

# Калориметрические исследования кристаллов $C_{70}S_{48}$

© В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, А.В. Талызин, А.Б. Шерман, М.Ель Гхолабзури

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 17 июня 1998 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено сравнительное исследование термодинамических свойств фуллерена  $C_{70}$ , серы и кристаллов  $C_{70}S_{48}$ . Показано, что только в соединении  $C_{70}S_{48}$  существует  $\delta$ -образный эндотермический фазовый переход с максимумом при температуре 430 К, расположенный в температурной области аномалий проводимости и диэлектрических аномалий. Установлена корреляция между поведением кристаллической подрешетки серы в кристаллах  $C_{70}S_{48}$  и термодинамическими параметрами указанного перехода.

Ранее в [1,2] было показано, что кристаллическая решетка соединения  $C_{70}S_{48}$  в интервале температур от 100 К до комнатной имеет полярную пространственную группу *Amm*2. Это означает, что кристаллы  $C_{70}S_{48}$  обладают спонтанной поляризацией и относятся к классу пьезоэлектриков. Можно ожидать, что при повышении температуры эти кристаллы могут в принципе перейти в неполярную фазу (сегнетоэлектрический фазовый переход). Однако, как показали исследования [3], такой фазовый переход вплоть до температур 450–500 К не реализуется. Вместе с тем было обнаружено, что при повышении температуры относительно медленное увеличение проводимости образцов  $C_{70}S_{48}$  сменяется вблизи 400 К резким (на несколько порядков) необратимым ростом. Такой резкий рост проводимости характерен для перехода в суперионное состояние [4].

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей термодинамического поведения кристаллов  $C_{70}S_{48}$  с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

## 1. Экспериментальная методика

Для выращивания монокристаллов  $C_{70}S_{48}$  использовался метод медленного испарения смеси растворов серы и  $C_{70}$  в стехиометрическом соотношении, однако в отличие от [1,2] вместо  $CS_2$  в качестве растворителя использовался бензол ( $C_6H_6$ ). Метод получения монокристаллов подробно описан в [5]. Благодаря контролю скорости и температуры кристаллизации в процессе роста в течение достаточно длительного времени (две–три недели) удалось добиться получения кристаллов с размерами до  $10 \times 1 \times 0.1$  mm. Кристаллы характеризуются игольчатым габитусом. Они имеют чешуйчатое строение со слоями, параллельными (100). Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что помимо рефлексов типа (100) с порядками отражения до 20–30, присутствуют также отражения от некоторых других плоскостей, т.е. крупные иглы состоят из блоков с различной ориентацией, образуя текстуру типа (100). Структура полученных кристаллов — ромбическая с параметрами элементарной ячейки  $a = 38.0$ ,  $b = 20.23$ ,  $c = 10.7$  Å, что хорошо согласуется с данными [2] ( $a = 37.953$ ,  $b = 20.241$ ,  $c = 10.226$  Å).

Измерения тепловых эффектов проводились на дифференциальном калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в температурном диапазоне 220–500 К по известной методике [6,7]. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления индия (430 К) и льда (273.1 К). При измерениях исследуемые образцы (кристаллики  $C_{70}S_{48}$  или порошки  $C_{70}$  и серы) помещались в герметичные алюминиевые капсулы и нагревались или охлаждались в среде азота вместе с эталоном (кристаллом корунда), находящимся в эталонной камере. Нагрев или охлаждение (сканирование по температуре) производилось с постоянной скоростью. При этом регистрировалась энергия, необходимая для поддержания одинаковой температуры образца и эталона. Кривые ДСК фиксируют тепловой поток, поглощаемый или выделяемый образцом в единицу времени,  $dH/dt$ , где  $H$  — полная энтальпия.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наряду с калориметрическим исследованием соединения  $C_{70}S_{48}$  были проведены предварительные калориметрические исследования порошков  $C_{70}$  и серы (марки ОСЧ). Оказалось, что в интервале температур 350–500 К на кривой ДСК  $C_{70}$  какие-либо тепловые эффекты не наблюдаются, а кривая ДСК серы имеет три эндотермических пика при температурах около 390, 400 и 470 К (кривая 1 на рис. 1). Температуры 390 и 400 К соответствуют точкам плавления ромбической (385.9 К) и моноклинной (392.1 К) фаз серы, а некоторое превышение экспериментально наблюдаемых температур эндотермических пиков объясняется термической инерционностью калориметра DSC-2.

