

Экспериментальное исследование параметра Грюнайзена монокристалла фуллерита C_{60} в области фазовых переходов при 90 и 260 К фотоакустическим методом

© Н.И. Одина, А.И. Коробов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: niodina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 сентября 2013 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования поведения параметра Грюнайзена монокристалла фуллерита C_{60} в области ориентационных фазовых переходов при 90 и 260 К. Измерения проводились фотоакустическим методом. Для измерений использовалась автоматизированная фотоакустическая установка с лазерным возбуждением (модуляция интенсивности производилась по гармоническому закону) и теневой пьезоэлектрической регистрацией. Измерена температурная зависимость относительного изменения параметра Грюнайзена в монокристалле фуллерита C_{60} в области фазовых переходов при 90 и 260 К. Проведен анализ полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № НШ-2631.2012.2 и гранта РФФИ № 12-02-00507-а.

1. Введение

С момента открытия молекулы фуллерена C_{60} [1] и создания эффективных методов синтеза и очистки [2] фуллерены и их производные являются объектом интенсивного исследования. Это вызвано тем, что они обладают рядом интересных физических свойств, среди которых следует отметить хорошие механические свойства, фотопроводимость, нелинейные оптические свойства, наличие сверхпроводимости и сверхтвердых фаз [3–7]. Фуллерены и их производные имеют и практическое применение: они используются как сырье для производства алмазов и новых полимерных материалов, а также в качестве смазочных материалов [4–6].

Физические свойства фуллерита обусловлены особенностями строения его молекулы. Фуллерит C_{60} является молекулярным кристаллом, молекулы фуллерена в котором связаны друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Как известно, в молекуле фуллерена атомы углерода расположены в вершинах усеченного икосаэдра, из 32 граней которого 12 представляют собой пятиугольники, а 20 — шестиугольники [1]. Каждый атом углерода находится в вершине одного пятиугольника и двух шестиугольников и соответственно связан с тремя своими соседями с помощью двух одинарных и одной двойной связи. При комнатной температуре молекулы фуллерита имеют плотнейшую упаковку (гранецентрированную кубическую решетку) и находятся в ориентационно разупорядоченном вращательном движении [8,9]. При понижении температуры в фуллерите происходит ряд фазовых переходов, связанных с изменением вращательного состояния молекул [10–22].

При температуре $T_c = 260$ К вследствие частичного ориентационного упорядочения молекул происхо-

дит фазовый переход от гранецентрированной кубической (ГЦК) к простой кубической (ПК) решетке [10]. В ПК-фазе центры тяжести молекул остаются в узлах ГЦК-решетки, но молекулы уже не являются эквивалентными, а разбиваются на четыре подрешетки с различными ориентациями осей третьего порядка относительно направлений $\langle 111 \rangle$. При этом остается частичный ориентационный беспорядок, поскольку молекулы могут совершать повороты вокруг этих осей, реализуя набор ориентационных состояний в двухъямном потенциале энергии межмолекулярного взаимодействия. Глобальному минимуму энергии отвечает пентагонная конфигурация, в которой одна из осей пятого порядка молекулы направлена к середине одной из двойных связей соседней молекулы, а локальному минимуму — гексагонная, в которой ось третьего порядка молекулы направлена к центру двойной связи соседней молекулы [11–14]. С понижением температуры частота поворотов молекул уменьшается и растет доля молекул, пребывающих в пентагонной конфигурации [15]. При температуре $T_g = 90$ К происходит замораживание реориентационного движения молекул, и фуллерит переходит в состояние ориентационного стекла [15]. „Замораживание“ ориентационных степеней свободы связано с тем, что температура становится слишком низкой для преодоления потенциального барьера между гексагонной и пентагонной конфигурациями [12–15].

