времени интеркаляции были также определены коэффициенты диффузии и характерные времена интеркаляции молекулами кислорода поликристаллического фуллерита  $C_{60}$ .

### Методика эксперимента

В первой серии экспериментов интеркалирование фуллерита  $C_{60}$  молекулами кислорода было проведено при комнатной температуре и давлении 1 атм. При этом использовали методику, применявшуюся нами ранее в работах [35,39] для насыщения фуллерита  $C_{60}$  водородом и гелием. Процесс диффузии кислорода изучали с помощью порошковой рентгеновской дифракции. В

экспериментах использовали порошок  $C_{60}$  чистоты не менее 99,95%. Чтобы вывести остаточные атмосферные газы из образцов, их предварительно двое суток выдерживали в динамическом вакууме  $10^{-3}$  мм рт.ст. при температуре 573 К. После чего были получены рентгенограммы и определен параметр решетки высокотемпературной фазы  $C_{60}$ , который оказался равным ранее полученному для чистого фуллерита [46]. Это позволило сделать заключение о практически полной дегазации образцов. Затем образцы быстро, в течение 15–20 мин, устанавливали в камеру гелиевого криостата, камеру вакуумировали и проводили начальную съемку, после чего камеру заполняли газообразным  $O_2$  при комнатной температуре и давлении 1 атм. В этой среде фуллерит  $C_{60}$  выдерживали непрерывно на протяжении нескольких месяцев. Через определенные промежутки времени выдержки образца в среде газообразного кислорода, выполняли съемки рентгеновских дифрактограмм. Последнее позволило получить сведения об изменении структурных характеристик (параметр решетки, интенсивности рассеяния рентгеновских лучей, ширины рентгеновских линий) непосредственно в процессе интеркалирования  $C_{60}$  кислородом. Для предельно насыщенных образцов (постоянство во времени изучаемых параметров) проведено исследование температурной зависимости параметра решетки. Во второй серии экспериментов была использована вышеописанная методика интеркалирования, однако насыщение  $C_{60}$  кислородом происходило при температуре  $T = 373$  К и под давлением газа  $P = 10$  атм.

### Результаты и их обсуждение

Насыщение поликристаллического фуллерита  $C_{60}$  молекулами  $O_2$  в обычных условиях ( $T = 293$  К,  $P = 1$  атм) проводили в течение длительного времени — до 3000 ч. На рис. 1 показаны результаты изменения па-

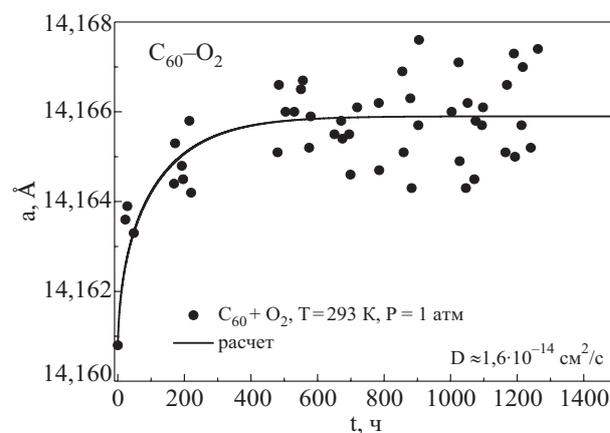


Рис. 1. Параметр решетки фуллерита  $C_{60}$  как функция времени насыщения кислородом при комнатной температуре  $T = 293$  К и давлении  $P = 1$  атм.

раметра решетки фуллерита  $C_{60}$  в зависимости от времени насыщения кислородом в указанных выше условиях. Видно, что наиболее быстро параметр решетки меняется в первые часы интеркаляции и стремится к насыщению при временах выдержки более 700 ч, а при  $t > 1200$  ч его увеличение сравнимо или даже меньше погрешности определения. Общее среднее изменение параметра решетки до момента насыщения составляет около  $0,006 \text{ \AA}$  или  $0,04\%$ . Интересно отметить, что насыщение фуллерита  $C_{60}$  водородом в таких же условиях приводит к сравнимому увеличению параметра решетки [35]. В то же время в системе  $C_{60}$ –He интеркаляция вызывает более сильное изменение параметра решетки [39], и процесс протекает в две стадии. Последнее, как показано, связано с последовательным заполнением межмолекулярных пустот обоих типов — октаэдрических и тетраэдрических.

