

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛА $C_{60}$ , ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ

*Р. А. Диланян\**, *С. С. Хасанов*, *С. И. Бредихин*, *А. Ф. Гуров*,  
*В. В. Кведер\*\**, *Ю. А. Осипьян*, *А. И. Шальнин*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 28 марта 2001 г.

Представлены результаты исследования структуры и фазовых превращений кристаллов  $C_{60}$ , легированных литием путем инъекции ионов металлов из гетероперехода «суперионный кристалл–монокристалл  $C_{60}$ » методом электродиффузии. Показано, что в области температур 320–370 К в образце происходят необратимые превращения, приводящие к практически полному исчезновению сигналов ЭПР и СВЧ-проводимости. В данном температурном интервале происходит выделение новой фазы  $C_{60}$ , характеризующейся формированием полимерных цепочек молекул  $C_{60}$  вдоль кристаллографической оси  $c$ , и образование литиевых кластеров. Определена структура данной фазы. Было также установлено, что отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению сигнала ЭПР. При этом, согласно данным рентгеновской дифракции, происходит восстановление исходной кубической структуры чистого  $C_{60}$ . Однако присутствие на дифракционной картине дополнительных пиков указывает на наличие еще одной фазы с не известной к настоящему моменту структурой.

PACS: 61.49.+w, 61.66.-f, 64.70.-p, 65.40.-f, 76.30.-v

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению физических свойств интеркалированных щелочными металлами соединений фуллерена, фуллеридов, уделяется повышенное внимание, прежде всего благодаря обнаружению в ряде данных соединений сверхпроводящих свойств. Исходная фаза фуллерена  $C_{60}$  при нормальных условиях имеет гранцентрированную кубическую структуру с параметром решетки  $a = 14.16 \text{ \AA}$ . Благодаря наличию октаэдрических пустот, образующих трехмерные сетки каналов, расположенных вдоль кристаллографических осей [111], имеется возможность внедрения в структуру исходного кристалла  $C_{60}$  широкого набора элементов периодической системы. Молекулы  $C_{60}$  посредством двойных винильных связей могут участвовать в реакциях присоединения к атомам, а также образовывать полимерные цепочки под действием излучения и давления. Соединения с об-

щей формулой  $A_x C_{60}$ , где  $A = K, Rb$  и  $Cs$ , к настоящему времени наиболее изучены [1]. Было установлено, что в зависимости от величины параметра  $x$  меняются проводящие свойства данных соединений. Так, например, соединения  $A_3 C_{60}$  обладают металлической проводимостью и переходят в сверхпроводящее состояние при понижении температуры [2, 3]. Однако при  $x = 4$  соединения обладают диэлектрическими свойствами [4]. Также хорошо известно, что соединения  $A C_{60}$  образуют полимерную форму ниже 400 К с орторомбической структурой [5–7], в которой молекулы  $C_{60}$  формируют параллельные заряженные цепочки.

Фуллериды лития изучались не столь активно. Особенности процессов жидко- и твердофазного внедрения лития рассмотрены в [8]. В работе [9] представлены результаты исследования физико-химических свойств фуллеридов лития, полученных жидкофазным методом. Показано, что в области составов  $Li_x C_{60}$  ( $0 < x < 12$ ) образуется твердый раствор внедрения, а при дальнейшем увеличении концентрации лития происходит образование литие-

\*E-mail: ruben@issp.ac.ru

\*\*E-mail: kveder@issp.ac.ru

вых кластеров, при этом молекулы  $C_{60}$  формируют полимерные цепочки. Результаты рентгенофазового анализа образцов, изученных сразу же после синтеза, свидетельствовали о моноклинной симметрии полученной решетки. Однако после некоторого хранения образцы были отнесены к орторомбической сингонии с параметрами  $a = 9.11 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.87 \text{ \AA}$  и  $c = 14.76 \text{ \AA}$ .

Очевидно, что для понимания процессов, происходящих в системах  $A_xC_{60}$ , представляется необходимым исследовать поведение монокристаллов  $C_{60}$  при малых степенях легирования их щелочными металлами. Однако при использовании обычной диффузии получить такие образцы очень сложно из-за распада системы на стабильные фазы с целым  $x$ . Такие системы в настоящее время остаются практически неизученными в связи со сложностью приготвления образцов.

