

## ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ УВЛАЖНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C60

© 2005 М.В. Васильев, В.А. Ильин

Московский педагогический государственный университет

Поступила в редакцию 06.05.05

Приведены результаты экспериментального исследования высокочастотной диэлектрической проницаемости увлажненной дисперсной системы на основе фуллерена C60. Измерения проводились на частоте 20 ГГц, в диапазоне температур 100 – 300 К и 0 ÷ 14 % весовых влажностей. По полученным результатам сделан вывод о наличии фазовых переходов в дисперсной системе, обусловленных наличием связанной воды и свойствами самого фуллерена.

### ВВЕДЕНИЕ

Открытые некоторое время назад фуллерены являются новой формой углерода, в дополнение к алмазу, графиту и карбиду. Особенностью молекул фуллерена является их почти сферическая форма (форма усеченного икосаэдра) [1]. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки ~ 0,1 нм, радиус молекулы C60 - 0,357 нм.

Хорошо известно [1], что фуллерен C60 имеет несколько структурных модификаций. При относительно высоких температурах ( $T > \sim 260$  К) устойчива ориентационно-разупорядоченная ГЦК фаза, а понижение температуры индуцирует переход в фазу с простой кубической решеткой. Фазовый переход сопровождается резким изменением времени релаксации [2–4], которое определяет физические свойства фуллеренов, в том числе величину диэлектрической проницаемости.

Имеющиеся в литературе сведения о температурной и частотной зависимостях диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega, T)$  носят противоречивый характер [1–3, 5]. В ряде работ [1, 2, 5] утверждается, что доминирующий вклад в нее вносят примеси кислорода, которые полностью определяют особенности  $\varepsilon(\omega, T)$ . В то же время другие исследования (см., например, [3]) показывают, что диэлектрические характеристики фуллере-

нов определяются их внутренними свойствами и слабо зависят от примесей. Насколько нам известно, все выполненные к настоящему времени исследования  $\varepsilon(\omega, T)$  относятся к низким частотам.

В то же время на зависимость  $\varepsilon(\omega, T)$  в гранулированных веществах, к которым относятся и фуллерены, значительное влияние оказывает наличие пленок жидкости на поверхности гранул. Такие физические системы принято называть дисперсными средами (ДС).

Исследования ДС, содержащих воду, представляют большой теоретический и практический интерес вследствие их широкого распространения. Подобные исследования позволяют одновременно получать информацию о внутренней структуре вещества гранул и о параметрах тонких пленок воды на их поверхности. Воду при этом обычно называют связанной [6]. Лед, образующийся из связанной воды в ДС при их охлаждении, может кристаллизоваться в нескольких различных модификациях. При этом, несомненно, влияние на этот процесс кристаллической структуры поверхности гранул [7]. Кристаллическая структура фуллерена также должна оказывать влияние на структуру льда, образующегося на поверхности его макромолекул, что отражается на диэлектрической проницаемости ДС в целом. В связи с вышесказанным, целями данной работы являются:



- измерение комплексной диэлектрической проницаемости порошкообразного фуллерита, состоящего из молекул фуллерена C60 в СВЧ-диапазоне волн при криогенных температурах;

- измерение комплексной диэлектрической проницаемости увлажненной ДС на основе фуллерена C60 в тех же условиях.

Действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  измерялась волноводным методом короткого замыкания и холостого хода [8] на частоте 20 ГГц в диапазоне температур 100 – 300 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемый фуллерит представляет собой порошок с размерами гранул 0,1 – 0,5 мм, изготовленный путем хроматографического деления смеси фуллеренов на активированном угле с использованием толуола в качестве подвижной фазы [9]. Смесь фуллеренов получена в Институте металлоорганической химии РАН с помощью экстракции толуолом сажи в аппарате Сокслета. Чистота образцов, определенная методом ВЖХ  $\geq 99,98\%$ .

На рис. 1 приведены экспериментально полученные температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости фуллерена C60 (весовая влажность образца  $W$  близка к 0%). На графике отчетливо проявляется пик при температуре ~ 260 К. Его наличие мы связываем с обсуждавшимся выше фазовым переходом в фуллерене, который ранее был обнаружен рядом исследователей [2-4].