Аномалии в поведении ряда физических параметров фуллерита C_{60} , в том числе упругих и тепловых [8,16–22], в области фазовых переходов связаны с ангармонизмом потенциала межмолекулярного взаимодействия. Для характеристики ангармонизма межмолекулярного взаимодействия можно использовать параметр Грюнайзена (ПГ) γ , который определяется следую-

щим образом. При относительном увеличении объема кристалла $\frac{\Delta V}{V}$ упругие постоянные изменяются и соответственно изменяется частота собственных колебаний $\omega(q)$, отвечающая волновому вектору q [23,24]:

$$\omega(q) = \omega_0(q) \left(1 - \gamma(q) \frac{\Delta V}{V} \right),$$

где ω_0 — частота собственной моды в кристалле в отсутствие деформации, $\gamma(q)$ — коэффициент ангармоничности для каждой моды q .

При первоначальном рассмотрении Грюнайзен принял, что все значения компонент $\gamma(q)$ равны среднему значению γ , которое называется константой или параметром Грюнайзена. При таком упрощении выражение для ПГ имеет вид [24]

$$\gamma = \frac{\beta B}{\rho c_V} = \frac{3\alpha B}{\rho c_V}, \quad (1)$$

где $\beta = 3\alpha$ — объемный коэффициент теплового расширения, α — линейный коэффициент расширения, ρ — плотность, c_V — теплоемкость при постоянном объеме, B — модуль объемной упругости.

Уравнение (1) позволяет рассчитать параметр Грюнайзена в широком интервале температур, если предварительно экспериментально определены температурные зависимости β , ρ , c_V , B . Такой метод определения параметра Грюнайзена связан с проведением большого объема экспериментальных измерений с использованием различных методик: тепловое расширение измеряется дилатометрическим методом [16] или путем измерения параметра решетки рентгеноструктурным методом [25], теплоемкость — калориметрическим [17–19], модуль объемной упругости B можно определить исходя из измерений скорости упругих волн. Хотя такой метод определения параметра Грюнайзена позволяет рассчитать его абсолютное значение [25,26], он является достаточно трудоемким. Измерение физических величин, необходимых для определения параметра Грюнайзена указанными выше методами, в одной лаборатории и на одном образце сопряжено с большими экспериментальными трудностями, которые значительно усиливаются в случае исследования температурной зависимости параметра Грюнайзена.

Параметр Грюнайзена может быть также определен по результатам измерений коэффициентов упругости второго и третьего порядка [24]

$$-\gamma_i^j = -\gamma_i^{jk} = u_j u_k + \left(\frac{N_p N_q}{2c} \right) (c_{jkpq} + u_r u_s c_{jkprqs}),$$

где N_p и N_q — направляющие косинусы для направления распространения волны, u_j и u_k — направляющие косинусы для смещений частиц, c_{jkpq} — коэффициенты упругости второго порядка, c_{jkprqs} — коэффициенты упругости третьего порядка (КУТП), $c = c_{jkpq} N_p N_q u_j u_k$ —

эффективный коэффициент упругости для волны, распространяющейся в направлении, определяемом величинами N_p и N_q при смещениях частиц u_j и u_k . Этот метод в принципе позволяет определить анизотропию ПГ. Отметим, что для фуллерита C_{60} в литературе нами не обнаружено расчетов температурной зависимости γ акустическим методом исходя из коэффициентов упругости второго и третьего порядков.

Параметр Грюнайзена может быть также измерен фотоакустическим методом [27–29]. Этот метод позволяет достаточно просто проводить температурные измерения относительного изменения параметра Грюнайзена на одном образце малых размеров. Отметим, что в ряде случаев (например, при исследовании фазовых переходов) именно относительное изменение параметра в критических точках представляет интерес.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование температурной зависимости параметра Грюнайзена монокристалла фуллерита C_{60} в области ориентационных фазовых переходов при $T_q \approx 90$ К и $T_g \approx 260$ К фотоакустическим методом.

