

Интеркалирование фуллерита C_{60} гелием и аргоном при нормальных температуре и давлении

Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, А.И. Прохвятилов,
М.А. Стржемечный

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

Статья поступила в редакцию 30 января 2003 г.

Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии изучено влияние интеркалирования фуллерита C_{60} атомами гелия и аргона на структурные характеристики фуллерита. Насыщение образцов проводилось при комнатной температуре и нормальном давлении. Полученные зависимости параметра решетки и полуширины некоторых отражений от времени интеркаляции атомами гелия позволили сделать вывод, что заполнение пустот в решетке C_{60} происходит в два этапа. Вначале относительно быстро гелий заполняет октаэдрические пустоты, а затем — значительно медленнее — тетраэдрическую подсистему. Обнаружено влияние обоих интеркалянтов на полуширину, интенсивность отражений, параметры решетки матрицы, температуру фазового перехода, скачок объема на переходе и коэффициенты теплового расширения фуллерита C_{60} .

Методом порошкової рентгенівської дифрактометрії вивчено вплив інтеркалювання фуллерита C_{60} атомами гелію та аргону на структурні характеристики фуллериту. Насичення зразків відбувалося при кімнатній температурі та нормальному тиску. Отримані залежності параметра ґратки та напівширини деяких відбиттів від часу інтеркалювання атомами гелію дозволили зробити висновок, що насичення порожнин в ґратці C_{60} відбувається в два етапи. Спочатку відносно швидко гелій заповнює октаедричні порожнини, а потім — значно повільніше — тетраедричну підсистему. Виявлено вплив обох інтеркалянтів на напівширину, інтенсивність відбиттів, параметри ґратки матриці, температуру фазового переходу, стрибок об'єму на переході та коефіцієнти теплового розширення фуллерита C_{60} .

PACS: 61.10.Nz, 81.05.Tr, **64.70.—p**

Введение

В настоящее время интенсивно проводится изучение процессов насыщения новых углеродных материалов (фуллериты, нанотрубки) атомами и молекулами, которые вступают во взаимодействия различной природы с матрицей. Одна из причин этого интереса — желание понять микроскопические детали инфузии с целью научиться управлять технологией получения новых веществ на основе углеродных материалов. Фуллерит C_{60} как матрица является в этом отношении едва ли не наиболее часто исследуемым веществом. Уже вскоре после открытия фуллерита C_{60} было проведено его интеркалирование атомами щелочных металлов [1–11] и

получены органические сверхпроводники нового типа с относительно высокими температурами сверхпроводящего перехода [5–8].

Фуллерит C_{60} во всей области существования твердой фазы имеет по расположению центров тяжести молекул кубическую гранцентрированную решетку с довольно большими тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами. На каждую молекулу C_{60} в решетке приходится 2 тетраэдрические и 1 октаэдрическая пустоты, средний диаметр которых составляет 2,2 Å и 4,2 Å соответственно [12,13]. Это позволяет получать на основе фуллерита C_{60} разнообразные растворы внедрения в широком концентрационном интервале.

Особое место занимает интеркалирование частицами, которые не вступают в гомеоплярную связь с матрицей. Атомы инертных элементов, простые двух- и трехатомные молекулы, имеют газокинетические диаметры, заметно большие размеров тетраэдрических и сравнимые с размером октаэдрических пустот. Поэтому при интеркалировании часто происходит заполнение только октаэдрических пустот. Не вступая в химическую связь с матрицей, такие примеси внедрения оказывают, однако, заметное влияние на энергию решетки и термодинамические свойства фуллерита. В результате происходит смещение температуры ориентационного фазового перехода [14–17], наблюдается изменение параметров и объема решетки [14,15,18,19], сжимаемости [20], коэффициентов теплового расширения [21], диффузионной кинетики [22] и процесса стеклования [19]. В случае же существенного различия размеров и симметрии примесной компоненты и октаэдрических пустот, как например при интеркалировании C_{60} диоксидом углерода CO_2 [23], молекулы примеси оказывают сильное влияние на ориентационный порядок молекул и симметрию кристаллов матрицы. Структура низкотемпературной фазы чистого фуллерита C_{60} при этом может понижаться от кубической $Pa\bar{3}$ симметрии до моноклинной $P2_1/n$. В работах [24,25] проведены исследования фуллерита C_{60} , интеркалированного молекулами азота и кислорода, с использованием прецизионных методов, дилатометрического, нейтронографического и неупругого рассеяния нейтронов. Показано, что, несмотря на слабую силовую связь молекул $N_2(O_2)$, помещенных в октаэдрические пустоты, наблюдаются значительные структурные изменения и влияние не только на ориентационный высокотемпературный переход, но и на процесс стеклования в области низких температур. Интеркалирование же молекулами CO практически полностью исключает возможность формирования в C_{60} стеклоподобного состояния [19].