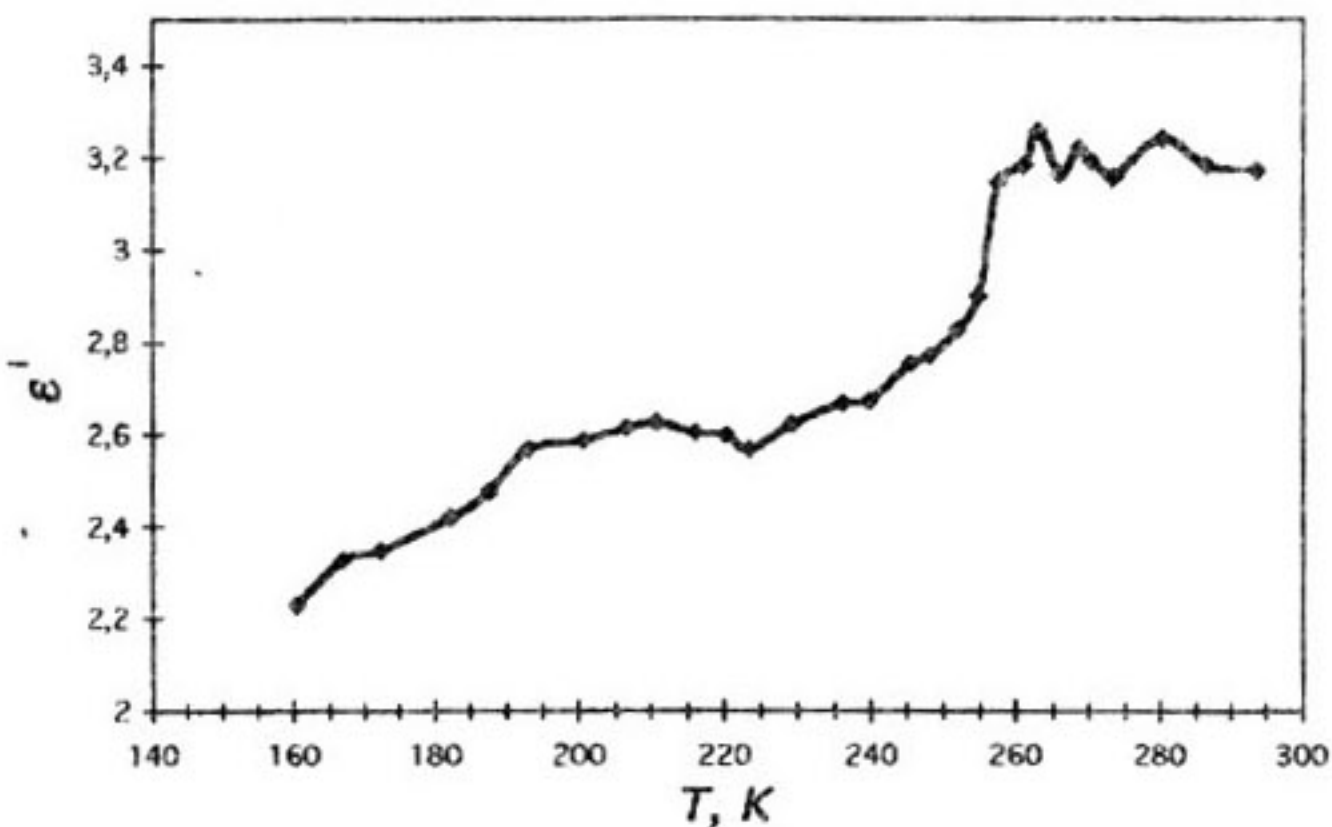


Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon'$  фуллерена C60.