2. Методика исследования

Фотоакустический метод заключается в генерации термоупругих напряжений в исследуемом образце при поглощении им модулированного электромагнитного излучения. Возникающие переменные термоупругие деформации в образце на частоте модуляции интенсивности электромагнитного излучения могут регистрироваться различными методами [27]. В настоящей работе регистрация термоупругих напряжений в образце осуществлялась с помощью пьезопреобразователя, находящегося в акустическом контакте с образцом. Снимаемое в этом случае с обкладок пьезодатчика электрическое напряжение U , называемое далее фотоакустическим сигналом, определяется выражением [28]

$$U = \frac{P}{fd} \left[\frac{\alpha\beta}{\rho c_p} \right]. \quad (2)$$

Здесь P — поглощенная образцом оптическая мощность, f — частота модуляции интенсивности света, d — толщина образца, c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Учитывая, что в твердых телах величина теплоемкости при постоянном давлении c_p и объеме c_V различается незначительно [30], формулу (2) можно записать в виде

$$U \propto \frac{P}{fd} \gamma, \quad (3)$$

где

$$\gamma = \frac{\alpha B}{\rho c_p}.$$

Оценки показывают, что изменением величины электрического напряжения U (3), вызванным температурной зависимостью поглощенной оптической мощности и

толщины образца в исследуемом интервале температур, можно пренебречь. Пронормировав значение амплитуды фотоакустического сигнала $U(T)$ при текущей температуре T на значение $U(T_0)$ при некоторой начальной температуре T_0 , получим выражение для нормированного параметра Грюнайзена γ_n

$$\gamma_n = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{U(T)}{U(T_0)}.$$

3. Исследуемый образец и экспериментальная установка

Экспериментальные исследования проводились на образце фуллерита C_{60} , выращенного методом осаждения из газовой фазы. При комнатной температуре образец имел кубическую решетку кристаллографического класса $Fm\bar{3}m$. Содержание C_{60} в монокристалле составляло 99.9%. Образец фуллерита представлял собой плоский слой толщиной около 2 мкм с поперечными размерами порядка 5×5 мм. Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что исследуемый образец является монокристаллом и его кристаллографическая ось [111] перпендикулярна плоскопараллельным граням образца.

Для проведения экспериментальных исследований параметра Грюнайзена фуллерита использовалась автоматизированная фотоакустическая установка, ранее применявшаяся нами для исследования фазовых переходов в сегнетоэлектриках [31]. В качестве источника излучения использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ и мощностью 25 мВт, излучение которого модулировалось на частоте 32 Гц. Модулированное излучение передавалось на образец с помощью оптического волновода. Для регистрации термоупругих колебаний в образце использовался керамический пьезопреобразователь продольных колебаний, на плоскую поверхность которого помещался исследуемый образец. При этом кристаллографическая ось [111] в образце была ориентирована перпендикулярно поверхности пьезопреобразователя. Акустический контакт между образцом и преобразователем обеспечивался с помощью силиконового масла ГКЖ-94. Для исключения температурных градиентов в исследуемом образце фотоакустическая ячейка с образцом и пьезопреобразователем помещалась в массивный цилиндрический термостат из латуни.

Цилиндрический термостат предварительно охлаждался до температуры жидкого азота в течение 3–4 ч. Для устранения градиента температуры термостат с образцом выдерживался примерно в течение часа при температуре кипения азота, после чего проводилось нагревание образца. Скорость нагревания в области фазовых переходов не превышала 0.1 К/мин в области низкотемпературного перехода и 0.3 К/мин в области высокотемпературного.

4. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведена температурная зависимость нормированного параметра Грюнайзена в областях температур 78–110 (а) и 250–280 К (b), рассчитанная по экспериментально измеренным значениям амплитуды фотоакустического сигнала. Нормировка в области температур 78–110 К производилась на значение амплитуды фотоакустического сигнала при 110 К, а в области температур 250–280 К — на значение амплитуды фотоакустического сигнала при 273 К.

Из рис. 1 видно, что при понижении температуры в интервалах 78–110 и 250–280 К наблюдается аномальное поведение параметра Грюнайзена, которое связа-

