

УДК 539.219.1

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ В ФУЛЛЕРЕНАХ С ДОБАВКАМИ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. П. А. Борисова¹, М. С. Блантер^{2, *}, В. В. Бражкин³, С. Г. Ляпин³,
В. П. Филоненко³, Е. В. Кукуева¹, О. А. Кондратьев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mike.blanter@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей и рамановской спектроскопии исследовано влияние металлических добавок (7 ат. %) на фазовые превращения при давлениях 2 и 8 ГПа в области температур 500–1100°C в фуллеритах C₆₀ и C₇₀. Показано, что карбидообразующие элементы – Fe и Al – очень сильно (на сотни градусов) повышают температуру превращения фуллеренов в рэзорентрированный графит, тогда как не карбидообразующий элемент – Ag – такого эффекта не оказывает. Объяснение эффекта стабилизации кристаллических фуллеренов дается на основе известных данных по взаимодействию металлических атомов с молекулами фуллерена и сравнения с процессами образования фуллеридов.

DOI: 10.31857/S0367676521070061

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимодействия металлов с фуллеренами представляет интерес, по крайней мере, в двух аспектах: 1) получение и исследование широкого спектра химических соединений с уникальными физическими свойствами – фуллеридов [1–4]; 2) синтез металл-матричных композиционных материалов, упрочняемых углеродными наноматериалами – фуллеренами, углеродными нанотрубками и графеном [5–11].

Фуллерены, будучи метастабильными модификациями углерода, обладают высокой химической активностью и при взаимодействии с металлами образуют разнообразные химические соединения-фуллериды [1–4], которые чаще всего получают совместным осаждением атомов металлов и молекул фуллерена в глубоком вакууме [12], химическими методами [13] и очень длительным отжигом порошков металла и фуллерена в высоком вакууме [14].

Металл-матричные композиционные материалы широко используются в авиации, железнодорожном транспорте, автостроении, судостроении и ряде других областей промышленности. С появлением углеродных наноматериалов (фуллере-

нов, углеродных нанотрубок, графена), обладающих уникальными механическими и физическими свойствами, малым удельным весом и высокими антифрикционными свойствами, начались интенсивные разработки металл-матричных композитов с этими углеродными наноматериалами [5–11]. Для создания композиций и технологий производства таких материалов необходимо изучение взаимодействия металлов с углеродными нанотрубками, графеном и фуллеренами, в том числе происходящих в них фазовых превращений при высоких температурах (ВТ) и высоких давлениях (ВД) [15–21]. Однако об образовании фуллеридов при производстве металл-матричных композитов в литературе не сообщалось. Несмотря на большое число исследований взаимодействия фуллеренов с металлами, структуры и свойств металл-матричных композиционных наноматериалов с фуллеренами, ряд вопросов изучен явно недостаточно. Это в первую очередь касается исследования фазовых превращений в фуллеренах, входящих в композиты. Ограниченное число таких исследований при высоких давлениях выполнено в области сравнительно низких температур, в которой такие превращения ограничиваются полимеризацией (см., например, [22]). Другая

особенность исследования фазовых превращений в металл-матричных композитах с фуллеренами заключается в том, что такие исследования в основном проведены с малым содержанием фуллерена (1–5 об. % [10, 11, 20, 21, 23–26]), что затрудняет исследование фазовых превращений в фуллеренах при термобарическом воздействии, в том числе при изготовлении композитов в условиях ВТВД.

Недавно мы исследовали влияние небольших концентраций порошков Fe и Al (~7 ат. % по шихтовому составу) на фазовые превращения “аморфных” и кристаллических фуллеренов C₆₀ [28] и C₇₀ [29] при высоких давлениях 2 и 8 ГПа и высоких температурах 500–1100°C и показали, что эти карбидообразующие элементы существенно, на сотни градусов, повышают температуры превращения кристаллических фуллеренов в разориентированный графит. В тоже время в “аморфных” (подвергнутых длительной механоактивации) фуллеренах эффект отсутствует. Такие результаты требуют исследовать влияние на эти превращения также не карбидообразующих элементов, чтобы убедиться, что эффект связан с химическим взаимодействием атомов металлов с молекулами фуллеренов и на этом основании обсудить возможный механизм влияния металлических добавок на эти фазовые превращения.