В указанных выше работах исследования проведены на поликристаллических образцах, интеркалированных при довольно высоких давлениях (от единиц до нескольких десятков килобар) и при температурах в несколько сотен градусов Цельсия [14–16], или же на образцах, компактированных давлением до 10 кбар при комнатной температуре [21]. В этих условиях возможны частичная полимеризация фуллерита C_{60} [20] и образование в образцах дефектов в виде полимерных комплексов или цепочек. При изучении физических свойств таких объектов выделение в чистом виде эффекта интеркалирования, естественно, затруднено. Поэтому весьма важное значение приобретают эксперименты

на образцах, свободных от напряжений и интеркалированных атомами инертных элементов или простыми молекулярными веществами при нормальных давлениях и температуре. Необходимо также отметить, что, несмотря на относительно большое число работ по интеркалированию C_{60} простыми молекулярными веществами, физическая природа их воздействия на матрицу остается еще до конца не выясненной. Поэтому весьма важна любая информация о поведении примеси в пустотах. В этом отношении представляют несомненный интерес результаты исследований, проведенных в работах [26–28], по влиянию температуры и давления на динамику вращательного движения молекул в октаэдрических пустотах и их взаимодействия с окружающими молекулами C_{60} .

Исходя из приведенных выше аргументов и разумного предположения о том, что гелий наиболее легко проникает в пустоты кристаллической решетки фуллерита, изучен процесс инфузии атомов He в кристаллиты C_{60} при относительно низких давлениях (~ 1 бар) и температурах $\sim (300 \pm 10)$ К. Процесс насыщения исследован с помощью порошковой рентгенографии. Особое внимание уделено установлению характера влияния примеси гелия на ориентационный фазовый переход и на процесс ориентационного стеклования. Часть предварительных результатов по исследованию влияния гелия на структурные характеристики C_{60} опубликована в кратком сообщении [29]. Отметим, что при $T < 20$ К в [30] были измерены коэффициенты линейного теплового расширения фуллерита C_{60} , интеркалированного, как и в данном исследовании, атомами He при комнатной температуре и давлении 1 атм. В настоящей работе приведены также результаты для образцов фуллерита C_{60} , интеркалированного более тяжелым инертным элементом аргоном.

Методика эксперимента

В экспериментах использован особо чистый (99,98 %) поликристаллический фуллерит C_{60} . Порошок фуллерита с целью дегазации предварительно выдерживали несколько суток в вакууме 10^{-3} мм Hg при температуре $100^\circ C$. Затем при комнатной температуре камеру с образцом заполняли газом He до давления 1 атм, и в этой среде фуллерит C_{60} выдерживали в течение нескольких месяцев. В начале интеркалирования с интервалом в 0,5–10 ч, а на более поздних этапах с интервалом 100–200 ч производили съемки достаточно полных рентгеновских дифрактограмм и определение величины параметра решетки C_{60} при комнатной температуре. Периодически производили съемки в ограниченном

интервале углов при изменении температуры от ~ 50 К до комнатной с интервалом 10–20 К. В частности, такая съемка была произведена после окончания первого этапа быстрого насыщения образца (см. ниже). Такие рентгенограммы получали как при нагреве, так и при охлаждении образцов. Температурный интервал исследований выбирали так, чтобы имелась возможность проследить за изменением структурных характеристик интеркалированного C_{60} в области температур ориентационного фазового превращения T_c и стеклования T_g .