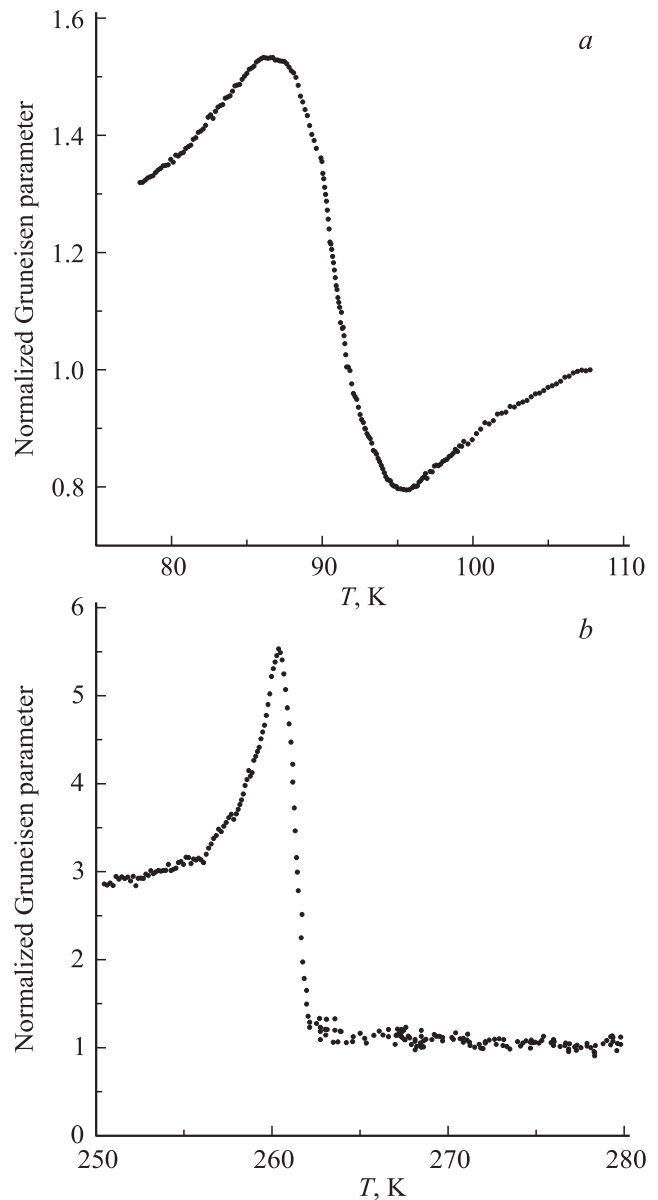


Рис. 1. Экспериментально измеренная температурная зависимость нормированного параметра Грюнайзена в интервалах 78–110 (а) и 250–280 К (b).

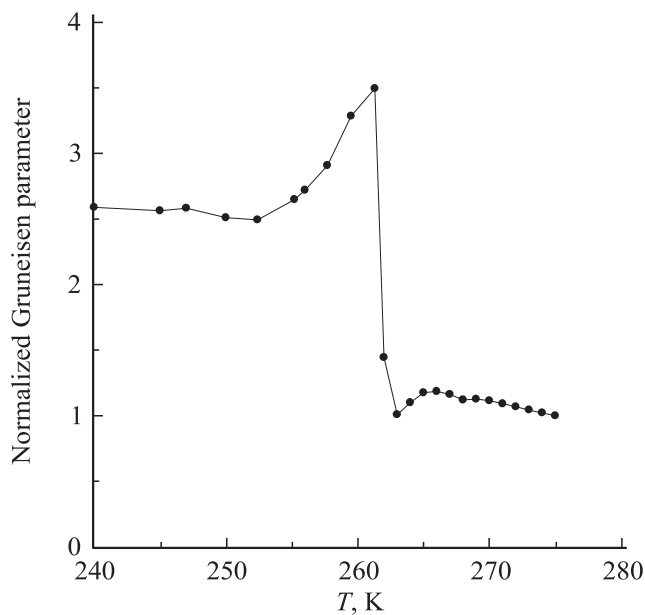


Рис. 2. Температурная зависимость нормированного параметра Грюнайзена, рассчитанного по данным [16,18,22,25], в области температур 240–275 К.