На рис. 1 показана также ДСК кривая для  $C_{70}S_{48}$ . Видно, что в этом случае интенсивный эндотермический пик наблюдается при температуре 430 К, которая явно отличается от температур эндотермических пиков на кривой ДСК серы. Величина энтальпии, определенная по площади пика, составляет  $\Delta H = 16$  J/g. На этой же кривой виден небольшой пик и при 390 К, свидетельствующий о наличии в кристаллах  $C_{70}S_{48}$  включений чистой серы, находящейся в ромбической фазе. При охлаждении

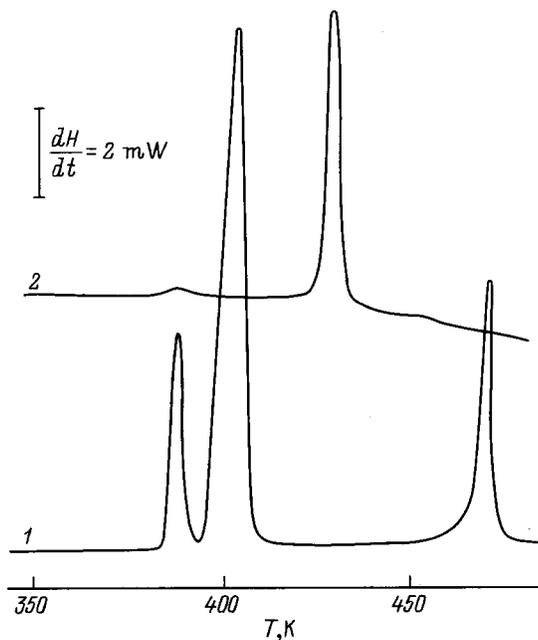


Рис. 1. Кривые ДСК серы (1) и  $C_{70}S_{48}$  (2) при нагреве. Скорость нагревания 10 K/min.

образцов  $C_{70}S_{48}$  от 500 до 293 К каких-либо заметных тепловых эффектов (пики или аномалии) на кривых ДСК не наблюдается.

Следует отметить, что ДСК пик кристаллов  $C_{70}S_{48}$  расположен в температурной области диэлектрических аномалий и аномалий сопротивления (рис. 2), которые были обнаружены ранее [3]. Как следует из этого рисунка, при температурах выше 400 К сопротивление образцов на постоянном токе резко уменьшается. Одновременно происходит резкий рост емкости образца, сопровождающийся пиком диэлектрических потерь. Показанные на рис. 2 зависимости соответствуют нагреву образцов, не подвергавшихся предварительно какой-либо тепловой обработке. При последующем охлаждении наблюдается заметная необратимость температурного хода измеряемых величин — емкости, диэлектрических потерь и сопротивления. Величина возникающего температурного гистерезиса неодинакова для разных образцов и может достигать 50 К.

Оказалось также, что параметры основного ДСК пика образца  $C_{70}S_{48}$  в сильной степени зависят от его термической предыстории (рис. 3). Так, предварительный нагрев образца до 435 К и последующее охлаждение до 293 К приводят к уменьшению высоты пика на порядки и к уменьшению его площади в несколько раз. При этом эффект изменения параметров пика при быстром охлаждении (закалка) более значителен (кривая 3), чем при медленном (кривая 2). Наконец в образце, предварительно нагретом до 730 К и охлажденном до 293 К, эндотермический пик при 430 К исчезает полностью (кривая 4), а последующая выдержка образца при комнатной температуре в течение длительного времени (до двух ме-

сяцев) приводит не только к частичному восстановлению пика при 430 К, но и к появлению вновь эндотермического пика (кривая 5), отвечающего по температурному положению пику плавления ромбической фазы свободной серы. Пик при 390 К вновь исчезает после нагревания образца до 435 К, и на кривой ДСК в этом случае виден только эндотермический пик фазового перехода  $C_{70}S_{48}$  (кривая 6).