В нашей предыдущей работе [10] был разработан и предложен новый подход к регулированному легированию монокристаллов  $C_{60}$  ионами металлов путем инъекции ионов из гетероперехода «суперионный кристалл–монокристалл  $C_{60}$ » методом электродиффузии и исследованы электронные свойства полученных таким образом монокристаллов  $Li_xC_{60}$ . Было показано, что при температуре ниже 250 К свойства получаемых образцов не меняются во времени, в то же время при  $T > 280 \text{ K}$  наблюдаются сильная эволюция спектров ЭПР и ИК-отражения во времени и, в частности, практически полное исчезновение сигналов ЭПР и СВЧ-проводимости. Было установлено, что при комнатной температуре происходят необратимые изменения свойств кристаллов  $Li_xC_{60}$ .

Целью данной работы является исследование кристаллической структуры легированных литием монокристаллов  $C_{60}$  и изучение фазовых превращений, происходящих в системе  $Li_xC_{60}$ , рентгеновскими и калориметрическими методами.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы  $C_{60}$  были выращены в ИФТТ РАН методом физического парового транспорта (сублимации) при заданном градиенте температуры в вакуумированной ампуле при температурах от 870 до 910 К. Исходный материал  $C_{60}$  после очистки методом хроматографии и удаления следов растворителя многократной пересублимацией в вакууме имел чистоту не хуже 99.98 %. Для измерений

отбирались монокристаллы в виде тонких плоскопараллельных пластинок с естественной огранкой. Плоскости огранки соответствовали плоскостям типа (111). Толщина образцов была от 0.7 до 2 мм, остальные два размера обычно были 2–4 мм.

Для инъекции ионов лития в образец к противоположным плоскопараллельным граням (111) монокристалла  $C_{60}$  механически прижимались электроды. В качестве катода использовался графит, а в качестве анода — двухслойные электроды  $Li_{0.2}WO_3 | Li_7SiPO_8$ , обладающие высокой ионной проводимостью по катионам лития и блокирующие электронную компоненту тока. В соответствии со сказанным выше использование ячеек типа



позволяло инжестировать катионы лития в монокристаллы  $C_{60}$  и осуществлять контролируемое легирование исследуемых образцов. В процессе легирования ячейка располагалась в вакуумном термостате. Большинство экспериментов было выполнено при напряжении на ячейке от 10 до 200 В при температурах 400–520 К. Характерный ток, протекающий через ячейку, был порядка 2–20 мкА. После электродиффузии (время процесса варьировалось от 1 до 100 ч) образец быстро перегружался в кварцевую ампулу и хранился при температуре жидкого азота до последующих измерений. Калориметрические исследования выполнялись на микрокалориметре DSC-7 фирмы «Perkin Elmer» в температурном интервале 77–500 К при скорости сканирования 20 К/мин. Свежеприготовленные образцы исследовались на дифрактометре ENRAF NONIUS CAD-4. Далее, после хранения при комнатной температуре, образцы размалывались в порошок. Рентгенодифракционные данные снимались при комнатной температуре на дифрактометре SIEMENS D500. Анализ структур порошков проводился методом Рьетвельда с использованием программы RIETAN-98 [11].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, выдержка образцов  $Li_xC_{60}$  при комнатной температуре приводит к радикальной перестройке спектров ИК-отражения и сильному уменьшению сигнала ЭПР и СВЧ-проводимости. Для объяснения этого явления в работе [10] было высказано предположение о том, что в легированных образцах  $Li_xC_{60}$  происходит образование новых фаз или соединений. Для подтверждения

этого предположения и с целью выяснения природы фазовых переходов в настоящей работе были проведены калориметрические исследования монокристаллов  $C_{60}$ , легированных литием.