В настоящей работе исследовано влияние порошка Ag (~7 ат. % по шихтовому составу) на фазовые превращения кристаллических фуллеренов C₆₀ и C₇₀ при давлениях 2 и 8 ГПа в области температур 500–1100°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были использованы порошки кристаллических фуллеренов C₆₀ чистотой 99.95% и C₇₀ чистотой 99.7%. Фуллерен C₆₀ имел ГЦК кристаллическую структуру, а C₇₀ – ГПУ с небольшой примесью ГЦК, что согласуется с известными литературными данными [16–18, 27]. Порошки кристаллических фуллеренов смешивали в шаровой мельнице типа Fritsch в течение 15 мин с порошками кристаллических металлов Al, Fe или Ag (7 ат. % по шихтовому составу).

До спекания порошковые композиции из фуллерена и металлической добавки запрессовывали в таблетки диаметром 5 мм и высотой 2.5–3 мм при давлении 600 МПа. Синтез образцов при высоких давлениях 2 и 8 ГПа и высоких температурах (500, 800 и 1100°C) проводили в ИФВД РАН на гидравлическом прессе с усилием до 9.8 МН в камере высокого давления типа “тороид” в квазигидростатических условиях [30, 31]. Передающей давление средой являлся литографский камень. Калибровку давления проводили по фиксации фазовых переходов в Вi (2.55 и 7.7 ГПа) при ком-

натной температуре. Погрешность определения давления была ±0.2 ГПа. Образец нагревали со скоростью ~50°C/с до заданной температуры, выдерживали 180 с, охлаждали примерно с такой же скоростью до комнатной температуры и разгрузили. Температурный градиент по высоте образца при выдержке не превышал 20°C. В результате термобарической обработки получали плоские цилиндрические образцы диаметром 5 мм и толщиной ~2 мм. Все дальнейшие исследования на этих образцах проводили при нормальном давлении и комнатной температуре (ex-situ).

Для оценки остаточной концентрации металла в образцах проводили рентгеноспектральный микроанализ при помощи электронно-ионного микроскопа Versa 3D (ThermoFisher Scientific, США), снабженного системой энерго-дисперсионного микроанализа (EDAX, США). Было показано, что после перемешивания фуллеренов с порошками Fe или Al и последующего спекания в образцах остается 4–6 ат. % металла. К этим цифрам нужно относиться осторожно, поскольку определение состава этим методом в неоднородном образце происходит в небольшом числе локальных мест. Однако они все же показывают, что значительная часть введенных в фуллерен количеств металлов сохраняется в образце после его спекания.

Для исследования структуры образцов были использованы методы дифракции нейтронов (фуллерены без добавок и с добавками Al и Fe) и рентгеновских лучей (фуллерены с добавками). Нейтронные дифракционные исследования проводили на многодетекторном (224 детектора) дифрактометре ДИСК [32] при мощности ядерного реактора 4–5.5 МВт, на длине волны монохроматических тепловых нейтронов $\lambda = 0.1668$ нм.

Исследование методом рентгено-фазового анализа проводилось на дифрактометре Rigaku SmartLab в геометрии расходящегося пучка, съемка по схеме Брэгга–Брентано. Использовалось характеристическое Cu K α излучение с длиной волны $\lambda = 0.154$ нм. Измерение рентгеновских дифрактограмм проводилось без использования β фильтра для увеличения интенсивности пиков от углеродной фазы, поэтому на рентгенограмме присутствуют малоинтенсивные K β -линии, положение которых соответствует этой характеристической линии.