но с фазовыми переходами, описанными выше [8–18]. Аномальное поведение ПГ в интервале температур 78–110 К связано с переходом в состояние ориентационного стекла. В интервале 250–280 К происходит фазовый переход, связанный с переходом высокотемпературной ГЦК-фазы в низкотемпературную ПК-фазу. При температуре 85 К наблюдается рост экспериментально измеренного параметра Грюнайзена примерно в 1.6 раза по сравнению с его значением при 110 К (рис. 1, *a*). Ширина первого перехода составляет приблизительно 10 К. При $T_c = 260$ К экспериментально измеренное значение нормированного параметра Грюнайзена возрастает примерно в 5.5 раза по сравнению с его значением при 273 К (рис. 1, *b*). Этот переход является значительно более резким: ширина перехода составляет менее 2 К. Параметр Грюнайзена фуллерита C_{60} в области ориентационного стеклования при температуре $T_g = 90$ К рассчитывался ранее [25,26]. Его температурная зависимость в обоих случаях аналогична полученной в настоящей работе: небольшой спад с последующим возрастанием при понижении температуры, однако масштаб относительного изменения ПГ различен (от 5 [26] до 10 [25] раз). Параметр Грюнайзена в области ориентационного упорядочения при $T_c = 260$ К также ранее был рассчитан в работах [25,26]. Однако значения ПГ вблизи перехода в интервале температур от 240 до 260 К в этих работах рассчитаны не были: на рисунках приведены значения ПГ только в двух точках: при 240 и 260 К. При этом значения ПГ в указанных точках различаются примерно на 20%, причем в работе [25] ПГ возрастает при понижении температуры, а в [26] падает. Поэтому нами был рассчитан темпера-

турный ход параметра Грюнайзена в этом интервале по экспериментальным данным других авторов: тепловое расширение взято из работы [16], модуль объемной упругости — из [22], теплоемкость — из [18], плотность — из [25]. Рассчитанный таким образом параметр Грюнайзена при понижении температуры возрастает приблизительно в 3.5 раза, а при дальнейшем понижении температуры падает в 1.4 раза и начиная с 250 К остается почти постоянным (рис. 2). Результаты проведенного нами расчета ПГ находятся в качественном согласии с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе: при понижении температуры наблюдается резкий скачок ПГ с последующим спадом.

5. Заключение

В работе проведены исследования температурной зависимости нормированного параметра Грюнайзена монокристалла фуллерита C_{60} в области ориентационных фазовых переходов при $T_g = 90$ К (ориентационное стеклование) и $T_c = 260$ К (ориентационное упорядочение) фотоакустическим методом. Было обнаружено, что фазовый переход при $T_g = 90$ К происходит в температурном интервале $\Delta T \approx 10$ К. В этом интервале при понижении температуры происходит увеличение ПГ в 1.6 раза. Фазовый переход при $T_c = 260$ К происходит в более узком температурном интервале $\Delta T \approx 2$ К, при этом ПГ увеличивается в 5.5 раза. Сравнение температурной зависимости нормированного ПГ с аналогичными исследованиями этого параметра в C_{60} , выполненными в [25,26], показало, что в области стеклования имеется качественное согласие в температурном ходе ПГ (спад с последующим ростом), однако в настоящей работе относительное изменение ПГ в области стеклования менее выражено, чем в [25,26]. В области ориентационного перехода при $T_c = 260$ К нами был рассчитан температурный ход нормированного параметра Грюнайзена по данным [16,18,22,25]. В этой температурной области экспериментальные данные настоящей работы также находятся в качественном согласии с результатами проведенного нами расчета. Однако как при фазовом переходе при 90 К, так и при фазовом переходе при 260 К масштаб изменения ПГ в нашей работе несколько отличается от результатов, рассчитанных по данным в [16,18,22,25]. Эти расхождения в температурных зависимостях ПГ могут быть связаны с индивидуальными особенностями физических свойств образцов, использованных в указанных работах. Образцы могли незначительно различаться степенью монокристалличности, количеством примесей в них, особенностями приготовления и предьсторией. Известно, что незначительные нарушения микроструктуры в различных образцах одного и того же материала оказывают небольшое влияние на линейные упругие свойства. Однако влияние особенностей микроструктуры на нелинейные упругие свойства может быть значительным и приво-

доть к изменению не только величины, но и знака КУТП. Значительное влияние микроструктуры на КУТП неоднократно экспериментально подтверждалось как в случае различных образцов монокристаллов [32], так и в случае поликристаллических металлов [33,34]. Как указывалось выше, величина ПГ определяется значениями коэффициентов упругости второго и третьего порядков. Изменение величины этих коэффициентов в различных образцах одного и того же материала в свою очередь оказывает влияние на величину параметра Грюнайзена в этих образцах. Этим, по нашему мнению, объясняется различие в масштабах относительного изменения ПГ в области фазовых переходов, полученного нами и приведенного в публикациях других авторов, упоминаемых в работе.