Для изучения влияния кислорода на структурные свойства и процессы ориентационного упорядочения в случае максимально насыщенных в обычных условиях образцов  $C_{60}$  были проведены измерения температурной зависимости параметров решетки в интервале температур от 10 до 293 К. Результаты исследований температурной зависимости  $a(T)$  твердых растворов  $C_{60}$ – $O_2$ , а также литературные данные для чистого фуллерита [24,46] представлены на рис. 2. Видно, что интеркаляция кислородом в обычных условиях незначительно повлияла на величину температуры ориентационного фазового перехода ГЦК–ПК. Фазовый переход в образцах с кислородом слегка сдвинут в область низких температур, примерно на 8 К, он менее выражен, а скачок параметра решетки ( $\Delta a/a = 0,21\%$ ) на переходе заметно меньше по сравнению с наблюдаемым в чистом  $C_{60}$  ( $\Delta a/a = 0,33\%$ ) [46]. В низкотемпера-

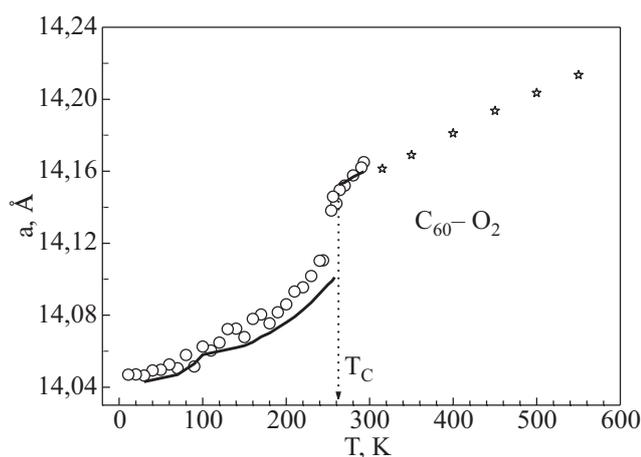


Рис. 2. Температурные зависимости параметров решетки чистого фуллерита [46] (—) и фуллерита, насыщенного в обычных условиях молекулами кислорода (○). Данные исследований высокотемпературной фазы чистого фуллерита [24] (☆).

турной фазе при подходе к фазовому переходу в образцах с кислородом наблюдается более интенсивное по сравнению с чистым  $C_{60}$  увеличение параметра решетки. В то же время, примесь молекул кислорода практически не повлияла на разность параметров решетки в интервале температур 10–293 К.

В чистом фуллерите и в образцах с примесью кислорода величина изменения параметра решетки в исследованном интервале температур с учетом погрешности примерно одинакова и составляет  $\Delta a_{10-293}/a = (0,85 \pm 0,02)\%$ . Влияние кислорода на стекольный переход выразилось в сглаживании особенности  $a(T)$ , наблюдающейся в чистом фуллерите в районе 100 К. Вследствие этого было затруднительно идентифицировать влияние примеси молекул  $O_2$  на область ориентационного стекла. Можно только отметить, что получены несколько более высокие по сравнению с чистым  $C_{60}$  величины параметров решетки, как в стекле, так и в остальной области температур. При определении параметров решетки в режимах нагрева и охлаждения образцов их расхождение не превосходило суммарной погрешности определения. Таким образом, описанные выше результаты свидетельствуют, в основном, о том, что даже большие по времени выдержки поликристаллического фуллерита  $C_{60}$  в газовой среде кислорода при комнатной температуре и давлении 1 атм не оказывают существенного влияния на его структурные характеристики и фазовые переходы.

В данных условиях интеркалирования степень заполнения кислородом межмолекулярных пустот ГЦК решетки  $C_{60}$  должна быть относительно не высока. Количественную оценку заполнения октаэдрических пустот молекулами  $O_2$  можно получить из анализа данных по изменению параметра решетки и интенсивности рентгеновских отражений в процессе интеркаляции. Полученное нами предельное значение параметра решетки фуллерита при выходе процесса интеркаляции на насыщение позволяет, как показано в работе [26], провести такую оценку. При этом используется предположение о линейности изменения параметра решетки с изменением концентрации примеси внедрения. Необходимо также располагать независимыми данными о величинах параметра  $a$  и соответствующей ему концентрации примеси  $x$  в октаэдрических пустотах. Ранее в работах [14,15] было установлено, что при занятости около 80% октаэдрических пустот кислородом параметр решетки  $C_{60}$  возрастает на  $0,022 \text{ \AA}$ . Это позволило исходя из полученного нами параметра решетки раствора  $C_{60}$ – $O_2$   $a = 14,167 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , данных [14,15] и значения параметра чистого фуллерита  $14,161 \text{ \AA}$  [41] построить для раствора  $C_{60}$ – $O_2$  линейную зависимость  $a(x)$ . В результате использования этой зависимости была определена величина занятости октаэдрических пустот фуллерита кислородом при обычных условиях интеркаляции, которая оказалась равной  $(20 \pm 8)\%$ . Полу-