Микро-рамановские исследования были проведены при комнатной температуре в конфигурации обратного рассеяния, используя спектрометр TriVista 555 с охлаждаемым жидким азотом ССД детектором и микроскоп Olympus BX51. Для возбуждения использовалась линия 488 нм аргонового лазера. Чтобы избежать перегрева образца, мы изучили влияние мощности лазера на спектры комбинационного рассеяния фуллерена.

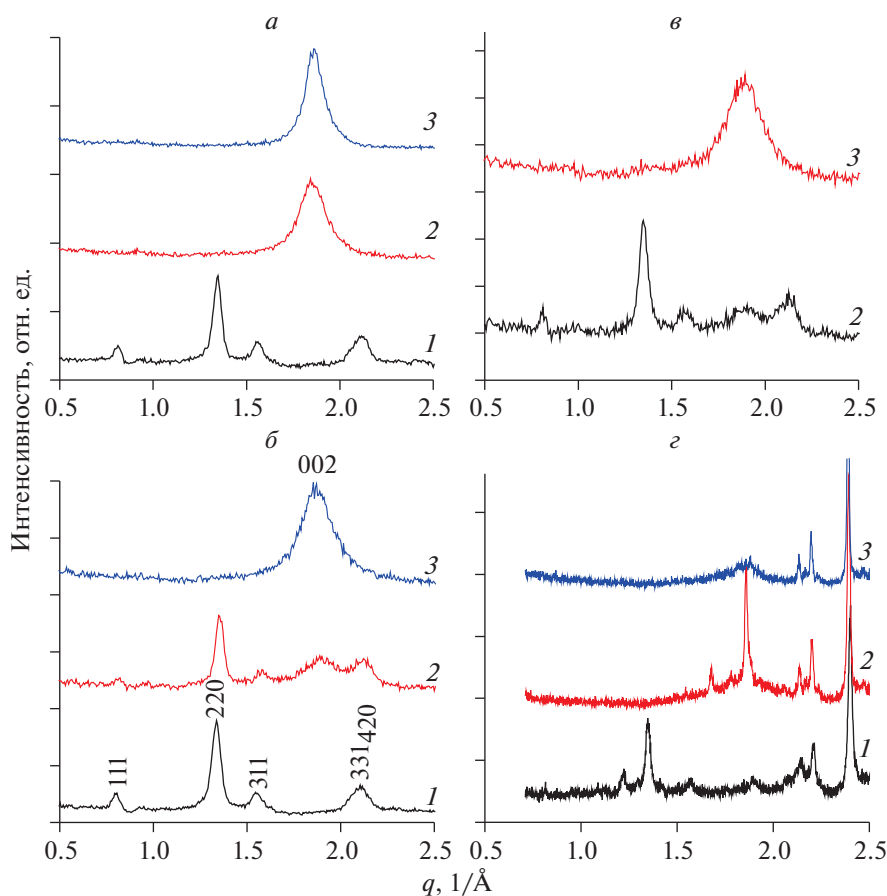


Рис. 1. Дифракционные нейтронные (*а, б, в*) и рентгеновский (*г*) спектры фаз, полученных при давлении 8 ГПа и температурах 500 (*1*), 800 (*2*) и 1100°C (*3*) образцов кристаллического фуллерена C_{60} без добавок (*а*) и с 7 ат. % Al (*б*), с 7 ат. % Fe (*в*) и с 7 ат. % Ag (*г*).