Исследования слаболегированных образцов  $Li_xC_{60}$  ( $x \ll 1$ ) показали, что на зависимости теплоемкости  $C_p$  от температуры при первом нагреве наблюдаются тепловыделения при температурах 220–250 К и 320–370 К (рис. 1, кривая 1). На кривой теплоемкости, полученной при повторном сканировании (кривая 2), а также при последующих измерениях наблюдается только один пик при 220–250 К. Это указывает на то, что в области температур 320–370 К в образце происходят необратимые превращения. Тепловыделения в интервале 220–250 К соответствуют хорошо известному ориентационному фазовому переходу в чистом  $C_{60}$ . Наличие данного пика указывает на то, что в процессе легирования часть образца остается в исходном состоянии. В случае с сильнолегированными образцами  $Li_xC_{60}$  в температурной зависимости  $C_p$  практически отсутствует пик, связанный с ориентационным переходом (рис. 1б). Это позволяет предположить, что образование новых фаз происходит в большей части образца. Вычисление теплового эффекта при первом сканировании теплоемкости (кривая 1) дало значение тепловыделения порядка  $\Delta Q = 15.1$  кДж/моль, или 0.16 эВ в пересчете на одну молекулу. Однако, так как необратимые превращения происходят лишь в части образца, вычисленное нами значение теплового эффекта (0.16 эВ на одну молекулу) является явно заниженным. Экспериментальное значение тепловыделения на одну молекулу  $\Delta Q > 0.16$  эВ свидетельствует о том, что в легированных образцах  $Li_xC_{60}$  при 320–370 К происходит образование новой фазы или соединения. Представляет интерес изучение кристаллической структуры данной фазы.

Предварительный анализ дифракционных данных показал, что фаза, образующаяся при 320–370 К (в дальнейшем для удобства изложения будем называть ее фазой II), является орторомбической с параметрами

$$a = 14.74 \text{ \AA}, \quad b = 9.84 \text{ \AA}, \quad c = 9.09 \text{ \AA}.$$

Кристаллографические оси данной орторомбической ячейки ( $a, b, c$ ) соотносятся с кристаллографическими осями кубической ячейки чистого  $C_{60}$  как  $a \approx a_C$ ,  $b \approx a_C/\sqrt{2}$ ,  $c \approx a_C/\sqrt{2}$ , где  $a_C$  — период нелегированной фазы с искажениями (1.04, 0.98, 0.91). Систематические погасания рефлексов могут быть описаны двумя пространственными группами,  $Immm$  и  $Pnmm$ .

Малая, практически равная фону, интенсивность рефлексов, которые разрешены в симметрии  $Pnmm$  и запрещены в  $Immm$ , не позволяет адекватно определить пространственную группу. Однако нами была выбрана группа  $Pnmm$  по следующим соображениям. Лишь в этом случае имеется возможность задавать различные ориентации молекулы  $C_{60}$ , тогда как в случае пространственной группы  $Immm$  такой возможности нет. Следует отметить, что полученные нами параметры орторомбической решетки совпадают со значениями, представленными в [9]. Примечательно также, что наши данные совпадают с полученными в работе [12], посвященной изучению структуры фазы высокого давления чистого  $C_{60}$ . Характерное значение параметра  $c$  указывает на возможность формирования молекулами  $C_{60}$  полимерных цепочек вдоль  $c$  [12–14].

В качестве начальной модели для анализа структуры фазы II были взяты параметры, представленные в работе [12]. При этом позиции атомов углерода были несколько изменены, так чтобы они располагались на идеальной сферической поверхности. Изотропные тепловые факторы  $B_{iso}$  были зафиксированы с одинаковым значением 1.0 для всех атомов углерода. Уточнялись параметры решетки, фона и профили дифракционных линий. Были получены следующие параметры:

$$R_{wp} = 3.67\%, \quad R_B = 1.36\%,$$

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_E)^2 = 7.3.$$

На данном этапе анализа структуры фазы II становится важным определение ориентации молекул  $C_{60}$  в орторомбической решетке. Основываясь на том, что молекулы формируют цепочки вдоль направления  $c$ , ориентацию можно задавать путем поворота молекулы как целого вокруг данной оси на определенный угол. Нами были проведены уточнения структуры путем задания дискретного набора разворотов  $C_{60}$  в интервале углов  $0 \leq \alpha \leq 180^\circ$  с шагом  $5^\circ$ . Исходная ориентация ( $\alpha = 0$ ) соответствует такому положению молекулы, когда полимерные связи расположены в плоскости, параллельной  $ab$ . На рис. 2 представлена зависимость параметра  $\chi^2$  от угла  $\alpha$ . Как видно из рисунка, имеет место основной минимум при значении  $\alpha$  в интервале  $20$ – $30^\circ$ . Данный минимум соответствует наиболее вероятной ориентации молекул  $C_{60}$ .