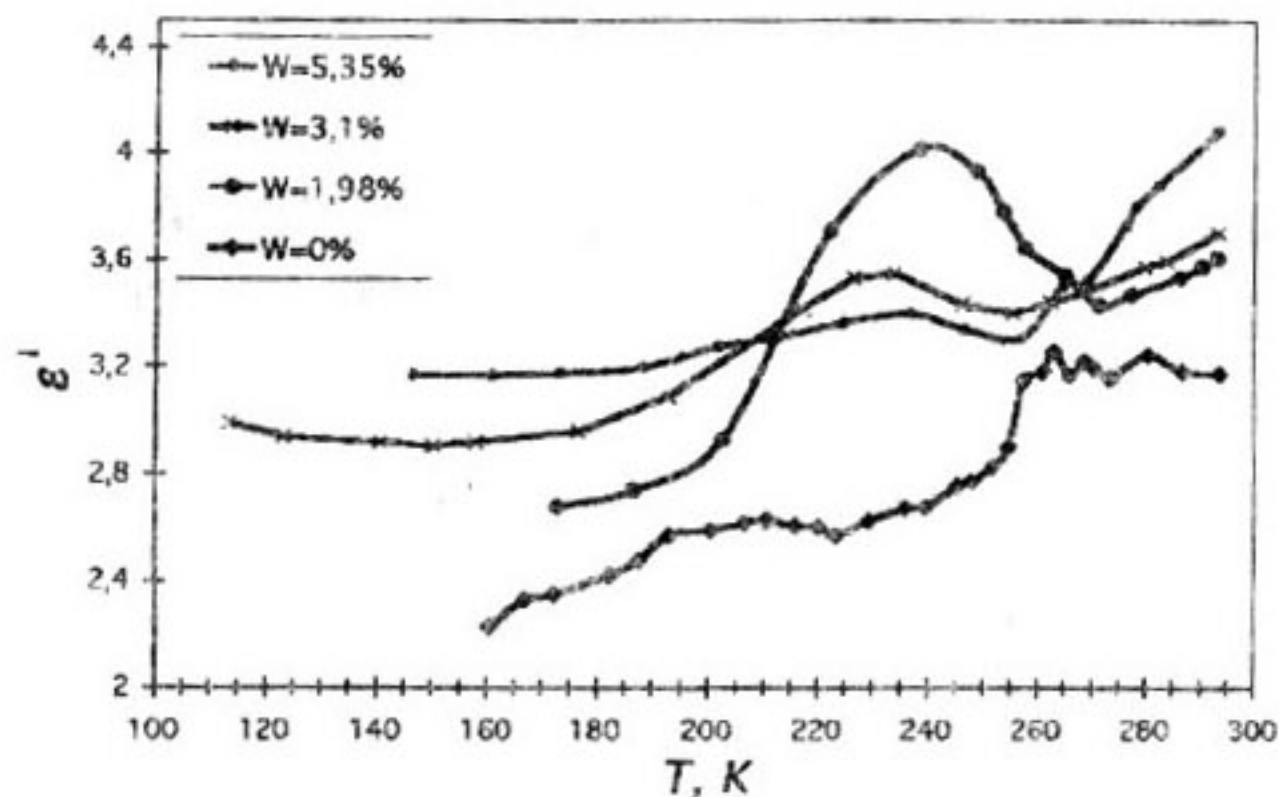


Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon'$  ДС на основе фуллерена C60 (низкие влажности).

На рис. 2, наряду с уже обсуждавшимися графиками  $\epsilon(T)$  для сухого фуллерена, приведены аналогичные зависимости для ДС на основе C60 с малыми влажностями ( $W = 1,3 - 6,1\%$ ). Обращает на себя внимание аномальное возрастание  $\epsilon'$  при температуре ~ 240 К и  $W \sim 1,3\%$ .

При относительно высоких значениях весовой влажности ДС (см. рис. 3) имеет место эффект резкого уменьшения величины диэлектрической проницаемости при пере-