Уже при относительно умеренных мощностях лазера (>1 мВт на образце, объектив $50\times$ ($NA = 0.50$), экспозиция более 10 мин) на месте лазерного пятна были видны изменения цвета, а спектр комбинационного рассеяния изменялся со временем, что свидетельствовало о протекании в исследуемом образце структурных превращений из-за его нагревания. Этого не наблюдалось, если мощность лазера составляла ~ 0.1 мВт на образце и использовался $10\times$ объектив ($NA = 0.25$). При этом экспозиция была 60 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифракционные исследования

На рис. 1 представлены дифракционные спектры кристаллического фуллерена C_{60} без добавок и с добавками Al, Fe и Ag. Поскольку представленные спектры фуллерена C_{60} без добавок и с добавками Al и Fe снимались на нейтронах, а с Ag — на рентгеновском излучении, т.е. при разных длинах волн, мы представили все спектры в координатах интенсивность — вектор рассеяния $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Ранее мы

эти нейтронные спектры привели в публикации [28] в формате интенсивность — дифракционный угол и в более широком диапазоне этих углов. Спектры с Ag публикуются нами впервые.

На рис. 1а представлены нейтронограммы образцов кристаллического фуллерена C_{60} без металлических добавок, синтезированных при давлении 8 ГПа и различных температурах. В нелегированном кристаллическом фуллерене при 500°C сохраняется кристаллический ГЦК фуллерен с наиболее интенсивными максимумами (111), (220) и (311) и существенно менее интенсивными — при больших дифракционных углах. При 800°C кристаллический фуллерен превращается в разориентированный графит, в спектре которого наблюдаются сильно уширенный максимум, характерный для разупорядоченного графита. Его центр располагается при $q \approx 1.8$ 1/Å и соответствует линии (002) графита. При 1100°C также получается разориентированный графит. Поскольку фуллерен является метастабильной модификацией, его превращение в графит при нагревании является необратимым и после охлаждения до комнатной

Таблица 1. Верхняя температурная граница T сохранения структуры кристаллического фуллерена после спекания при высоких температурах и высоких давлениях P

Добавка металла, 7 ат. %	Без добавки		Al		Fe		Ag	
	P , ГПа	T , °C	P , ГПа	T , °C	P , ГПа	T , °C	P , ГПа	T , °C
	2	500	2	800	2	1100	2	500
	8	500	8	800	8	800	8	500
			C_{60}					
			C_{70}					
	2	500	2	800	2	800	2	500
	8	500	8	800	8	800	8	500

температуры мы исследуем структуру, которая образовалась при высоких температурах. Изменение давления от 2 до 8 ГПа не оказывает принципиального влияния на эту схему фазовых превращений. Наблюдаемые в настоящей работе фазовые превращения кристаллического фуллерена C_{60} при высоких температурах и высоких давлениях хорошо согласуются с данными многочисленных работ (см., например, [19, 27]).

Присутствие Al (рис. 1б), Fe (рис. 1в) и Ag (рис. 1г) не изменяет описанную выше схему фазовых превращений, но Al и Fe существенно повышают устойчивость фуллерена к термобарическому воздействию, а Ag практически на нее не влияет. В кристаллическом фуллерене C_{60} оба легирующих элемента – Al и Fe – существенно замедляют превращение фуллерена в разориентированный графит (повышают температуру превращения, см. табл. 1). Если в образцах с исходным кристаллическим фуллереном без добавок, синтезированных при 500°C (2 и 8 ГПа) частично (или полностью) остается ГЦК кристаллический фуллерен, а при 800°C образуется разориентированный графит, то в фуллерене с добавками Fe и Al кристаллический фуллерен с ГЦК решеткой сохраняется при температуре синтеза 800°C, т.е. температура превращения кристаллического фуллерена в разупорядоченный графит повышается не меньше, чем на 300°C. В кристаллическом фуллерене C_{60} с Fe при 2 ГПа кристаллический фуллерен сохраняется даже при 1100°C, тогда как введение Ag такого эффекта не дает (табл. 1). Увеличение температуры превращения кристаллического фуллерена в разориентированный графит при уменьшении давления согласуется с данными [15].