Еще одним критерием для анализа ориентации молекул  $C_{60}$  являлись результаты работы [15], посвященной изучению молекулярного формфактора

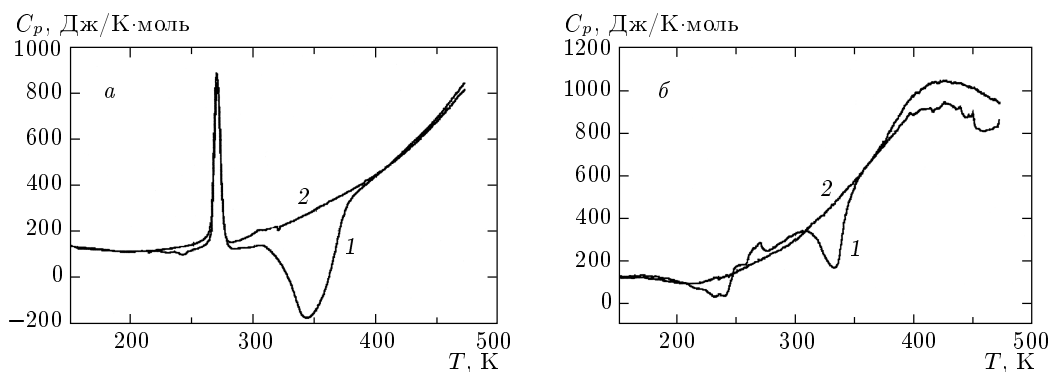


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости для (а) слаболегированных ( $x \ll 1$ ) и (б) сильнолегированных ( $x \geq 1$ ) образцов  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$ , полученные при первом (кривые 1) и втором (кривые 2) сканированиях

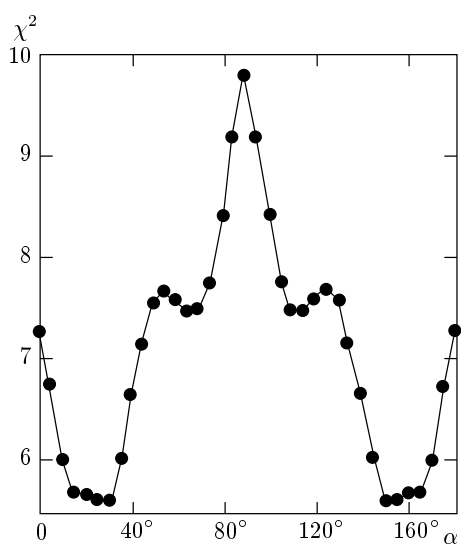


Рис. 2. Зависимость параметра  $\chi^2$  от угла поворота молекулы  $\text{C}_{60}$  вокруг оси  $c$

$\text{C}_{60}$ . В частности, было показано, что дифракционные линии с большим вектором рассеяния ( $SD > 2$ , где  $S$  — вектор рассеяния,  $D$  — диаметр молекулы) наиболее чувствительны к особенностям ориентации молекул фуллерена. Таким образом, контроль качества уточнения на дальних дифракционных углах также позволяет определить наиболее вероятную ориентацию молекул  $\text{C}_{60}$ .

Для дальнейшего анализа мы остановились на ориентации со значением  $\alpha = 30^\circ$ . Были уточнены изотропные тепловые факторы  $B_{iso}$  (одинаковые для всех атомов углерода) и позиции атомов. При этом, поскольку координаты  $x$  и  $y$  определяются углом разворота  $\text{C}_{60}$  вокруг оси  $c$ , уточнялись только координаты  $z$ . На рис. 3 показана окончательная

Таблица 1. Параметры решетки и итоговые параметры уточнения (пространственная группа  $Pnmm$ )