ченное значение насыщения значительно отличается от приведенного в работе [18]. В работе [18] так же, как и в настоящем исследовании, насыщение фуллерита  $C_{60}$  кислородом осуществлялось при обычных условиях ( $T = 293 \text{ К}$ ,  $P = 1 \text{ атм}$ ). По оценке авторов за сравнимые с нашими времена насыщения произошло полное заполнение октаэдрических пустот. Столь разительное расхождение нам представляется связано с тем, что авторы [18] весь полученный при дегазации образцов кислород посчитали вышедшим из октаэдрических пустот. Однако, согласно данным [21,24], в порошковых образцах фуллерита заметная часть молекул кислорода находится в порах, по границам зерен и др. дефектам решетки. Вследствие этого выделяемое при дегазации количество примеси кислорода заметно больше, вышедшего из октаэдрических пустот. Произвести разделение вкладов от разных источников абсорбции в общее количество выделяемого при дегазации кислорода весьма затруднительно. В этой связи можно отметить, что степень заполнения интеркалянтом, в данном случае кислородом, межмолекулярных пустот наиболее надежно может быть определена только в структурных исследованиях. Изменение объема кристаллической решетки, интенсивности дифракционных отражений и других структурных характеристик при насыщении образцов примесями непосредственно связано с заполнением примесью межмолекулярных пустот фуллерита.

Как видно на рис. 3, среди двухатомных молекулярных примесей кислород, заполняя октаэдрические пустоты, оказывает более слабое влияние на решетку фуллерита, чем, например, молекулы азота. Для примесей монооксида углерода  $CO$  и кислорода наблюда-

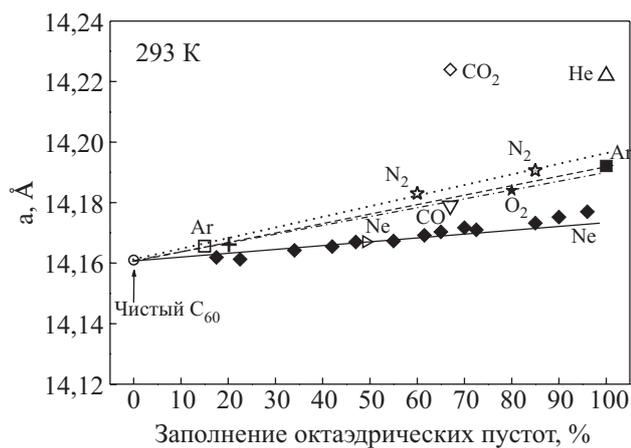


Рис. 3. Значения параметров решетки фуллерита  $C_{60}$  при различных степенях заполнения октаэдрических пустот простыми молекулярными веществами: неон [41,42] ( $\blacklozenge$  и  $\blacktriangleright$ ); аргон [39,43] ( $\square$ ), ( $\blacksquare$ ); азот [15,18,26] ( $\star$ ); кислород — настоящая работа (+), [14] ( $\star$ );  $CO_2$  [30] ( $\diamond$ );  $CO$  [27–29] ( $\nabla$ ); гелий [39] ( $\Delta$ ).

ются близкие величины деформации решетки  $C_{60}$ . Относительно атомарных примесей инертных газов влияние кислорода сравнимо с аргонем, но заметно меньше гелия и выше неона.

Как показали наши исследования, заполнение октаэдрических пустот молекулами кислорода приводит к заметному уменьшению интенсивности дифракционных отражений. На рис. 4 приведены экспериментальные результаты для одной из линий. Видно, что изменение интенсивности со временем насыщения качественно коррелирует с зависимостью параметра решетки от времени (рис. 1). С увеличением объема решетки в период интеркаляции уменьшается интегральная интенсивность дифракционных отражений. При этом зависимости  $a(t)$  и  $I(t)$  выходят на насыщение, примерно, при одних и тех же временах интеркаляции. Из рассмотрения полученных данных следует, что растворение предельного количества молекул кислорода (по приведенной выше оценке около 20%) понижает интенсивности дифракционных линий, примерно, на  $(15 \pm 6)\%$ .