Аналогичные эффекты наблюдаются и в кристаллическом фуллерене C_{70} : введение Fe и Al повышает температуру превращения кристаллического фуллерена в разориентированный графит не менее, чем на 300°C ([29], см. рис. 2 и табл. 1 в настоящей работе). В то же время введение Ag в кристаллический фуллерен C_{70} не влияет на эту температуру (рис. 2 и табл. 1), как и в случае фуллерена C_{60} . Сильное повышение температуры превращения кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} в разориентированный графит при введении

небольших количеств Al и Fe – новый, интересный и необычный результат, не описанный в литературе (кроме наших недавних работ [28, 29]).

Различие между фуллеренами с алюминием и железом проявляется в том, что образующийся при 1100°C разориентированный графит в фуллерене с железом уже начинает превращаться в нанокристаллический графит, тогда как в фуллерене без добавок и в фуллерене с алюминием в дифракционном спектре наблюдаются широкие гало, типичные для разориентированного графита. Слабое различие во влиянии на превращения фуллерена при ВТВД двух металлов, различным образом взаимодействующих с углеродом – Al и Fe – является результатом, требующим дальнейшего исследования.

На дифракционных спектрах кроме рефлексов углеродных фаз – кристаллического фуллерена и

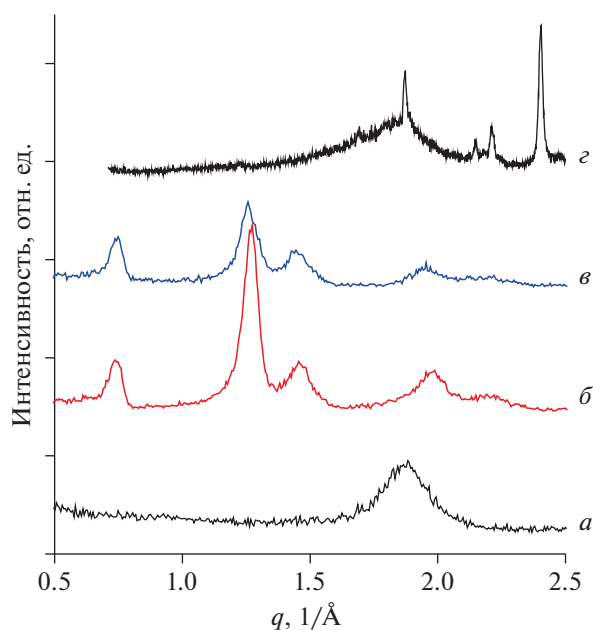


Рис. 2. Дифракционные нейтронные (а, б, в) и рентгеновский (г) спектры фаз, полученных при давлении 8 ГПа и температуре 800°C образцов кристаллического фуллерена C_{70} без добавок (а), с 7 ат. % Al (б), с 7 ат. % Fe (в) и с 7 ат. % Ag (г).

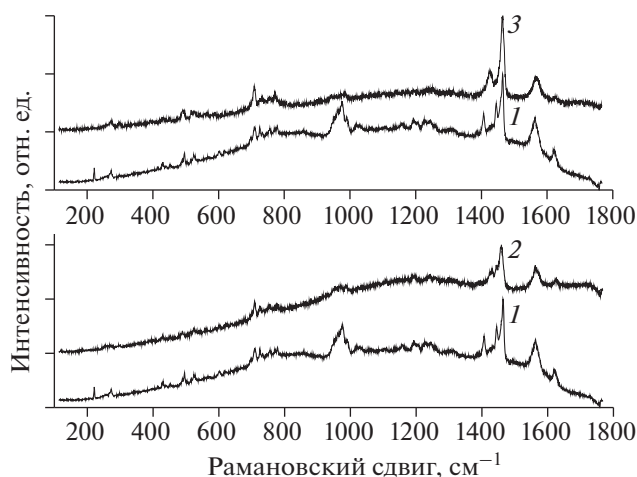


Рис. 3. Рамановские спектры образцов кристаллического фуллерена C_{60} , синтезированных при 500°C : 1 – без добавок, давление 2 ГПа; 2 – с 7 ат. % Fe, давление 2 ГПа; 3 – с 7 ат. % Al, давление 8 ГПа.