$a, \text{Å}$	14.745(2)	$R_{wp}, \%$	2.47
$b, \text{Å}$	9.843(2)	$R_B, \%$	0.79
$c, \text{Å}$	9.092(1)	$R_E, \%$	1.36
$V, \text{Å}^3$	1319.5(4)	$\chi^2$	3.30

дифракционная картина. Итоговые параметры уточнения и координаты атомов представлены соответственно в табл. 1 и 2. Средние длины одинарных C—C и двойных C=C связей определены соответственно как 1.431 и 1.392 Å. Приведем также ближайшие межмолекулярные расстояния: 9.09 Å вдоль направления [001], 9.84 Å вдоль [010] и 9.96 Å вдоль [111]. Значение 9.09 Å для двух соседних молекул  $\text{C}_{60}$  (направление [001]) указывает на полимерную связь между молекулами вдоль данного направления. В табл. 3 представлены значения объема, приходящегося на одну молекулу, в сравнении с данными для исходного кубического кристалла и для фазы высокого давления. Наблюдается уменьшение объема ячейки, причем эффект сопоставим с аналогичным для фазы высокого давления (см. [12]).

Данные калориметрических и рентгеноструктурных исследований хорошо коррелируют с полученными ранее результатами по исследованию эволюции спектров ЭПР в образцах  $\text{C}_{60}$ , легированных литием [10]. В работе [10] было показано, что в отличие от исходных образцов, в которых не наблюдался сигнал ЭПР, в кристаллах  $\text{C}_{60}$ , легированных литием, появлялся интенсивный сигнал ЭПР, состоящий из нескольких линий с  $g$ -факторами, близкими к 2.0.

Таблица 2. Структурные параметры орторомбической фазы

Атом	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>iso</sub></i>
C1	1.0	0.2276	-0.1153	0.0	2.42(5)
C2	1.0	0.1178	0.3056	0.085(1)	2.42(5)
C3	1.0	0.0408	-0.0353	0.409(1)	2.42(5)
C4	1.0	0.2234	0.1103	0.078(1)	2.42(5)
C5	1.0	0.1208	0.1664	0.288(1)	2.42(5)
C6	1.0	0.1765	-0.6782	0.254(1)	2.42(5)
C7	1.0	0.2260	-0.0293	0.132(1)	2.42(5)
C8	1.0	0.1713	0.2073	0.157(1)	2.42(5)
C9	1.0	0.1228	0.0307	0.329(1)	2.42(5)
C10	1.0	-0.1805	0.2376	0.0	2.42(5)
C11	1.0	-0.0479	0.3449	0.081(1)	2.42(5)
C12	1.0	0.0358	0.2399	0.283(1)	2.42(5)
C13	1.0	-0.1275	0.1950	0.265(1)	2.42(5)
C14	1.0	-0.1299	0.2785	0.133(1)	2.42(5)
C15	1.0	0.0342	0.3258	0.164(1)	2.42(5)
C16	1.0	-0.0436	0.1746	0.336(1)	2.42(5)