Кроме определения параметров решетки, также исследовали температурные зависимости полуширины рентгеновских отражений. Эти характеристики служили независимыми данными, позволяющими с достаточной степенью достоверности судить о состоянии, распределении интеркалянта в матрице C_{60} и его локальном влиянии на кристаллическую решетку.

Исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, автоматизированном на базе персонального компьютера РС-286, в специальном рентгеновском газопроточном криостате, обеспечивающем стабилизацию температуры образцов с погрешностью $\pm 0,1$ К в каждой точке температурного интервала 15–300 К. Использовано $K\alpha$ излучение никелевого анода ($\lambda = 1,6591 \text{ \AA}$). Погрешность в определении решеточного параметра чистого и интеркалированного фуллерита составляла 0,02 %. С такой точностью были измерены решеточные параметры в реперных точках — при комнатной температуре и 15 К, в которых была проведена съемка полных дифрактограмм. Это позволило произвести усреднение данных при этих температурах с высокой надежностью. Исследование температурной зависимости параметра решетки в промежуточном интервале базировалось на измерениях температурной сдвижки трех наиболее интенсивных линий (111), (220) и (311) относительно их положения в реперных точках.

О кинетике заполнения пустот решетки C_{60} мы судили по влиянию примеси на параметр решетки, полуширину и интенсивность рентгеновских отражений в процессе насыщения. При этом привлекались независимые измерения этих величин, проведенные другими авторами [16,18,31] при повышенных давлениях и температурах. Учитывались данные нейтронной спектроскопии [32,33], а также результаты исследований адсорбции и десорбции [34,35], позволяющие оценить верхний предел заполнения пустот атомами и простыми молекулами. Данные об изменении полуширины и интенсивности рентгеновских отражений в период насыщения образцов позволили нам также сделать некоторые за-

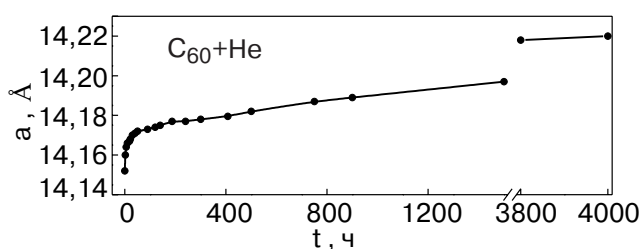


Рис. 1. Изменение параметра кубической ГЦК решетки фуллерита C_{60} от времени его выдержки в атмосфере гелия под давлением 1 атм при $T = 295$ К.

ключения о кинетике диффузионных процессов атомов He в кристаллах C_{60} .

Результаты и обсуждение

Интеркалирование гелием

Насыщение поликристаллических образцов фуллерита C_{60} атомами He производилось при комнатной температуре и давлении 1 атм довольно длительное время (до 4000 ч). При этом наблюдался непрерывный рост во времени параметра решетки фуллерита. На рис. 1 приведена типичная кривая изменения параметра решетки фуллерита со временем $a(t)$ при выдержке образцов в атмосфере гелия. Видно, что процесс интеркалирования, характеризуемый кривой $a(t)$, состоит из двух четко различающихся этапов. На первом этапе происходит относительно быстрый (за ~ 50 –60 ч) выход $a(t)$ на участок относительно слабой, но почти линейной зависимости от времени. Параметр решетки на первой стадии возрастает приблизительно на $0,022 \text{ \AA}$ (или 0,16 %). При дальнейшей длительной выдержке до 4000 ч $a(t)$ увеличивается почти вдвое относительно первого этапа, а именно, на $0,045 \text{ \AA}$ (или 0,32 %), при разумной экстраполяции. Предположение о двухстадийности однозначно подтверждается зависимостью полуширин отражений Δ_{hkl} от времени. На рис. 2 приведены наиболее типичные зависимо-

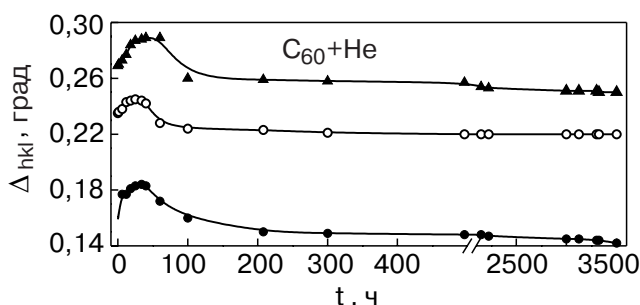


Рис. 2. Изменение полуширины рентгеновских отражений (111) (●), (220) (▲) и (311) (○) от времени насыщения фуллерита C_{60} гелием при давлении 1 атм и $T = 295$ К.