разупорядоченного графита, были также обнаружены линии металлов и карбидов, но не удалось обнаружить присутствие фуллеридов. Al и Fe образуют карбиды Al_4C_3 , Fe_3C , Fe_7C_3 а Ag карбидов не образует. Различие фазовых превращений фуллеренов с карбидообразующими элементами и с не карбидообразующим элементом свидетельствует о том, что сильное повышение устойчивости кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} при введении небольших концентраций Fe и Al связано с химическим взаимодействием металлов с углеродом.

Рамановские спектры

Рамановские спектры фуллеренов с добавками металлов могут дать информацию о влиянии этих добавок на химические связи в фуллеренах. На рис. 3 и 4 сравниваются такие спектры фуллеренов C_{60} и C_{70} без добавок (кривые 1) и с добавками Fe (кривые 2) и Al (кривые 3), синтезированных при 500°C . Эти данные хорошо согласуются с результатами дифракции: на всех приведенных кривых наблюдаются спектры кристаллических фуллеренов [17, 33]. Введение Fe и Al заметно изменяет рамановские спектры фуллеренов, и эти изменения для двух металлов подобны.

Изменения спектров в фуллерене C_{60} сводится к следующему: исчезают или существенно уменьшаются полосы в районе частот 230, 980, $1430\text{--}1460\text{ см}^{-1}$. В тоже время есть и некоторое различие во влиянии Al и Fe. Так, в фуллерене с Al появляется полоса при $\sim 1450\text{ см}^{-1}$. Описанные выше изменения Рамановского спектра фуллерена C_{60} в результате добавок Fe существенно отличаются от изменений этого спектра при образовании фуллерида $Fe\text{--}C_{60}$ с той же концентра-

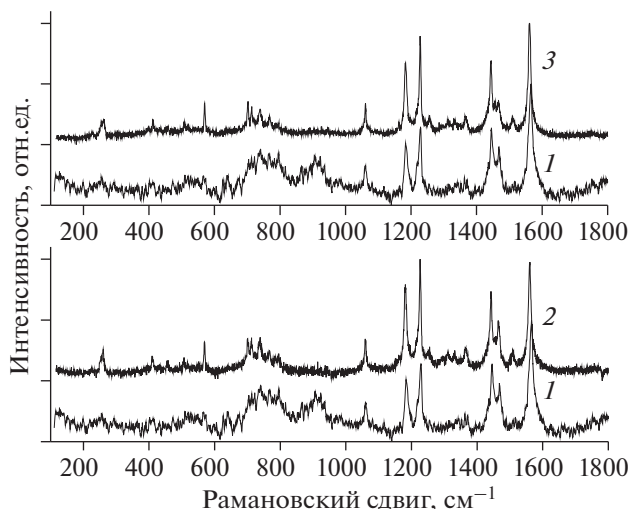


Рис. 4. Рамановские спектры образцов кристаллического фуллерена C_{70} , синтезированных при 500°C и давлении 8 ГПа: 1 – без добавок; 2 – с 7 ат. % Fe; 3 – с 7 ат. % Al. Данные для построения этого рисунка взяты из [29].

цией Fe (7 ат. %). Если в нашем случае введение Fe уменьшает интенсивность или даже убирает некоторые зоны, то в фуллериде, наоборот, появляется значительное число новых зон [12], что подтверждает дифракционные данные об отсутствии в наших образцах заметных количеств фуллеридов.

В случае фуллерена C_{70} (рис. 4) суживаются полосы в районе 270 и $650\text{--}850\text{ см}^{-1}$, появляется острый максимум при $\sim 570\text{ см}^{-1}$, пропадает широкая полоса в районе $850\text{--}950\text{ см}^{-1}$, появляется максимум при 1510 см^{-1} . Различие между Al и Fe заключается в уменьшении полосы при 1470 см^{-1} в случае Fe.