Интеркалирование фуллерита молекулами кислорода при высоких температурах (373 К) и давлении (10 атм) происходит заметно быстрее, чем в обычных условиях. По мере насыщения образцов кислородом наблюдается смещение рентгеновских отражений к малым углам, свидетельствующее о росте параметра решетки, и значительное понижение интенсивности рентгеновских отражений (рис. 5). В отличие от интеркалирования в обычных условиях, в данном случае процесс заполнения пустот кислородом протекает быстрее, и зависимость  $a(t)$  выходит на насыщение уже в районе 100 ч (рис. 6). При этом, общее изменение параметра решетки значительно больше (в 5–6 раз), чем при выдержках фуллерита при комнатной температуре и  $P = 1 \text{ атм}$  в среде кислорода в течение 1000 ч.

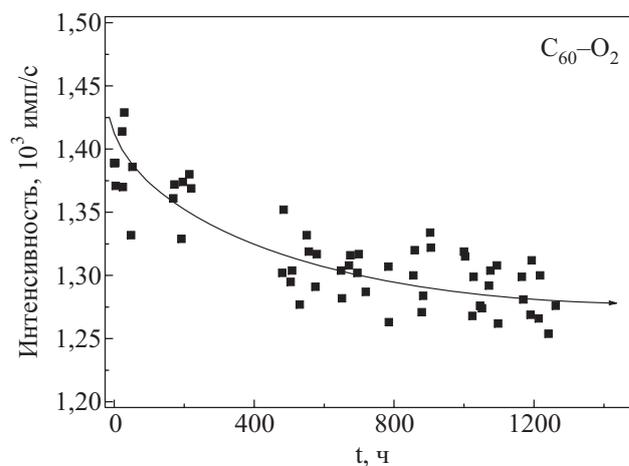


Рис. 4. Изменение интенсивности отражения (220) фуллерита  $C_{60}$  ( $\blacksquare$ ) в период насыщения его молекулами кислорода при давлении 1 атм и температуре 293 К.

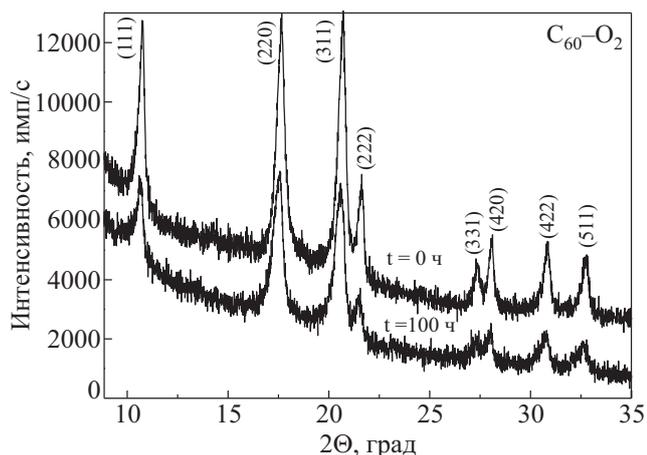


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы фуллерита в различные моменты интеркаляции кислородом. Верхняя дифрактограмма — исходное состояние (чистый фуллерит), нижняя — после 100 ч выдержки образцов в газовой среде кислорода при  $T = 373$  К и  $P = 10$  атм.

При умеренно повышенных температуре и давлении увеличение параметра в пределе насыщения (около 100 ч, рис. 6) достигает величины  $\Delta a = 0,033 \pm 0,003$  Å, что, согласно полученной зависимости (рис. 3), соответствует 100% занятости кислородом октаэдрических позиций. Согласно данным [3], при повышенном давлении более 50% занятости пустот достигается уже за первые 200 мин в поликристаллических образцах и за 1000 мин в монокристаллах C<sub>60</sub>.

Полученные в настоящей работе результаты и построенная нами ранее зависимость температуры фазового перехода ГЦК–ПК в C<sub>60</sub> от размеров элементарной ячейки (рис. 7) [26] позволили оценить величину температуры ориентационного фазового перехода  $T_c$  для исследованных двух растворов C<sub>60</sub>–O<sub>2</sub>. Приведен-