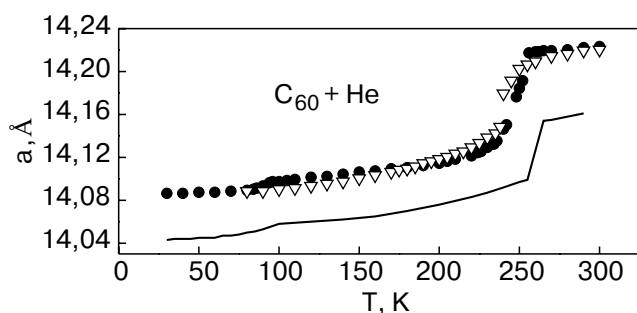


Рис. 3. Температурные зависимости параметра кубической решетки чистого фуллерита C_{60} (—) [36] и интеркалированного атомами He. Данные получены при нагреве (●) и охлаждении (▽) образцов, находящихся в атмосфере гелия.

сти $\Delta_{hkl}(t)$. Видно, что на первом этапе интеркалирования полуширина линий (111), (220) и (311) увеличивается более чем на 50 % относительно обычно наблюдаемой для чистого фуллерита. Это свидетельствует о высоком уровне возникающих при интеркаливании статических локальных искажений матрицы, обусловленных неоднородностью деформации решетки вблизи пустот, занятых атомами примеси. Весьма неожиданным оказалось наблюдение резкого уменьшения полуширины линий при временах интеркалирования 50–100 ч (рис. 2) и более медленного ее спада при больших временах. Вся совокупность структурных данных и, в особенности, наличие двух участков, нам кажется, дает возможность достаточно надежно восстановить процесс насыщения фуллерита C_{60} гелием. Учитывая энергетику и геометрию пустот в ГЦК решетке, можно предположить, что октаэдрические пустоты должны заполняться более легко по сравнению с тетраэдрическими. Поэтому на первом этапе заполняются практически все октаэдрические пустоты, начиная, естественно, с приповерхностных слоев, что в начале первой стадии должно приводить к существенной пространственной неоднородности в распределении интеркалянта и, как следствие, к неоднородности деформаций. Естественно, что процесс заполнения пустот в глубинных слоях заметно более медленный и определяется междуузельной диффузией атомов He из приповерхностных слоев. Освобождающиеся при этом октаэдрические пустоты заполняются новой партией атомов. Такой эффект наблюдался и в других экспериментах по интеркаливанию C_{60} [22]. По мере того как заполняются кристаллиты по всему их объему, степень неоднородности уменьшается и величина полуширины возвращается практически к своему прежнему значению. Таким образом, первый этап завершается однородным и, предположительно, полным насыщением октаэдрической

подсистемы. Вследствие малого размера атомов He (номинальный атомный радиус He равен 0,93 Å [18,22]) возможно заполнение не только октаэдрических, но и тетраэдрических полостей ГЦК решетки фуллерита. Непрерывный медленный рост параметра решетки a матрицы на втором, более длительном, этапе определяется тем, что начинает заполняться тетраэдрическая подсистема, причем фактически однородно по всему объему кристаллита за счет диффузионного проникновения интеркалянта. Уход интеркалянта из октаэдрической системы в тетраэдрическую быстро восполняется извне кристаллита в результате значительно более быстрой диффузии по октаэдрическим пустотам. Сравнивая длительности двух этапов, можно провести следующую грубую оценку: коэффициент диффузии в октаэдрической подсистеме более чем на два порядка больше, чем в тетраэдрической. Отметим, что процесс интеркалирования октаэдрических пустот атомами большего диаметра происходит значительно быстрее в условиях повышенного давления. Так, при выдержке C_{60} в среде газа He под давлением 2,75 кбар выход $a(t)$ на полную независимость от времени наблюдается уже при $t > 10$ ч [18].

