

©1994

УПРУГИЕ И ДИССИПАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА*Н.П.Кобелев, А.П.Моравский, Я.М.Сойфер, И.О.Башкин, О.Г.Рыбченко*

На частоте ~ 5 МГц проведены измерения затухания и скорости звука в компактированном высокочистом C_{60} фуллерите в диапазоне температур 100–300 К. Обнаружены два пика внутреннего трения при 250 и 215 К и соответствующие им изменения упругих свойств. Предполагается, что пик при 250 К обусловлен структурным фазовым переходом ориентационного типа, а пик при 215 К — релаксационным процессом переориентации молекул C_{60} в поле напряженной звуковой волны. Проведено сравнение полученных величин упругих модулей с теоретическими, рассчитанными на основе модифицированного потенциала Леннарда–Джонса.

В последнее время большой интерес вызывают исследования физических свойств нового класса молекулярных кристаллов—фуллеритов,— основу которых составляют молекулы фуллеренов C_{60} , C_{70} и т.д. В этой связи очень важными являются исследования упругих и диссипативных свойств фуллеритов. С одной стороны, эти свойства определяются межмолекулярным потенциалом и поэтому могут быть использованы для его экспериментальной оценки, что крайне важно при теоретическом анализе структуры фуллеритов и их физических свойств. С другой стороны, упругие и диссипативные свойства очень чувствительны к различного рода структурным перестройкам и их изучение представляет возможность исследования динамики многообразных структурных переходов в фуллеритах, происходящих под влиянием внешних воздействий. До сих пор имеется лишь несколько работ [1–5], посвященных данной проблеме. Связано это в первую очередь с экспериментальными трудностями измерений упругих и диссипативных свойств на монокристаллических образцах фуллеритов той формы и геометрии, которая обычно получается при вращении монокристаллов фуллеритов. Понятно, что измерения на монокристаллах дают более полную информацию, однако очень малые размеры и неправильная геометрическая форма монокристаллов не позволяют проводить измерения с высокой точностью, что существенно снижает достоверность полученной информации. В настоящей работе мы использовали полученные компактированием поликристаллические образцы фуллеритов. Размеры и форма образцов были вполне приемлемыми для проведения акустических измерений с достаточной точностью.

1. Методика эксперимента

Для приготовления образцов компактированием использовался максимально чистый порошок C_{60} с содержанием примеси C_{70} меньше 0.01 %. Чтобы получить исходный порошок кристаллического C_{60} ,

фуллереносодержащая сажа была подвергнута экстракции толуолом в аппарате Сокслета в атмосфере аргона без доступа света. После упаривания экстракта и промывки эфиром смесь фуллеренов была хроматографически разделена на компоненты на защищенной от света эффективной колонне из нейтрального оксида алюминия с использованием продутной смеси толуола и гексана в качестве элюента. Дальнейшая очистка проводилась хроматографически до тех пор, пока содержание C_{70} , по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии, не становилось меньше 0.01 mass.%. Затем раствор C_{60} концентрировался упариванием на ротационном испарителе, высаживались кристаллы пентаном, промывались эфиром и перекристаллизовывались из смеси толуол-пентан. Полученный кристаллосольват освобождался от молекул растворителя сушкой в вакууме 10^{-5} mm Hg при 540 K в течение 50 h. После такой обработки метод высокоэффективной жидкостной хроматографии показал отсутствие C_{70} и других детектируемых этим методом примесей в пределах чувствительности хроматографа (< 0.01 %). ИК-спектр соответствовал чистому C_{60} и не содержал колебаний C-H. Дифференциальная термогравиметрия также показала отсутствие молекул растворителя. Рентгенограмма исходного C_{60} соответствовала чистому продукту, т.е. ГЦК решетке с $a_0 = 14.19$ Å. Из полученного таким образом порошка компактировались образцы в форме диска с диаметром 7 и толщиной ~ 3 mm. Компактирование производилось одноосным сжатием при давлении ~ 1 GPa. Рентгенограммы полученных образцов соответствовали рентгенограмме исходного порошка. Плотность полученных компактированием образцов составляла 1.62 ± 0.02 g/cm³, что примерно на 4 % ниже теоретической плотности, рассчитанной по данным рентгенодифрактометрического анализа. Размер зерен в компактированных образцах составлял примерно 1 μ m (по данным сканирующей электронной микроскопии).