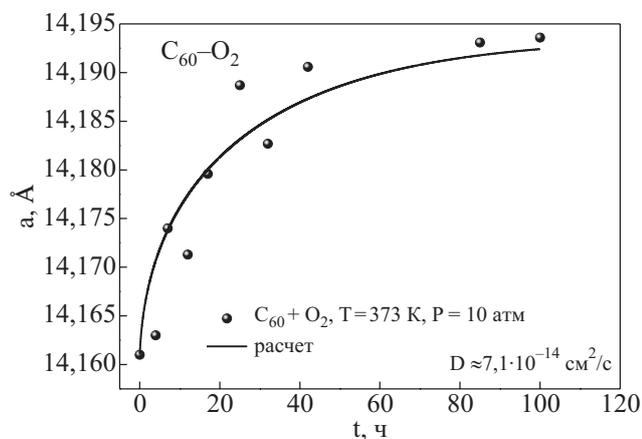


Рис. 6. Изменение параметра решетки фуллерита C<sub>60</sub> при интеркаляции под  $P = 10$  атм и  $T = 373$  К.

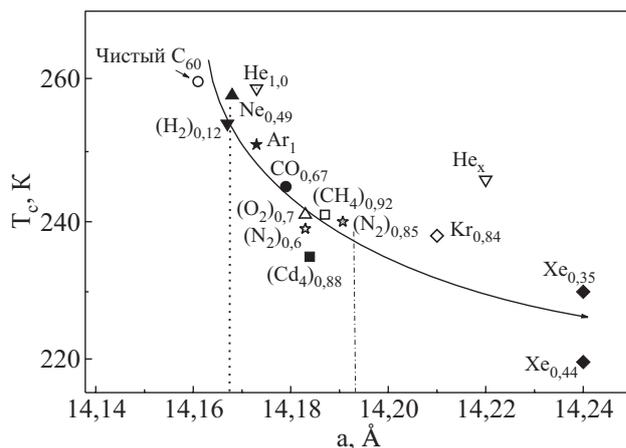


Рис. 7. Изменение температуры ориентационного фазового перехода  $T_c$  при увеличении параметра решетки фуллерита C<sub>60</sub> вследствие интеркалирования его атомами и молекулами простых веществ: чистый C<sub>60</sub> [46] (○); неон [41,42] (▲); гелий [38,39] (▽, ▽); аргон [43] (★); окись углерода CO [27–29] (●); кислород [14,17] (△); азот [15,26] (☆); метан, дейтерометан [36] (□, ■); криптон [44] (◇); ксенон [44,45] (◆); водород [34,35] (▼).

ные на рис. 7 точечная и штрих-пунктирные вертикальные линии соответствуют значениям параметров решетки  $a = 14,167$  Å и  $a = 14,193$  Å фуллерита, полученных при двух использованных в работе методах интеркаляции. Из пересечения этих вертикальных линий с кривой  $T_c(a)$  видно (рис. 7), что насыщение кислородом C<sub>60</sub> в обычных условиях приводит к понижению температуры фазового перехода на 6–8 К. В то же время, во втором случае, когда кислород занимает все октаэдрические позиции,  $T_c$  понижается более чем на 20 К. Эти выводы подтверждаются результатами прямого исследования температурной зависимости параметров решетки растворов C<sub>60</sub>–O<sub>2</sub> (см. рис. 2) и литературными данными [14,17]. При втором методе интеркаляции наблюдается более существенное, чем при первом, понижение интенсивности дифракционных отражений с выходом на насыщение в районе 100 ч выдержки (рис. 8).

Полученные данные об изменении структурных характеристик, в частности параметра решетки фуллерита (рис. 1 и 6) в период интеркаляции, позволили сделать оценку характеристик диффузии молекул кислорода в C<sub>60</sub>. Для расчета коэффициентов диффузии использовали методику, описанную в [35,40], суть которой состоит в численном решении диффузионного уравнения:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n, \quad (1)$$

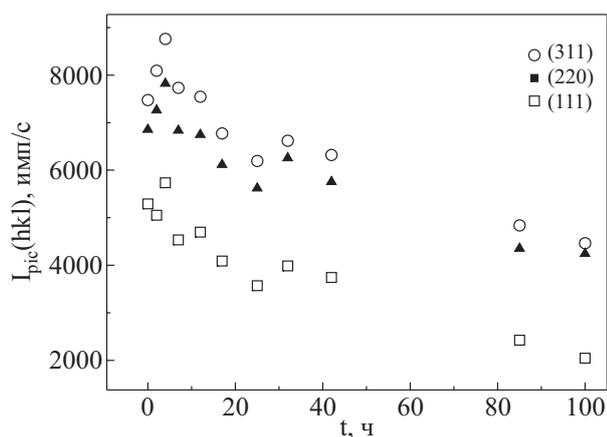


Рис. 8. Изменение интенсивности рентгеновских отражений во время интеркаляции фуллерита  $C_{60}$  кислородом при  $P = 10$  атм и  $T = 373$  К.