Кратко обсудим возможную природу термической неустойчивости соединения  $C_{70}S_{48}$ , в частности возникновение эндотермического пика при 430 К и его эволюцию при различных последовательностях термоциклирования. В силу того что структура  $C_{70}S_{48}$  может быть представлена двумя слабо связанными между собой подрешетками  $C_{70}$  и серы [2], представляются возможными температурные изменения в этих подрешетках в отдельности. Как известно, кристаллическая решетка  $C_{70}$  в области температур выше 340 К [8] представляет собой достаточно стабильную структуру и не испытывает каких-либо существенных структурных превращений. Соответственно подрешетка  $C_{70}$  также может оставаться

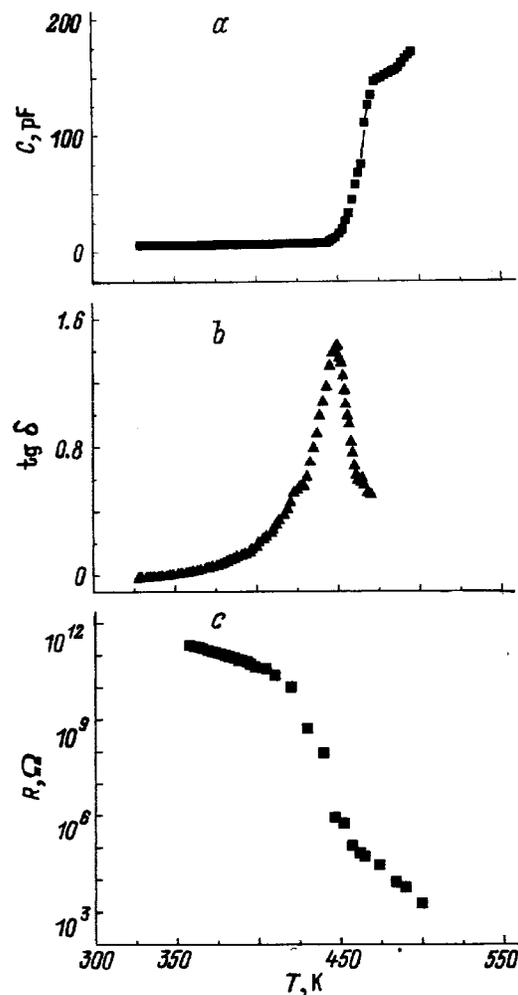
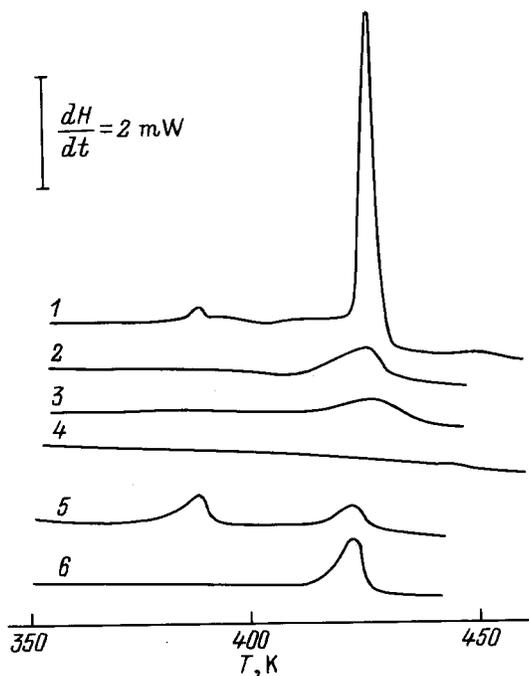


Рис. 2. Температурные зависимости емкости  $C$  (а), диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  на частоте 1 МГц (б) и сопротивления при постоянном токе  $R$  (в) монокристаллов  $C_{70}S_{48}$ .