Для предельно насыщенных гелием образцов C_{60} было проведено исследование температурных зависимостей параметра решетки a при нагреве и охлаждении в интервале температур 30–300 К. Полученные результаты в сравнении с чистым фуллеритом [36] приведены на рис. 3. Видно, что заполнение гелием октаэдрических (возможно, и тетраэдрических) пустот кубической решетки C_{60} приводит к значительному увеличению ее параметров (в среднем на 0,3 %) во всем исследованном температурном интервале, смещению температуры ориентационного фазового перехода почти на 10 К в область низких температур, уменьшению практически вдвое скачка параметра (объема) решетки на фазовом переходе и увеличению коэффициентов теплового расширения вблизи температуры перехода. При этом интеркалирование атомами гелия слабо влияет на процесс стеклования. Обусловленная стеклованием особенность на температурной зависимости $a(t)$ наблюдается практически при той же температуре, что и в чистом фуллерите, однако несколько уменьшается по величине изменения параметра решетки.

Нами не обнаружено заметного влияния циклов нагрева и охлаждения образцов на температурные зависимости параметра решетки интеркалированного атомами He фуллерита C_{60} . При охлаждении наблюдается только незначительная сдвигка к низким температурам ориентационного и стекольного переходов (см. рис. 3).

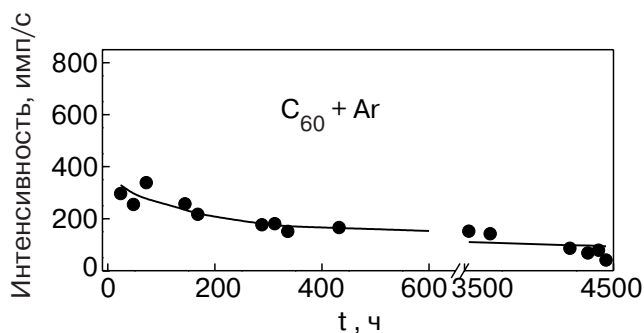


Рис. 4. Влияние времени интеркаляции фуллерита C_{60} аргоном при давлении 1 атм и $T = 295$ К на интенсивность рентгеновского отражения от плоскости (111) матрицы.

Интеркалирование атомами Ar

Проведенное при комнатной температуре и давлении 1 атм интеркалирование C_{60} аргоном в течение 500 ч практически не сказалось на величине параметра решетки матрицы в пределах погрешности его определения. Однако при выдержках образцов в среде аргона в течение 3500–5500 ч наметилась тенденция к уменьшению параметра решетки. Полуширины отражений при этом оставались постоянными. В то же время их интенсивности уменьшались в течение всего периода интеркаляции. Причем основное падение интенсивности происходило в первые примерно 200 ч. Изменение интенсивности линии (111) в период интеркаляции приведено на рис. 4. Подобное качественно и количественно уменьшение интенсивности со временем наблюдалось и для некоторых других отражений.

Присутствие примеси атомов аргона в фуллерите C_{60} экспериментально проявилось явным образом на температурных зависимостях параметра решетки. Хотя в значительной части температурного интервала существования низко- и высокотемператур-

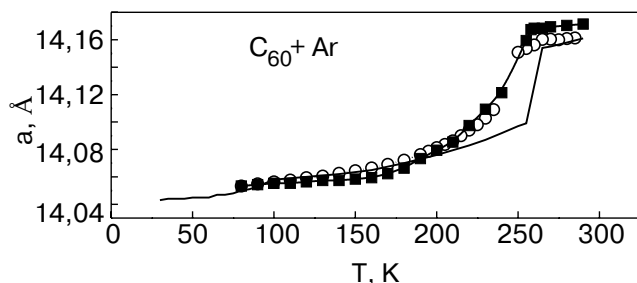


Рис. 5. Температурные зависимости параметра решетки интеркалированного атомами Ar фуллерита C_{60} , полученные при нагреве (○) и охлаждении (■) образцов, находящихся в атмосфере газообразного аргона. Сплошная кривая — параметры кубической решетки чистого фуллерита C_{60} [36].