где  $n$  — концентрация примеси,  $D$  — коэффициент диффузии примеси,  $t$  — время диффузии.

Для этого предполагалось, что типичный кристаллит  $C_{60}$  представляет собой сферу радиуса  $R$ . Начальные и граничные условия были выбраны следующие: на момент начала диффузии концентрация примеси в кристаллите равна нулю, а ее концентрация вне кристаллита постоянна и не меняется. Для сопоставления расчетных и экспериментальных данных также считалось, что параметр решетки  $a$  является линейной функцией среднего заполнения пустот примесью  $x$ . Поскольку заполнение на начальном этапе неоднородно, линейная функция  $a(x)$  предполагалась непрерывной, в таком случае наблюдаемый параметр решетки  $\bar{a}(t)$  можно записать как

$$\bar{a}(t) = \int dr n(r,t) a(n(r,t)), \quad (2)$$

здесь интегрирование идет по объему кристаллита,  $n(r,t)$  — локальное заполнение в точке  $r$  за время  $t$ , рассчитанное из уравнения (1). На рис. 1 представлены зависимости расчетного  $\bar{a}(t)$  (сплошная линия) и экспериментальных данных (кружки) для случаев насыщения фуллерита кислородом при комнатной температуре  $T = 293$  К и давлении  $P = 1$  атм. На рис. 6 приведена расчетная и экспериментальная зависимости  $a(t)$  для случая насыщения  $C_{60}$  кислородом при давлении  $P = 10$  атм и температуре  $T = 373$  К. Наилучшее согласие между расчетными значениями и экспериментальными данными было получено при следующих параметрах для первого случая —  $t_{\text{sat}} = 1460$  ч, и  $t_{\text{sat}} = 329$  ч для второго случая. Поскольку характеристическое время насыщения  $t_{\text{sat}} = R^2/D$ , где  $R$  — размер кристаллита, а  $D$  — коэффициент диффузии, то измерив средний размер кристаллитов  $R$ , можно вычислить коэффициент диффузии  $D$ . Поскольку исходный по-

рошок  $C_{60}$ , а также методика приготовления образцов были те же, что и в работе [40], мы считаем, что средний размер кристаллитов в исследуемых образцах и измеренный нами ранее в работе [40] одинаков —  $(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$  см. Это позволило оценить коэффициент диффузии кислорода для случая насыщения при комнатной температуре и атмосферном давлении как  $D_1 \approx (1,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с, в случае же давления  $P = 10$  атм и температуры  $T = 373$  К коэффициент диффузии оценен как  $D_2 \approx (7,1 \pm 1,9) \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с.

Зная коэффициенты диффузии для двух различных температур насыщения, представляется возможным оценить энергию активации диффузии  $E_a$  молекул  $O_2$  в фуллерите  $C_{60}$ . Согласно соотношению Аррениуса, коэффициент диффузии  $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$ , если предположить, что все величины, входящие в него, кроме температуры насыщения, остаются постоянными как в первом, так и втором случае, то

$$\ln D_1 / D_2 \approx 1,5 = E_a \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}, \quad (3)$$

откуда  $E_a = 2116$  К. Полученное значение почти на порядок меньше литературных данных по энергии сублимации фуллерита  $C_{60}$  [48,49].

### Выводы

1. Проведены рентгеновские исследования полученных двумя методами твердых растворов внедрения  $C_{60}-O_2$ . Впервые получены зависимости структурных характеристик — параметров решетки, интенсивности и полуширины дифракционных линий — от времени насыщения  $C_{60}$  кислородом.

2. Установлено, что при обычном режиме интеркаляции ( $T = 293$  К и  $P = 1$  атм) в течение характеристического времени  $\tau = 1460$  ч происходит заполнение  $(20 \pm 8)\%$  межмолекулярных октаэдрических пустот в кристаллитах  $C_{60}$ . При этом наблюдается незначительное увеличение размеров ячейки ( $\Delta a = 0,006$  Å) и понижение на 6–8 К температуры  $T_c$  ориентационного фазового перехода.

3. Исследована температурная зависимость параметра кристаллической решетки интеркалированного в обычных условиях кислородом фуллерита. Из анализа полученных результатов следует, что превышение объема решетки раствора  $C_{60}-O_2$  по сравнению с чистым фуллеритом сохраняется во всем (10–293 К) температурном интервале. Примесь молекул кислорода, кроме того, слегка понижает температуру перехода, уменьшает величину скачка параметра решетки на нем и увеличивает тепловое расширение при подходе к переходу.