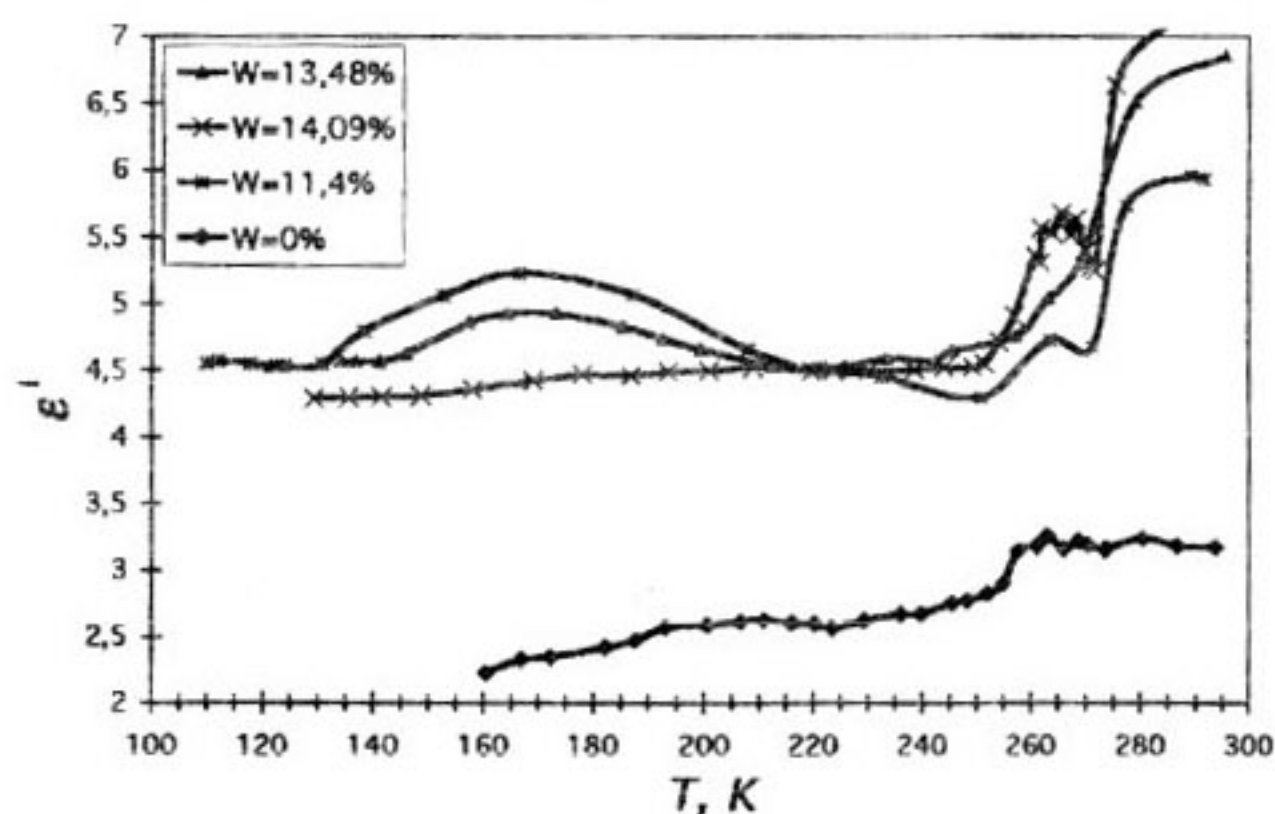


Рис. 3. Температурные зависимости  $\epsilon'$  ДС на основе фуллерена C60 (высокие влажности).

ходе через 0°C, в то время как при влажности  $W$  менее 5% аналогичного уменьшения  $\epsilon'$  не наблюдается. Этот эффект мы связываем с фазовым переходом в свободной воде. Его отсутствие при влажностях, меньших 5%, свидетельствует о том, что в данном случае вся вода в объеме ДС находится в связанном состоянии.

Почти на всех графиках (включая представленную на рис. 1 кривую для сухого фуллерена) при не слишком больших отрица-



тельных температурах (250 – 270 К) величина  $\varepsilon'$  хаотически меняется в процессе измерений. Этот эффект мы связываем со свойствами самого фуллера. Как уже отмечалось, именно при температуре 260 К наблюдается фазовый переход, который, как известно, может сопровождаться спонтанными изменениями параметров материала. Увеличение обсуждаемых хаотических изменений при увлажнении образца может служить определенным подтверждением того, что температурная зависимость  $\varepsilon'$  определяется в основном наличием в фуллере не примесей, в нашем случае воды.

При влажностях около 2% и 11% на графиках  $\varepsilon'(T)$  (рис. 1 и рис. 2) можно видеть ряд пиков. На наш взгляд, эти особенности связаны с особенностями льда, образующимися при замерзании связанной воды на поверхности гранул фуллерита. Согласно представлениям, развитым в [7], при фазовых переходах в квазидвумерных пленках связанной воды на поверхности гранул ДС могут образовываться различные модификации льда, в том числе обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. Ввиду высоких значений  $\varepsilon$  такого льда, даже небольшое его количество оказывает заметное влияние на диэлектрическую проницаемость ДС в целом. Это подтверждается, в частности, выполнением в таких системах закона Кюри-Вейса, характерного для сегнетоэлектриков [11]:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_c},$$

где  $C$  – постоянная Кюри,  $T_c$  – температура Кюри.