ных фаз параметры решетки интеркалированного аргоном фуллерита почти совпадают со значениями, характерными для чистого C_{60} , они явно не воспроизводятся в области ориентационного фазового перехода (рис. 5). Наличие примеси внедрения оказывает особенно сильное влияние на температуру перехода. Наблюдается ее понижение более чем на 15 К, причем количество примеси Ar в образцах, скорее всего, значительно меньше, чем примеси He в C_{60} . Полученная величина сдвижки T_c практически совпадает с ранее наблюдаемой в [14,15] для образцов C_{60} , интеркалированных атомами аргона при 300°C и давлении 1,7 кбар. Из проведенного авторами [14,15] анализа следует, что установленное ими снижение температуры ориентационного фазового перехода T_c соответствует полному заполнению аргоном октаэдрических пустот.

Как и в случае насыщения гелием, под действием примеси атомов аргона происходит некоторое уменьшение скачка параметра (объема) решетки на переходе и существенное возрастание вблизи T_c коэффициентов теплового расширения (рис. 5). Нарастание (почти линейное) параметра решетки интеркалированного аргоном фуллерита относительно чистого C_{60} с приближением к T_c получено также в [15]. Из проведенных нами экспериментов следует, что термоциклирование образцов C_{60} с примесью аргона практически не влияет на характер температурных зависимостей параметра решетки (рис. 5). В связи с полученными в этой части работы результатами необходимо отметить, что влияние аргона на температурное изменение параметров решетки C_{60} качественно подобно влиянию примеси атомов He, несмотря на существенно более слабое по сравнению с системой $C_{60}+He$ их изменение при интеркаляции при комнатной температуре.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.Г. Манжелию за постоянное внимание к данным исследованиям и поддержку, а также А.Н. Александровскому за полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда УНТЦ (грант № 2669).

1. P.A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1333 (1992).
2. C.H. Pennington and V.A. Stenger, *Rev. Mod. Phys.* **68**, 855 (1996).
3. P.W. Stephens, L. Mihaly, P.L. Lee, R.L. Wetten, S.-M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, and K. Holczer, *Nature* **351**, 632 (1991).
4. R.M. Fleming, M.J. Rossiensky, A.P. Ramirez, D.W. Murphy, J.C. Tully, R.C. Haddon, T. Siegrist, R. Tucko, H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, and C. Hampton, *Nature* **352**, 701 (1991).