В целом различия в спектрах свидетельствуют о влиянии Fe и Al на межатомные связи в фуллеренах, однако на основе этих данных мы не можем сказать, какие конкретно изменения произошли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Настоящая работа показала, что небольшие добавки ($\sim 4\text{--}6$ ат. %) карбидообразующих элементов – Al и Fe – очень существенно повышают устойчивость порошков кристаллических фуллеренов против превращения их в разориентированный графит при кратковременном (3 мин) нагреве в условиях высокого давления. Не карбидообразующий элемент – Ag такого влияния не оказывает, т.е. эффект связан с химическим взаимодействием атомов металлов с фуллереном. При этом образовании фуллеридов не обнаружено. В то же время Fe и Al не оказывают такого воздействия на разупорядоченные (механоактивированные, “аморфные”) фуллерены C_{60} и C_{70} [28, 29].

Атомы металлов могут располагаться внутри или снаружи молекулы фуллерена [34]. Химическая связь осуществляется путем передачи электронов от металлического атома к молекуле фуллерена [35, 36]. В случае расположения металлических атомов внутри молекулы фуллерена металлические атомы стабилизируют молекулу фуллерена [3, 36]. Такие устойчивые химические соединения получаются при взаимодействии атомов металлов с молекулами фуллеренов, как это имеет место при их совместном осаждении в вакууме [12] или химическими методами [13]. При взаимодействии порошков металла в условиях высоких температур для получения фуллеридов требуется длительный отжиг [14]. В этом случае взаимодействие металла с фуллереном затрудняется наличием поверхностей порошинок, границ зерен внутри порошинок и большей длиной диффузионных путей для достижения атомами металла молекул фуллерена. В нашем случае, когда также взаимодействуют порошки фуллерена с порошками металлов и время синтеза ограничено 3 мин, можно ожидать, что будет интеркалирована лишь сравнительно ограниченная часть молекул фуллерена. Этого оказывается достаточным для стабилизации кристаллической решетки фуллерена, но недостаточно для превращения фуллерена в фуллерид. Однако согласно работе [14], можно ожидать, что при достаточно длительных временах контакта порошков металла и фуллерена процесс интеркалирования пройдет достаточно далеко и образуются фуллериды. С точки зрения изложенного выше обнаруженное нами в [28, 29] сильное повышение устойчивости кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} за счет небольших добавок Fe и Al есть результат стабилизации молекул фуллеренов за счет их интеркалирования на промежуточной стадии процесса образования фуллеридов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженное ранее [28, 29] сильное повышение стабильности кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} при добавлении небольших количеств карбидообразующих металлов Fe и Al, проявляющееся в сильном (на сотни градусов) повышении температуры превращения фуллерена в разориентированный (аморфный) графит при давлениях 2–8 ГПа, не наблюдается при добавлении не карбидообразующего металла – Ag. В порошках кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} с добавками Fe и Al, синтезированных при высоких давлениях и высоких температурах не обнаружено методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов и рамановской спектроскопии образование фуллеридов. Наблюдаемое влияние металлов на устойчивость фуллеренов объясняется как результат промежуточного этапа образования фуллеридов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-02-00162-а; П.А. Борисова и М.С. Блантер; подготовка металл-углеродной смеси, дифракционные исследования) и РНФ (проект № 19-12-00111; В.В. Бражкин; эксперименты при высоких давлениях).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cerón M.R., Maffèis V., Stevenson S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 468. P. 16.
2. *Balch A.L., Winkler K.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 3812.
3. *Yang S., Wei T., Jin F.* // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 5005.
4. *De Silva T.N.* // Phys. Rev. 2019. V. 100. Art. No. 55106.
5. *Turan M.E.* // J. Alloys Comp. 2019. V. 788. P. 352.
6. *Sizonenko O., Prokhorenko A., Torpakov A. et al.* // AIP Adv. 2018. V. 8. Art. No. 085317.
7. *Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A.* // Intern. Mater. Rev. 2010. V. 55. P. 41.
8. *Tjong S.C.* // Mater. Sci. Engin. 2013. V. 74. P. 281.
9. *Ojiyed T., Davaasambuu B.A.* // Sol. St. Phenom. 2019. V. 288. P. 124.
10. *Shin J., Choi K., Shiko S. et al.* // Compos. B. 2015. V. 77. P. 194.
11. *Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova. I. et al.* // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. Art. No. 112601.
12. *Talyzin A.V., Jansson U.* // Thin Sol. Films. 2003. V. 429. P. 96.
13. *Kowalska E.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 60. P. 187.
14. *Chen X.H., Chi D.H., Sun Z. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 5729.
15. *Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 2015. V. 83. P. 104.
16. *Blank V.D., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A. et al.* // Phys. Lett. A. 1998. V. 248. P. 415.
17. *Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al.* // Diamond Rel. Mater. 2018. V. 85. P. 74.
18. *Verheijen M.A., Meekes H., Meijer G. et al.* // Chem. Phys. 1992. V. 166. P. 287.
19. *Sundqvist B.* // Adv. Phys. 1999. V. 48. P. 1.
20. *Lukina I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E. I. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. Art. No. 012050.
21. *Ладьянов В.И., Никонова Р.М., Мерзлякова М.А. и др.* // Персп. матер. 2010. № 9. С. 158.
22. *Pei C., Wang L.* // MRE. 2019. V. 4. Art. No. 028201.
23. *Борисова П.А., Блантер М.С., Бражкин В.В., Фило-ненко В.П.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. С. 1417.
24. *Борисова П.А., Блантер М.С., Соменков В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 11. С. 1478; *Borisova P.A., Blanter M.S., Somenkov V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. P. 1205.
25. *Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al.* // J. Alloys Comp. 2016. V. 656. P. 383.