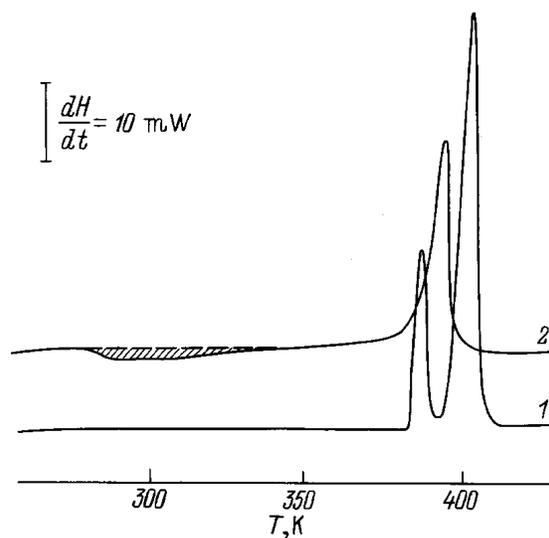
**Рис. 3.** Кривые ДСК при нагреве исходного (1) и предварительно термически обработанных (2–6) образцов  $C_{70}S_{48}$ . 2 — нагрев до 435 К и охлаждение до 293 К со скоростью  $V_c = 1.25$  К/мин, 3 — нагрев до 435 К и быстрое охлаждение (320 К/мин) до 293 К, 4 — нагрев до 730 К и охлаждение до 293 К,  $V_c = 320$  К/мин, 5 — нагрев до 730 К, охлаждение до 293 К ( $V_c = 320$  К/мин) с последующей выдержкой в течение двух месяцев, 6 — нагрев образца 5 до 435 К и охлаждение до 293 К,  $V_c = 1.25$  К/мин. Скорость нагревания 10 К/мин.

достаточно стабильной в рассматриваемом интервале температур (выше 340 К). "Свободный аналог" подрешетки серы в соединении  $C_{70}S_{48}$ –свободная сера — в этом же температурном интервале характеризуется достаточно многообразным термодинамическим поведением. Можно предположить, что подрешетка серы в  $C_{70}S_{48}$  (состоящая, так же как и свободная сера, из короноподобных молекул  $S_8$ ) могла бы испытывать структурные превращения, близкие по характеру к структурным превращениям в свободной сере.

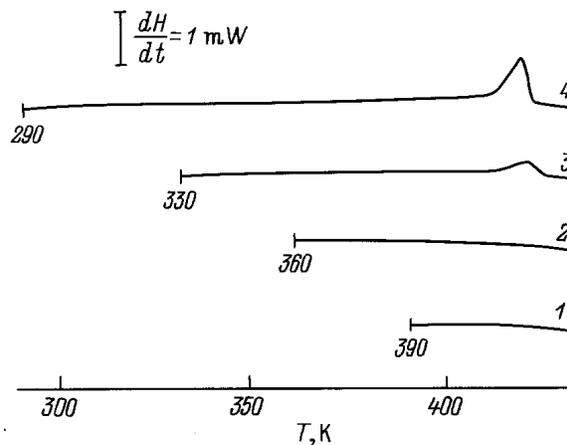
Для выяснения такой возможности были проведены более подробные калориметрические исследования свободной серы. Порошки химически чистой серы исследовались в исходном и в закаленном (предварительно нагретом до 490 К и быстро охлажденном) состояниях (рис. 4). Кривая ДСК исходной серы, как уже отмечалось, при температурах около 400 К имеет два эндотермических пика. На кривой ДСК предварительно закаленной серы наблюдаются тепловые эффекты разного знака — экзотермический в широком температурном диапазоне 290–330 К и эндотермический при температуре плавления ромбической фазы.

Известно [9], что при закалке сера частично аморфизуется, превращаясь в так называемую пластическую серу, которая при нагревании или длительном хранении

при комнатной температуре переходит в ромбическую. Для пластической (аморфной) фазы вообще характерно повышенное содержание дефектов. Превращение пластической серы в ромбическую при нагревании связано с исчезновением этих дефектов, что проявляется на кривой ДСК в виде широкого экзотермического эффекта в температурном диапазоне 290–330 К. Если процессы формирования кристаллической подрешетки серы в  $C_{70}S_{48}$  и решетки свободной серы идентичны, то параметры эндотермического пика в кристаллах  $C_{70}S_{48}$  должны зависеть как от температуры их нагрева (выше температуры фазового перехода), так и от предыстории пребывания кристаллов при температурах ниже температуры фазового перехода (рис. 3).



**Рис. 4.** Кривые ДСК серы в исходном (1) и закаленном ( $V_c = 320$  К/мин) от 490 К (2) состояниях. Скорость нагревания 10 К/мин.