5. O. Zhou, J.E. Fisher, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A.R. McGhie, W.J. Romanov, J.P.Jr. McCauley, A.B. Smith III, and D.E. Cox, *Nature* **351**, 462 (1991).
6. Q. Zhu, O. Zhou, N. Costel, G.B.M. Vaughan, J.P.Jr. McCauley, W.J. Romanov, J.E. Fisher, and A.B. Smith III, *Science* **254**, 545 (1991).
7. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Plastra, A.P. Ramirez, and A.R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
8. M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Haddon, A.F. Hebard, T.T.M. Plastra, A.R. Kortan, S.M. Zahurak, and A.V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991).
9. K. Holtzner, O. Klein, S.M. Huang, R.B. Kaner, K.J. Fu, R.L. Wetten, and F. Diederich, *Science* **252**, 1154 (1991).
10. O. Zhou and D.E. Cox, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1373 (1992).
11. J.E. Fisher and P.A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1725 (1993).
12. J.P.Jr. McCauley, Q. Zhu, N. Costel, O. Zhou, G.B.M. Vaughan, S.N.J. Idziak, J.E. Fisher, S.W. Tozer, D.M. Froski, N. Bykovetz, C.L. Lin, A.R. McGhie, B. Hallen, W.J. Romanov, A.M. Denenstein, and A.B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8537 (1991).
13. P.W. Stephens, L. Mihaly, J.B. Willey, S.M. Huang, R.B. Kaner, F. Diederich, R.L. Wetten, and K. Holtzner, *Phys. Rev.* **B45**, 543 (1992).
14. G.E. Gadd, S. Morica, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, P.G. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Levy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).
15. G.E. Gadd, S.J. Kennedy, S. Morica, C.J. Howard, M.M. Elcombe, P.G. Evans, and M. James, *Phys. Rev.* **B55**, 14794 (1997).
16. B. Morosin, J.D. Jorgensen, S. Short, G.H. Kwei, and J.E. Schirber, *Phys. Rev.* **B53**, 1675 (1996).
17. J.E. Schirber, R.A. Assink, G.A. Samara, B. Morosin, and D. Loy, *Phys. Rev.* **B51**, 15552 (1995).
18. J.E. Schirber, G.H. Kwei, J.D. Jorgensen, R.L. Hitterman, and B. Morosin, *Phys. Rev.* **B51**, 12014 (1995).
19. S. Van Smaalen, R. Dinnebier, I. Holleman, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev.* **B57**, 6321 (1998).
20. B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **48**, 1 (1998).
21. A.N. Aleksandrovskii, V.G. Gavrilko, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, B.G. Udovidchenko, and V.P. Maletskiy, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 333 (2001).
22. B. Morosin, Z. Hu, J.D. Jorgensen, S. Short, J.E. Schirber, and G.H. Kwei, *Phys. Rev.* **B59**, 6051 (1999).
23. M. James, S.J. Kennedy, M.M. Elcombe, and G.E. Gadd, *Phys. Rev.* **B58**, 14780 (1998).
24. B. Renker, H. Schober, M. T. Fernandez-Diaz, and R. Heid, *Phys. Rev.* **B61**, 13960 (2000).
25. B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, M.T. Fernandez-Diaz, and M. Koza, *Phys. Rev.* **B64**, 205416 (2001).
26. G.I. Holleman, G. von Helden, 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. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1138 (1998).
27. G.I. Holleman, G. von Helden, A. van der Avoird, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4899 (1998).
28. G.H. Kwei, F. Trouw, B. Morosin, and H.F. King, *J. Chem. Phys.* **113**, 320 (2000).
29. I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, Yu.E. Stetsenko, M.A. Strzhemechny, K.A. Yagotintsev, A.A. Avdenko, V.V. Eremenko, P.V. Zinoviev, V.N. Zoryansky, N.B. Silaeva, and R.S. Ruoff, *Fiz. Nizk. Temp.* **28**, 1320 (2002).
30. A.N. Alexandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003).
31. S.A. Fitzgerald, T. Yildirim, L.J. Santodonato, D.A. Neuman, J.R.D. Copley, J.J. Rush, and F. Trouw, *Phys. Rev.* **B60**, 6439 (1999).
32. A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, I.O. Bashkin, G. Grosse, A.P. Moravsky, A.Yu. Muzychka, E.G. Ponyatovsky, and F.E. Wagner, *J. Phys: Condens Matter* **9**, 2831 (1997).
33. I.O. Bashkin, A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, E.G. Ponyatovsky, A.P. Kobzev, A.Yu. Muzychka, A.P. Moravsky, F.E. Wagner, and G. Grosse, *Mol. Mat.* **10**, 265 (1998).
34. K. Ichimura, K. Imaeda, and H. Inokushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340**, 649 (2000).
35. Y.Ye. C.C. Ahn, B. Fultz, J.J. Vajo, and J.J. Zinck, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2171 (2000).
36. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохватилов, М.А. Стржемечный, Н.А. Аксенова, Р.С. Руофф, *ФНТ* **23**, 338 (1997).

Intercalation of fullerite C₆₀ by helium and argon at normal temperature and pressure

Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova, K.A. Yagotintsev, A.I. Prokhvatilov, and M.A. Strzhemechny

Powder x-ray diffraction was employed to study the effect of the doping by helium and argon atoms on the structure characteristics of fullerite C₆₀. The samples were saturated at room temperature and normal pressure. The temporal dependences of the lattice parameter and the halfwidth of some reflections allow us to conclude that the voids in the C₆₀ lattice are filled by helium in two stages. In the beginning, helium fills relatively quickly the octahedral voids, after which — at a much slower rate — the tetrahedral system. We have documented effects of both intercalants on the reflection widths and intensities, the lattice parameter of the matrix, the orientational phase transition, the molar volume jump at the transition, as well as the thermal expansivity of C₆₀.