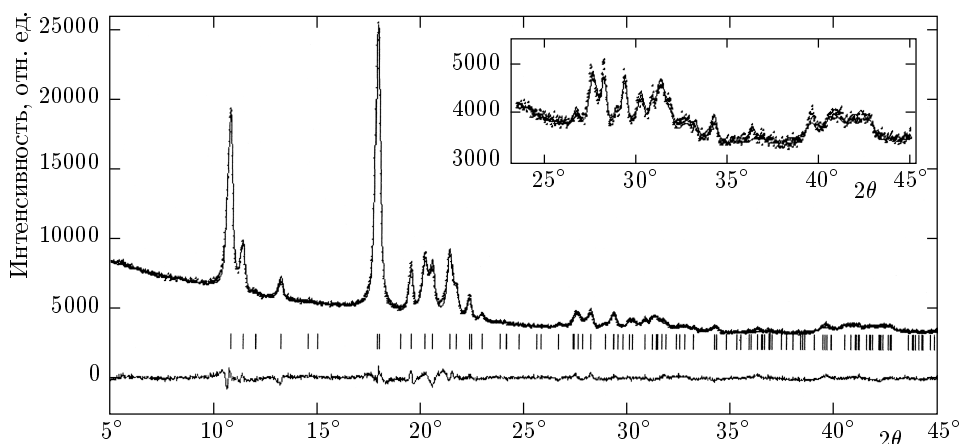
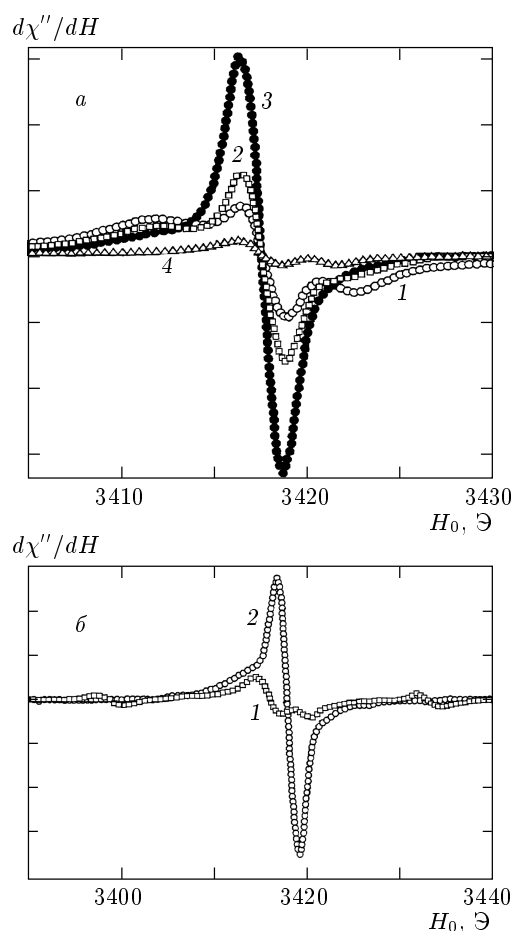


Рис. 3. Экспериментальная, рассчитанная и разностная кривые дифракционного спектра орторомбической фазы C<sub>60</sub>

Основные линии, всегда присутствующие в спектрах ЭПР легированных кристаллов, можно разбить на три группы: X1, X2 и X3. Проведенные исследования показали, что при температуре ниже 250 К интенсивность линий ЭПР не зависит от времени. Однако при  $T > 280$  К наблюдается сильная эволюция интенсивностей линий X1 и X2. Качественно это можно видеть на рис. 4а, где спектр 1 измерен сразу после быстрого (в течение нескольких

минут) охлаждения образца от температуры 520 К, при которой осуществлялось насыщение образца литием, до комнатной температуры. Спектры 2–4 последовательно измерялись с интервалом в несколько часов. При этом образец постоянно находился при комнатной температуре. Оказалось, что эволюцию спектров ЭПР во времени можно объяснить в предположении, что параллельно происходят два независимых процесса:



**Рис. 4.** Трансформация спектров ЭПР *а*) кристалла  $C_{60}$ , легированного литием методом электродиффузии, и *б*) образца  $Li_xC_{60}$ , отожженного при  $T = 620$  К

1) уменьшение концентрации центров  $X1$  (широкая линия ЭПР) за счет преобразования центров  $X1$  в  $X2$  (узкая линия ЭПР);

2) уменьшение концентрации центров  $X2$  за счет их превращения в ЭПР-неактивные комплексы.

Можно предположить, что центры  $X1$  (широкая линия ЭПР) соответствуют электронам в зоне проводимости слабелегированной области кристалла  $Li_xC_{60}$  с  $x \ll 1$ , тогда как центры  $X2$  соответствуют электронам на молекулах  $C_{60}$  в образующейся новой фазе. Тогда процесс 1, трансформирующий центры  $X1$  в  $X2$ , соответствует, по-видимому, образованию новой фазы при температурах 220–250 К. Процесс 2, ответственный за исчезновение  $X2$ -сигнала ЭПР, очевидно, более сложен. По-видимому, он связан с образованием новой фазы и соответствует процессу тепловыделения на кривой теплоемкости при температурах 320–370 К. В пользу этого предполо-

**Таблица 3.** Значения объема, приходящегося на одну молекулу  $C_{60}$

Симметрия	$Pnnt$	$Pnnt$	$Pm3m$
$V_0, \text{Å}^3$	659.7	663.6*	711.6**

*Примечание.* \* Орторомбическая полимерная фаза высокого давления [12]; \*\* исходная фаза кубического  $C_{60}$ ,  $a = 14.17 \text{Å}$ .