4. Показано, что в условиях интеркаляции при повышенных температуре и давлении ( $T = 373$  К,  $P = 10$  атм) значительно возрастает скорость проникно-

вения кислорода в фуллерит. Характеристическое время уменьшается до величины  $\tau = 329$  ч. Происходит полное заполнение октаэдрических пустот, а температура ориентационного фазового перехода  $T_c$  понижается более чем на 20 К.

5. Для обоих режимов интеркаляции определены диффузионные параметры примесных молекул кислорода. Оказалось, что коэффициенты диффузии молекул кислорода в первом и втором режимах заметно отличаются.

1. S.J. Duclos, R.C. Haddon, S.H. Glarum A.F. Habard, and K.B. Lyons, *Solid State Commun.* **80**, 481 (1991).
2. T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Ashiba, and I. Ikemoto, *Solid State Commun.* **84**, 827 (1992).
3. R.A. Assink, J.E. Schirber, D. Loy, B. Morosin, and G.A. Carlson, *J. Mater. Res.* **7**, 2136 (1992).
4. P.C. Ekqlund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, Kai-An Wang, G.T. Hager, and J.M. Holder, *Mat. Science Eng.* **B19**, 154 (1993).
5. G.A. Samara, L.V. Hansen, R.A. Assink, B. Morosin, J.E. Schirber, and D. Loy, *Phys. Rev.* **B47**, 4756 (1993).
6. Z. Belahmer, P. Bernier, L. Firlej, J.M. Lambert, and M. Ribert, *Phys. Rev.* **B47**, 15980 (1993).
7. J.E. Schirber, R.A. Assink, G.A. Samara, B. Morosin, and D. Loy, *Phys. Rev.* **B51**, 15552 (1995).
8. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribet, and L. Firlej, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **258**, 499 (1995).
9. S.A. Myers, R.A. Assink, J.E. Schirber, and D. Loy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **259**, 505 (1995).
10. M. Jaime and M. Nunez Reggueiro, *Appl. Phys.* **A60**, 289 (1995).
11. P. Bernier, L. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribert, and L. Firlej, *Phys. Rev.* **B53**, 7535 (1996).
12. А.Б. Шерман, Ю.А. Стоцкий, О.В. Шакин, *ФТТ* **6**, 1742 (1996).
13. M. Gu, T.B. Tang, C. Hu, and D. Feng, *Phys. Rev.* **B58**, 659 (1998).
14. B. Renker, H. Schober, M.T. Fernandez-Diaz, and R. Heid, *Phys. Rev.* **61**, 13960 (2000).
15. B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, M.T. Fernandez-Diaz, and M. Koza, *Phys. Rev.* **B64**, 205417 (2001).
16. T.B. Tang and M. Gu, *ФТТ* **44**, 607 (2002).
17. M. Gu and T.B. Tang, *J. Appl. Phys.* **93**, 2486 (2003).
18. А.В. Долбин, Н.А. Винников, В.Г. Гаврилко, В.Б. Есельсон, В.Г. Манжелей, *ФНТ* **33**, 618 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 465 (2007)].
19. K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai, R.L. Meng, and C.W. Chu, *Philos. Mag.* **B70**, 795 (1994).
20. R. Tucko, G. Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V. Makhua, and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
21. T. Itoh, S. Nitta and S. Nonomura, *J. Chem. Phys. Solids* **58**, 1741 (1997).
22. M. Foley, C. Ton-That, and L. Kirkup, *Proc. 31<sup>st</sup> Annual Condensed Matter and Materials Meeting* (2007).
23. O.P. Dmitrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyu, T.V. Rodionova, D.T. Shatniy, U. Ritter, L. Carta-Abelmann, P. Scharff, and T. Braun, *Thin Solid Films* **516**, 7937 (2008).
24. W. Vogel, *Appl. Phys.* **A62**, 295 (1996).
25. Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, *Электронная структура фуллеренов и фуллеритов*, Наука, Санкт-Петербург (2001).
26. N.N. Galtsov, A.I. Prokhvatilov, G.N. Dolgova, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1159 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 881 (2007)].
27. I. Holleman, G.von Heiden, E.H.T. Olthof, P.G.M. van Bentum, R. Engeln, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, B.H. Meier, A. van der Avoird, and G. Meijr, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1138 (1997) .
28. I. Holleman and G. von Helden, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4899 (1998) .
29. S. van Smaalen, R. Dinnebier, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev.* **B57**, 6321 (1998).
30. M. James, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, and G.E. Gadd, *Phys. Rev.* **B58**, 14780 (1998).
31. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **34**, 592 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 470 (2008)].
32. M. Gu, T.B. Tang, and D. Feng, *Phys. Rev.* **B66**, 073404 (2002).
33. M. Gu and T.B. Tang, *ФТТ* **44**, 610 (2002).
34. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФНТ* **34**, 86 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 69 (2008)].
35. К.А. Яготинцев, Ю.Е. Стетенко, I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, E. Schafner, and M. Zehetbauer, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 315 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 238 (2007)].
36. B. Morosin, R.A. Assink, R.G. Dunn, T.M. Massis, and J.E. Scherber, *Phys. Rev.* **B56**, 13611 (1997).
37. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, G.E. Gadd, S. Moricca, D. Cassidy, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 1401 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1068 (2007)].
38. I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, K.A. Yagotintsev, A.A. Avdeenko, V.V. Eremenko, P.V. Zinov'ev, V.N. Zoryansky, N.B. Silaeva, and R.S. Ruoff, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 1320 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 942 (2002)].
39. Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **29**, 597 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 445 (2003)].
40. К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, Ю.Е. Стетенко, I.V. Legchenkova, and A.I. Prokhvatilov, *Physica* **B381**, 224 (2006).
41. B. Morosin, J.D. Jorgensen, S. Short, G.H. Kwei, and J.E. Schirber, *Phys. Rev.* **B53**, 1675 (1996).
42. И.В. Легченкова, А.И. Прохвятилов, Ю.Е. Стеценко, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **33**, 119 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 89 (2007)].