Для определения упругих модулей и изучения диссипативных свойств использовались два типа акустических методик. Первая — это модифицированный применительно к образцам небольших геометрических размеров эхо-импульсный метод [6], с помощью которого проводились измерения абсолютных скоростей ультразвука при комнатной температуре. Второй — это высокочастотный резонансный метод [7], с помощью которого проводились измерения относительного изменения скоростей звука в зависимости от температуры. Упругие модули образцов определялись исходя из хорошо известных соотношений, связывающих плотность образца, продольную V_L и поперечную V_T скорости звука с соответствующими упругими модулями поликристаллической среды

$$C_L = V_L^2/\rho, \quad G = V_T^2/\rho$$

Другие упругие модули могут быть получены с помощью соотношений между упругими модулями упруго-изотропной среды: объемный модуль $K = C_L - 4/3 \cdot C$, коэффициент Пуассона $\nu = (C_L - 2G)/(2C_L - 2G)$, модуль Юнга $E = 2G(1 + \nu)$. Все измерения проводились на частоте ~ 5 MHz с использованием пьезопреобразователей их ниобата лития.

2. Экспериментальные результаты

Измеренные при комнатной температуре значения продольной и поперечной скоростей звука оказались равными $(2.78 \pm 0.03) \cdot 10^5$ и $(1.47 \pm 0.015) \cdot 10^5$ cm/s соответственно. Вычисленные на их основе величины упругих модулей для C_{60} фуллерита приведены в таблице.

Величины упругих модулей C_{60} фуллерита, вычисленные на основе измерений скоростей звука (а) и скорректированные, согласно [8], значения упругих модулей для беспористого состояния (b) (GPa)

	C_L	G	K	E	ν
a	12.5 ± 0.4	3.5 ± 0.1	7.8 ± 0.5	9.1 ± 0.4	0.30 ± 0.02
b	13.4 ± 0.4	3.75 ± 0.1	8.4 ± 0.5	9.8 ± 0.4	0.305 ± 0.02

Здесь же приведены перечисленные значения этих модулей с учетом влияния пористости на величину эффективных упругих модулей. Коррекция сделана в рамках модели, предложенной в [8], в которой обусловленное порами относительное изменение модуля Юнга и коэффициента Пуассона описывается следующими выражениями:

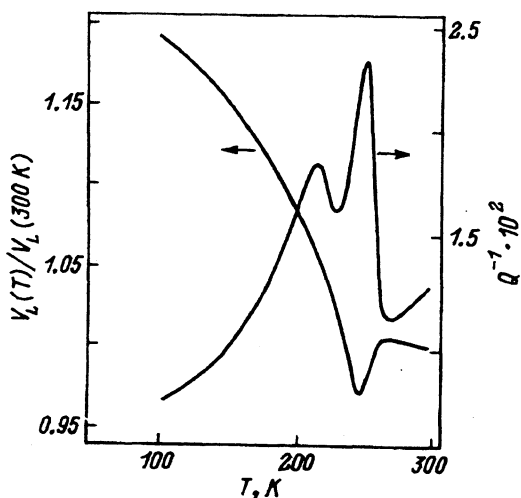
$$\frac{dE}{d\omega} = \frac{3}{2} \frac{E}{1-\omega} \frac{(1-\nu)(9+5\nu)}{(7-5\nu)},$$

$$\frac{d\nu}{d\omega} = \frac{3}{2} \frac{1}{1-\omega} \frac{(1-\nu)^2(1-5\nu)}{(7-5\nu)},$$

где

$$\omega = (\rho_0 - \rho)/\rho_0.$$

Температурные зависимости величины внутреннего трения и продольной скорости ультразвука для C_{60} представлены на рисунке. В температурном интервале 100–300 К результаты измерений хорошо воспроизводимы и практически (с точностью 1 %) не обнаруживают



Температурные зависимости затухания и относительного изменения продольной скорости звука в компактированном C_{60} фуллерите. $f \sim 5$ MHz.