**Рис. 5.** Кривые ДСК нагревания образцов  $C_{70}S_{48}$ , предварительно охлажденных от температуры 435 К со скоростью 10 К/мин до температур 390 (1), 360 (2), 330 (3) и 290 К (4). Скорость нагревания 10 К/мин.

Частичным подтверждением этому может служить сравнение кривых 2 и 3 на рис. 3, показывающее различие в случае быстрого и медленного охлаждения образцов  $C_{70}S_{48}$ , предварительно нагретых до одной температуры.

Для определения температурной области, пребывание в которой образцов  $C_{70}S_{48}$  после из нагрева до 435 К приводит к изменению параметров переходов, была выполнена серия следующих опытов. На рис. 5 представлены кривые ДСК при нагревании образцов, полученные после их циклирования по температуре. Верхней границей каждого цикла была температура 435 К, превышающая температуру фазового перехода. После достижения этой температуры образец в каждом цикле охлаждался до одной из следующих температур — 390, 360, 330 или 290 К, после чего вновь нагревался до 435 К. При охлаждении какие-либо заметные тепловые эффекты в виде пиков или аномалий не наблюдались. Тепловые эффекты не наблюдаются и на кривых ДСК, полученных после охлаждения кристаллов до 390 и 360 К (кривые 1 и 2). Однако на кривых ДСК образцов, предварительно охлажденных до 330 и 290 К, виден эндотермический пик фазового перехода (кривые 3 и 4 соответственно), слабо выраженный в первом случае и близкий по интенсивности к исходному (кривая 6 на рис. 2) во втором. Таким образом, в температурном интервале 330–290 К происходит, по-видимому, восстановление (по крайней мере, частичное) структуры  $C_{70}S_{48}$ . В этом же интервале, как показывают опыты с чистой серой (рис. 4), происходят отжиг дефектов в пластической сере и превращение ее в кристаллическую фазу с ромбической симметрией. Это совпадение дает основание считать, что как формирование решетки  $C_{70}S_{48}$ , так и возникновение в ней нарушений при тепловом воздействии связано главным образом с отжигом или, наоборот, возникновением дефектов в подрешетке серы. Наличие таких дефектов может приводить к релаксационным явлениям. Действительно, именно такой релаксационный характер имели диэлектрические аномалии при нагреве кристаллов  $C_{70}S_{48}$  в [3].

Таким образом, исследования, проведенные в настоящей работе, вместе с результатами исследования температурных зависимостей емкости, диэлектрических потерь и сопротивления [3] могут служить подтверждением того, что в кристаллах  $C_{70}S_{48}$  при 430 К происходит фазовый переход, который в соответствии с резким падением сопротивления имеет характер суперионного и, очевидно, связан с плавлением подрешетки серы.

Авторы выражают признательность В.В. Леманову за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Настоящая работа выполнена в рамках научного направления "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98065).

## Список литературы

- [1] G. Roth, P. Adelman. *J. Phys. I (France)* **2**, 1541 (1992).
- [2] H.B. Burgi, P. Venugopalan, D. Schwarzenbach, F. Diederich, C. Thilgen. *Helvet. Chim. Acta* **76**, 2155 (1993).
- [3] V.V. Lemanov, A.V. Talyzin, A.B. Sherman, M.El. Ghalabzouri. in *Fullerenes, V. 4—Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. The Electrochemical Society, Inc., Rennington, New Jersey, Fullerene Symposium. Montreal (1997). P. 1217.
- [4] М.Б. Саламон. В кн.: *Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона*. Зинатне, Рига (1982). С. 123.
- [5] А.В. Талызин, В.В. Ратников, П.П. Сырников. *ФТТ* **38**, 7, 2263 (1996).
- [6] В.М. Егоров, В.В. Щпейзман, И.П. Кременская. *Письма в ЖТФ* **19**, 19, 49 (1993).
- [7] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Щпейзман, Р.К. Николаев. *ФТТ* **38**, 7, 2214 (1996).
- [8] T. Mitsuki, Y. Ono, H. Horiuchi, J. Li, N. Kino, K. Kishio, K. Kitazawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **133**, (Pt. 1), 11, 6281 (1994).
- [9] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 / Под ред. В.П. Глушко. Наука, М. (1962). 1016 с.