Согласно теоретическим представлениям [12], наклон прямой  $1/\varepsilon'$  для параэлектрической фазы вблизи  $T_c$  должен быть вдвое меньше, чем для сегнетоэлектрической. В нашем эксперименте отношение этих наклонов для  $W=11,4\%$  соответствует 1,6 раза, а для  $W=1,98\%$  – 2,3 раза, что с достаточной точностью совпадает с теорией.

В то же время, некоторое отличие экспериментальных и теоретических значений отношений наклонов можно объяснить тем, что влажности тех ДС, измерения которых стали основой вычислений, не в пол-

ной мере соответствуют максимальному проявлению эффекта. Как видно из рис. 1, на графиках  $\varepsilon'(T)$  для влажностей близких к обсуждаемым выше  $W = 1,98\%$  и  $11,4\%$  также можно наблюдать пики аналогичного характера (см.  $W=13,48\%$   $W=3,1\%$ ). Это указывает на тот факт, что эффект, связанный с образованием сегнетоэлектрических модификаций льда, проявляется в достаточно широком диапазоне влажностей, и достигает, по-видимому, максимальной величины при влажностях  $\sim 12,5$  и  $2,5\%$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовый переход в фуллере при температуре  $\approx 260$  К, впервые зафиксированный с помощью дифференциальной сканирующей радиометрии, (ДСК) [9], а впоследствии рентгеновской дифракцией, ядерным магнитным резонансом и многими другими методами и относимый большинством исследователей к фазовым переходам I-го рода, был зафиксирован и в наших СВЧ исследованиях. Ранее подобные исследования не проводились.

Описанный выше характер протекания фазового перехода (хаотические изменения величины диэлектрической проницаемости) убеждает нас в том, что этот переход следует отнести к фазовым переходам первого рода. Обсуждаемый фазовый переход наблюдается не только в сухом ( $W=0\%$ ), но и в увлажненном фуллере. При этом интенсивность его проявления даже выше (при  $W=14,09\%$ ), что подтверждает гипотезу ряда авторов [1, 2, 5] о том, что на фазовый переход оказывает значительное влияние примесь кислорода, который в нашем случае может внедряться в фуллерен из воды.

Измерения подтвердили также наличие фазовых переходов, происходящих в пленках льда, образовавшемся из связанной воды. Эти эксперименты, наряду с другими подобными измерениями, выполненными нами для ДС на основе других материалов (кварца, слюды, алмаза, карбида кремния и силикагеля), позволяют сделать вывод о том, что образование различных модификаций льда в квазидвумерных пленках связанной воды на поверхности гранул является общим свойством увлажненных ДС вне за-



висимости от кристаллической основы гранул. В то же время наличие именно сегнетоэлектрического перехода, его температура и интенсивность зависят от ряда факторов, в первую очередь от структуры поверхности и требуют дальнейшего обобщения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego. 1996.
2. Fartash A. Phys. Rev. 1996. B54. 23. 17. P. 215.
3. Mondal P., Lunkenheimer P., Loidl A. Z. Phys. 1996. B99. P. 527.
4. Schranz W., Fuith A., Dolinar P., Warhanek H., Haluska M., Kuzmany H. Phys. Rev. Lett. 1993. 71. 10. P. 1561.
5. Pevzner, A.F. Hebard, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. 1997. B55. 24. 16. P. 439.
6. Злочевская Р.И. Формы влаги в дисперсных системах // В кн.: Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. М.: Изд-во МГУ. 1988.
7. Ильин В.А., Бахтина Е.Ю., Ешевский

О.Ю., Фрелов А.В. Особенности фазовых переходов в пленках связанной воды на поверхности гранул дисперсных систем // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 136.

8. Бахтина Е.Ю., Ильин В.А. Установка для исследования диэлектрических свойств почв при криогенных температурах // Учебн. Экспер. В высш. Школе. 1997. № 1. С. 52-57.

9. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др., Фуллерены. М.: Экзамен. 2004.

10. Эйгельс М.А., Мусеев В.А., Блох А.М., Федоров Л.И., Миловидова Н.Д., Марченко В.Б. О дальнедействующем влиянии поверхностных сил минеральных систем // В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Сб. докладов IV конференции по поверхностным силам под ред. Б.В. Дерягина. М.: Наука. 1972.

11. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Мир. 1981.

12. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Пер. С англ. М.: Мир. 1970.