гистерезиса при нагреве и охлаждении. Как видно, при температуре ~ 250 К наблюдаются довольно резкий пик внутреннего трения и соответствующий ему резкий минимум на зависимости скорости от температуры. Кроме того, при температуре ~ 215 К обнаруживается еще один, но несколько меньший по величине пик внутреннего трения, которому соответствует заметное изменение наклона кривой $V_L(T)$. При охлаждении образца ниже 100 К происходило исчезновение акустического сигнала, что, возможно, связано с фазовым превращением в районе 90 К, данные о котором имеются в литературе [9]. В настоящей работе это явление нами подробно не исследовалось.

3. Обсуждение

Сравним полученные нами экспериментальные значения упругих модулей C_{60} с теоретическими оценками и известными нам экспериментальными данными. В настоящее время имеется лишь одна теоретическая работа, в которой приведен расчет матрицы упругих модулей C_{60} [10]. Используя модифицированный межмолекулярный потенциал Леннарда-Джонса для оценки упругих модулей простой кубической решетки C_{60} фуллерита (низкотемпературная фаза), авторы данного расчета получили:

$$C_{11} = 14.9, \quad C_{12} = 6.9, \quad C_{44} = 8.1 \text{ ГПа.}$$

Для удобства сравнения с нашими экспериментальными данными, полученными для поликристаллического материала (изотропный случай), мы усреднили расчетные упругие константы, используя следующие соотношения:

$$K = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad E = (E_R + E_V)/2,$$

где E_R и E_V — средние значения модуля Юнга E , рассчитанные в приближении моделей Ройса [11] и Фойгта [12] соответственно. Определенные таким образом теоретические изотропные упругие константы C_{60} имеют следующие значения: $K = 9.2$, $E = 15.1$, $G = 6.2$, $C_L = 17.4$ ГПа, и $\nu = 0.23$.

Поскольку теоретический расчет упругих модулей сделан для случая простой кубической решетки и достаточно низких температур, при которых отсутствует температурная зависимость этих модулей, сравнение с экспериментально полученными значениями упругих модулей мы проводили для температуры 100 К. В этом случае, согласно [13], в C_{60} фуллерите реализуется простая кубическая решетка и, кроме того, возможно, это самая низкая температура, при которой еще существует данная решетка [10]. При 100 К величина продольного модуля C_L , полученная из измерений продольной скорости звука, приблизительно на 40 % выше его значения при комнатной температуре и составляет 18.8 ± 0.6 ГПа. Это неплохо согласуется с теоретической оценкой. Если предположить, что коэффициент Пуассона существенно не меняется с температурой, то величины других упругих модулей также оказываются близкими к расчетным.

Для C_{60} фуллерита с гранецентрированной кубической решеткой, реализующейся при температурах выше 250 К, теоретические расчеты

модулей упругости нам не известны, и поэтому мы сравнили наши результаты с работами, где упругие модули оценивались акустическими методами (в килотерцевой области частот) [1,2] и по изменению параметра решетки в зависимости от приложенного давления [3,4]. Полученные нами значения упругих модулей в полтора-два раза ниже, чем приведенные в данных работах. В чем возможные причины различий? Как теперь уже известно, при комнатной температуре при давлениях около 5 кбар происходит фазовый переход [14] (гранецентрированная — простая кубическая решетка). Неучет влияния такого перехода вполне мог привести к неверной оценке модуля объемной сжимаемости в [3,4]. Что касается расхождений в оценках упругих модулей в данной работе и в [1,2], сделанных на основе акустических измерений, то назвать явную причину таких расхождений трудно. Возможно, что все дело в чистоте C_{60} фуллерита относительно примесей C_{70} и растворителей. В нашем случае, как указывалось выше, мы имели дело с очень чистым материалом.