43. G.E. Gadd, S.J. Kennedy, S. Moricca, C.J. Howard, M.M. Elcombe, P.J. Evans, and M. James, *Phys. Rev.* **B55**, 14794 (1997).
44. G.E. Gadd, S. Moricca, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, P.J. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Lavy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).
45. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 445 (2005)].
46. Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирицман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 382 (1995)].
47. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sundqvist, *ФНТ* **31**, 565 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 429 (2005)].
48. Fernando M.S. Silva Fernandes, Filomena F.M. Fraitas, and Rui P.S. Fartaria, *J. Phys. Chem.* **B107**, 276 (2003).
49. V.Y. Markov, O.V. Boltalina, and L.N. Sidorov, *Russ. J. Phys. Chem.* **75**, 1 (2001).

The influence of oxygen molecule impurities  
on structural and thermodynamic properties  
of fullerite C<sub>60</sub>

K.A. Yagotintsev, Yu.E. Stetsenko, N.N. Galtsov,  
I.V. Legchenkova, and A.I. Prokhvatilov

The intercalation of C<sub>60</sub> with O<sub>2</sub> molecules was carried out under two different conditions. We used

room temperature and 1 atm pressure of O<sub>2</sub> gas in the first case, and 373 K temperature and 10 atm pressure in the second one. The time dependence of lattice parameter was determined which allowed us to estimate activation energy and diffusion coefficients of O<sub>2</sub> molecules in fullerite C<sub>60</sub>. It is shown that an increase of O<sub>2</sub> gas pressure and intercalation temperature causes the diffusion coefficient to increase by a factor of five from  $D \approx (1.6 \pm 1.9) \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s at room temperature and 1 atm pressure to  $D \approx (7.1 \pm 1.9) \cdot 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s in the case of 10 atm pressure and 373 K temperature. The comparison between our experimental data and literature results on the effect of atomic and molecular impurities on C<sub>60</sub> properties made it possible to estimate the O<sub>2</sub> concentration in C<sub>60</sub> octahedral voids and phase transition temperatures in C<sub>60</sub>-O<sub>2</sub> solutions. The oxygen influence on orientational phase transition characteristics and of temperature dependence lattice parameter were investigated.

PACS: 61.05.cp X-ray diffraction;  
**66.30.-h** Diffusion in solids;  
68.43.Mn Adsorption kinetics;  
71.20.Tx Fullerenes and related materials;  
intercalation compounds;  
**64.70.-p** Specific phase transition.

Keywords: fullerite C<sub>60</sub>, x-ray powder diffraction method, phase transition, C<sub>60</sub> intercalation, diffusion coefficient, structure, thermodynamic properties.