жения свидетельствует тот факт, что после завершения процесса тепловыделения сигнал ЭПР на образцах  $Li_xC_{60}$  отсутствует.

Таким образом, нами было установлено, что в области температур 320–370 К формируется полимерная орторомбическая структура. При этом полимерные цепочки, расположенные вдоль направления  $[0, 0, z]$ , развернуты против часовой стрелки, а цепочки вдоль направления  $[1/2, 1/2, z]$  — по часовой стрелке на угол  $\alpha \approx 30^\circ$ . Представляет интерес вопрос о наличии лития в данной структуре. Понятно, что вклад лития в интенсивность дифракционных линий незначительный (малое сечение рассеяния). По этой причине мы не учитывали его в процессе уточнения. Небольшое количество лития может присутствовать в структуре, занимая, например, тетраэдрические пустоты. Возможности такого рода позиционного порядка теоретически были рассмотрены в работе [6]. Кроме того, литий может концентрироваться в областях разрыва полимерных цепочек  $C_{60}$ , замыкая их на краях. Однако наиболее вероятным, на наш взгляд, является то, что в указанном температурном интервале происходит выделение орторомбической полимерной фазы  $C_{60}$  и образование литиевых кластеров (на это же указывают результаты ИК-спектроскопии, представленные в работе [9]). Этим можно объяснить факт сильного уменьшения сигнала ЭПР.

Исследование полимеризованных фаз кристаллов  $C_{60}$ , получаемых в результате полимеризации при высоком давлении, показало, что полимерные фазы являются неустойчивыми при высоких температурах и их высокотемпературный отжиг (620 К) приводит к восстановлению исходных мономерных фаз кристаллов  $C_{60}$ . Для ответа на вопрос, является ли устойчивой при  $T = 520$ – $620$  К описанная выше полимерная фаза фуллерита, нами было изучено влияние высокотемпературного отжига на свойства монокристаллов, легированных литием.

Прежде всего, проведенные исследования показали, что отжиг при температуре 620 К приводит к

**Рис. 5.** Лауэграмма (а) и рентгенограмма вращения (б) монокристалла  $C_{60}$ , легированного литием методом электродиффузии ( $T = 170$  К; излучение  $MoK_{\alpha}$ )

восстановлению сигнала ЭПР. В качестве иллюстрации на рис. 4б приводятся спектры ЭПР образца  $Li_xC_{60}$  после длительного хранения при комнатной температуре (кривая 1) и этого же образца после его отжига при температуре 350 К в течение одного часа. Видно, что отжиг при  $T = 620$  К приводит к восстановлению в спектре ЭПР линий X1 и X2, появление которых свидетельствует о разрыве полимерных цепочек орторомбической фазы II. Следует, однако, отметить, что полученный в результате отжига образец отличается от свежелегированных образцов  $Li_xC_{60}$  тем, что возникающие в нем ЭПР-активные центры X1 и X2 характеризуются незначительной эволюцией концентрации центров во времени.

Согласно данным рентгеновской дифракции, отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению исходной кубической структуры с параметром ячейки  $a = 14.177(2)$  Å. Однако присутствие на дифракционной картине дополнительных пиков указывает на наличие еще одной фазы с неизвестной к настоящему моменту структурой. Положения дифракционных линий, относящихся к данной фазе, не могут быть описаны с помощью параметров приведенной выше орторомбической ячейки (в противном случае данный экспериментальный факт можно было бы объяснить тем, что время отжига оказалось недостаточным для полного перехода из полимерной орторомбической фазы в кубическую). Можно предположить, что при нагреве образца от комнатной температуры до 620 К происходит еще один фазовый переход (фаза II') с формированием но-

вой структуры, следы которой мы и наблюдаем на дифракционной картине. Можно также предположить, что в процессе отжига происходит разрыв полимерных цепочек с образованием как отдельных молекул  $C_{60}$ , так и димеров  $C_{60}-C_{60}$  (переход II-II'). Кроме того, при данной температуре литиевые кластеры также могут участвовать в реакции с молекулами  $C_{60}$  (или димерами  $C_{60}-C_{60}$ ). Таким образом, высокотемпературный отжиг приводит как к образованию фаз  $Li_xC_{60}$ , так и к восстановлению исходной кубической фазы  $C_{60}$ . Однако все это является лишь предположением, и для выяснения природы неизвестной фазы необходимы более тщательные эксперименты *in situ*.