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 977 (1995).
- [4] Л.Н. Сидоров. *ФТТ* **44**, 401 (2002).
- [5] B. Sundqvist. *Adv. Phys.* **48**, 1 (1999).
- [6] R. Moret. *Acta Cryst. A* **61**, 62 (2005).
- [7] В.Д. Бланк, А.А. Нуждин, В.М. Прохоров, Р.Х. Баграмов. *ФТТ* **40**, 1387 (1998).
- [8] B. Tyccko, R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglass, A.M. Mujsce. *J. Phys. Chem.* **95**, 518 (1991).
- [9] P.C. Chow, X. Jiang, G. Reiter, P. Wochner, S.C. Moss, J.D. Axe, J.C. Hanson, R.K. Mc Mullan, R.L. Meng, C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2943 (1992).
- [10] P.A. Heiney, J.F. Fischer, A.R. Mc Ghie, W.J. Romanov, A.M. Denenstein, J.P. Mc Cauley, Jr., A.B. Smith, D.E. Cox. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [11] L. Pintschovius, S.L. Chaplot, G. Roth, M. Haluska, H. Kuzmany. *Phys. Scripta* **57**, 102 (1995).
- [12] В.Д. Нацик, А.В. Подольский. *ФНТ* **24**, 689 (1998).
- [13] В.Д. Нацик, А.В. Подольский. *ФНТ* **26**, 1155 (2000).
- [14] Е.Е. Тареева, Т.И. Щелкачева, Н.М. Щелкачев. *ТМФ* **155**, 356 (2008).
- [15] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides. *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- [16] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
- [17] T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji. *Chem. Phys. Lett.* **196**, 321 (1992).
- [18] T. Matsuo, H. Suga, W.I.F. David, R.M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabre, A. Passat, A. Dworkin. *Solid State Commun.* **83**, 711 (1992).
- [19] В.М. Егоров, В.В. Шпейзман, И.Н. Кременская. *Письма в ЖТФ* **19**, 19, 49 (1993).
- [20] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
- [21] N.P. Kobelev, Y.M. Soifer, I.O. Bashkin, A.F. Gurov, A.P. Moravskii, O.G. Rybchenko. *Phys. Status Solidi B* **190**, 157 (1995).
- [22] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Сойфер. *ФТТ* **43**, 2244 (2001).
- [23] А.С. Давыдов, *Теория твердого тела*. Наука, М. (1976). 639 с.
- [24] *Физическая акустика/ Под ред. У. Мезона*. Т. 3. Наука, М. (1968). 391 с.
- [25] Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный. *ФНТ* **25**, 964 (1999).
- [26] M.A. White, C. Meingast, W.I.F. David, T. Matsuo. *Solid State Commun.* **94**, 481 (1995).
- [27] В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. *Лазерная оптоакустика*. Наука, М. (1991). 304 с.
- [28] A. Biswas, T. Ahmed, K.W. Johnson, K.L. Telschow, J.C. Crelling, J.M. Myers. *Can. J. Phys.* **64**, 1184 (1986).
- [29] А.И. Коробов, Н.И. Одина, А.Н. Экономов, А.Н. Бадудина, Т.В. Агеева. *Письма в ЖЭТФ* **84**, 156 (2006).
- [30] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика*. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. Наука, М. (1976). 583 с.
- [31] А.И. Коробов, Н.И. Одина. *Сб. трудов VIII сессии РАО. ГЕОС, М.* (1998). Т. 1. С. 257.
- [32] А.И. Коробов, Б.Б. Воронов. *ФТТ* **38**, 2159 (1996).
- [33] А.И. Коробов, В.М. Прохоров, Д.М. Мехедов. *ФТТ* **55**, 10 (2013).
- [34] A.I. Korobov, D.M. Mechedov, D.M. Krupin. *Proc. of the 2013 Int. Congress on Ultrasonics (ICU 2013)*. Singapore (2013). P. 861.