Характер температурных зависимостей скорости звука и затухания, как видно из рисунка, согласуется с данными других авторов [1,2,5]. Изменение величины модуля упругости в диапазоне температур 100–300 К (около 40 %) практически совпадает с результатами [1,2]. На температурной зависимости затухания (см. рисунок) имеются только два четко выраженных пика внутреннего трения: при 250 и 215 К, которым соответствует минимум на кривой $V_L(T)$ при 250 К и изменение наклона этой кривой при 215 К. Сопоставление с данными рентгенодифракционного анализа позволяет сделать вывод, что наблюдаемые аномалии акустических параметров при 250 К обусловлены ориентированным фазовым переходом [15]. Пики внутреннего трения, хотя и менее выраженные, в этой температурной области наблюдались и в работах [1,2,5] и также связывались с ориентированным фазовым переходом.

Предположение о природе пика при 215 К может быть сделано из сравнения наших результатов с данными работы [1], где также наблюдались только два пика внутреннего трения — в районе ориентационного фазового перехода и при 160 К. Авторы [1] считают, что 160-градусный пик, который они наблюдали при измерениях на частоте 20 кГц, имеет релаксационную природу и связан с переориентациями молекул C_{60} в решетке в упругом поле ультразвуковой волны. В этом случае при увеличении частоты измерений он должен смещаться в сторону более высоких температур. Полагая, что наблюдаемый в нашей работе на частоте 5 МГц пик при 215 К это тот же самый релаксационный пик, можно оценить энергию активации и частотный фактор релаксационного процесса, ответственный за возникновение данного пика. Используя выражение $\omega\tau = 1$, где ω — круговая частота, а $\tau = \tau_0 \exp(U/kT)$, и взяв $T = 215$ К при 5 МГц и $T = 160$ К при 20 кГц, получим $U = 0.3$ eV и $\tau_0 = 3.4 \cdot 10^{-14}$ s. Эти величины выглядят достаточно разумно для процесса переориентации молекул C_{60} в поле звуковых напряжений и согласуются с оценками параметров такого процесса, сделанными в работе [1], и данными, полученными при изучении температурной зависимости ЯМР [16].

Список литературы

- [1] Shi X.D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 6. P. 827-830.
- [2] Hoen S. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 19. P. 12737-12739.
- [3] Fischer J.E. et al. // Science. 1991. V. 252. P. 1288-1290.
- [4] Duclos S.J. et al. // Nature. 1991. V. 351. P. 380-382.
- [5] Min Gu et al. // Phys. Lett. A. 1992. V. 170. P. 107-110.
- [6] Кобелев Н.П. и др. // ФТТ. 1985. Т. 26. № 1. С. 259-261.
- [7] Кобелев Н.П., Сойфер Я.М. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 5. С. 1362-1365.
- [8] Вавакин А.С., Салганик Р.Л. // МТТ. 1975. № 3. С. 65-72.
- [9] Dresslhaus M.S. et al. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 8. P. 2054-2097.
- [10] Yildirim T., Harris A.B. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 7878-7895.
- [11] Reuss A. // Zs. Angew. Mech. 1929. № 9. P. 49-65.
- [12] Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig, 1928.
- [13] Heiney P.A. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 8. P. 4544-4547.
- [14] Kriza G. et al. // J. de Phys. I. 1991. V. 1. N 10. P. 1361-1364.
- [15] Heiney P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2911-2914.
- [16] Tycko R. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. N 14. P. 1886-1889.

Институт физики твердого тела
Черноголовка
Московская обл.

Поступило в Редакцию
14 апреля 1994 г.