В заключение скажем несколько слов о низкотемпературной фазе I. На рис. 5 представлены лауэграмма (а) и рентгенограмма вращения (б) монокристалла  $C_{60}$ , допированного литием, снятые при  $T = 170$  К. Расщепление ряда рефлексов кубической ячейки, например,  $(220)_C$ ,  $(311)_C$  и  $(422)_C$ , указывает на то, что внедрение лития приводит к понижению симметрии. Ряд рефлексов (нерасщепленных) был отнесен к кубической сингонии с параметром  $a = 14.11$  Å. Наличие пиков кубической фазы подтверждает представленные выше данные о том, что интеркаляция лития происходит лишь в части образца. Одной из причин, затрудняющей определение структуры фазы I, является проблема реального количества фаз или структурных состояний в данном температурном интервале. Дело в том, что в процессе охлаждения образца от температуры синтеза

возможен ряд фазовых превращений, в частности, наличие фазового перехода в области температур 320–370 К. К настоящему моменту нет никакой информации о поведении описанной выше полимерной орторомбической фазы при низких температурах. Можно предположить, что при  $T < 250$  К реализуется весьма сложное состояние, включающее ряд фаз, а также, что резкое охлаждение образца после синтеза до температур  $T < 250$  К позволит решить данную проблему.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами

1) проведены исследования структуры и фазовых превращений в кристаллах  $C_{60}$ , легированных литием методом электродиффузии;

2) обнаружено, что в области температур 320–370 К в образце происходят необратимые превращения;

3) установлено, что превращения происходят лишь в части образца, причем размер данной области зависит от степени легирования;

4) определена структура новой фазы: орторомбическая, пространственная группа  $Pnnt$ , параметры решетки  $a = 14.745 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.843 \text{ \AA}$  и  $c = 9.092 \text{ \AA}$ ; молекулы  $C_{60}$  формируют полимерные цепочки вдоль кристаллографической оси  $c$ ;

5) установлено, что отжиг при температуре 620 К приводит к восстановлению сигнала ЭПР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Poirier, D. W. Owens, and J. H. Weaver, Phys. Rev. **51**, 1830 (1995).
2. A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon et al., Nature **350**, 600 (1991).
3. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropulos, and D. R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).
4. R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, D. Jerome et al., Synth. Met. **77**, 205 (1996).
5. S. Pekker, L. Forro, L. Mihaly, and A. Janossy, Sol. St. Comm. **90**, 349 (1994).
6. P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel et al., Nature **370**, 636 (1994).
7. S. Pekker, A. Janossy, L. Mihaly et al., Science **265**, 1077 (1994).
8. Г. Ю. Митронова, А. П. Савченкова, А. Ф. Майорова и др., Доклады РАН **348**, 491 (1996).
9. А. П. Савченкова, В. В. Авдеев, Н. А. Зубарева и др., ЖФХ **72**, 1337 (1998).
10. А. В. Баженов, С. И. Бредихин, В. В. Кведер и др., ЖЭТФ **116**, 1706 (1999).
11. F. Izumi, Commission on Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter № 20, 22 (1998).
12. V. Agafonov, V. A. Davydov, L. S. Kasherova et al., Chem. Phys. Lett. **267**, 193 (1997).
13. Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming et al., Science **264**, 1570 (1994).
14. M. Nucez-Requeiro, L. Marques, J.-L. Hodeau et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 278 (1995).
15. E. V. Shulakov, R. A. Dilanian, O. G. Rybchenko, and V. Sh. Shekhtman, Crystallography Rep. **41**, 39 (1996).
16. В. Л. Аксенов, Ю. А. Осипьян, В. С. Шахматов, Письма в ЖЭТФ **62**, 417 (1995).