26. Chernogorova O., Potapova I., Drozdova E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. Art. No. 043110.
27. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. In: Comprehensive hard materials. Elsevier, 2014. P. 539.
28. Борисова П.А., Блантер М.С., Бразжкин В.В., Филоненко В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 1027; Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V., Filonenko V.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 851.
29. Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. // Mater. Lett. 2020. V. 277. Art. No. 128307.
30. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. // High Pres. Res. 2004. V. 24. P. 371.
31. Филоненко В.П., Зибров И.П., Антанович А.А. и др. // Персп. матер. 2012. № 3. С. 1; Filonenko V.P., Zibrov I.P., Antanovich A.A. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2012. V. 3. P. 356.
32. Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Meth. 1988. V. A264. P. 367.
33. Kimbell J.B., Crittenden C.M., Steward W.J. et al. // Nanosci. Meth. 2014. V. 3. P. 40.
34. Lipiao Bao, Ping Peng, Xing Lu // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 810.
35. Shen W., Hu S., Lu X. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5748.
36. Caliskan S. // J. Cluster. Sci. 2021. No. 1. P. 77.

Phase transformations at high pressures and temperatures in fullerenes with metal additives

**P. A. Borisova^a, M. S. Blanter^{b,*}, V. V. Brazhkin^c, S. G. Lyapin^c, V. P. Filonenko^c,
E. V. Kukueva^a, O. A. Kondratev^a**

^aNational Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

^bMIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

^cInstitute for High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 108840 Russia

*e-mail: mike.blanter@gmail.com

The influence of metal additives (7 at %) on phase transformations at pressures of 2 and 8 GPa in the temperature range of 500–1100°C in fullerites C₆₀ and C₇₀ has been studied by neutron and X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It is shown that carbide-forming elements—Fe and Al—very strongly (by hundreds of degrees) increase the temperature of transformation of fullerenes into disorientated graphite, while the non-carbide-forming element—Ag—does not have such an effect. The explanation of the stabilization effect of crystalline fullerenes is given on the basis of known data on the interaction of metal atoms with fullerene molecules and comparison with the processes of fulleride formation.