

Влияние низкотемпературного сжатия на параметры фазового перехода при 250–260 К в монокристаллах C_{60}

© В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев*, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман

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

*Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 15 июля 1998 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование термодинамического перехода в кристаллах C_{60} , предварительно подвергнутых одноосному сжатию при разных температурах и термическому воздействию. Установлено, что сжатие кристалла при температуре ниже фазового перехода оказывает на сам переход значительно меньший эффект, чем подобное или даже значительно более слабое воздействие при температуре выше фазового перехода. Обнаружен также "закалочный" эффект, связанный, как предполагается, с ориентационным порядком отдельных молекул фуллерена. Установлена корреляция величины эффекта и предварительной деформации кристаллов C_{60} .

Фазовый переход в фуллерене C_{60} вблизи температуры 260 К достаточно полно изучен различными физическими методами, позволившими дать более или менее ясную картину на молекулярном уровне взаимоперехода гранцентрированной (ГЦК) и примитивной кубической (ПК) фаз. Установлено, что при $T > 260$ К в ГЦК решетке C_{60} каждому узлу соответствует одна молекула C_{60} , совершающая почти свободное вращение [1]. При понижении температуры ниже точки фазового перехода ($T \approx 260$ К) постоянная решетки фуллерена почти не изменяется [2], однако симметрия кристалла скачком переходит из ГЦК в ПК фазу. При этом позиционные положения молекул C_{60} сохраняют ГЦК структуру, а дополнительный ориентационный порядок обусловлен тем, что каждому узлу ПК решетки соответствует тетраэдр, образованный четырьмя молекулами с фиксированными ориентациями вдоль четырех различных направлений [3,4]. Фиксация молекул C_{60} в тетраэдрах может происходить в двух различных положениях равновесия с близкими энергиями взаимодействия, так называемой пентагонной (p) и гексагонной (h) конфигурации. В достаточно широком температурном диапазоне $85 \text{ К} < T < 260 \text{ К}$ молекулы C_{60} находятся в состоянии скачкообразного вращения с соотношением уровней заселенности пентагонной (n_p) и гексагонной (n_h) конфигураций $n_p/n_h \approx 4$. При более глубоком охлаждении ($T < 85 \text{ К}$) скачкообразное вращение молекул C_{60} "замораживается" и кристалл фуллерена переходит в неравновесное состояние, называемое "ориентационным стеклом" [5].

Недавние исследования показали, что ориентационные превращения в фуллерене оказывают значительное влияние на его механические свойства [6,7]. В [8] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была обнаружена зависимость энтальпии ΔH фазового перехода от деформации сжатия при 293 К, т.е. выше температуры перехода, когда дополнительный ориентационный порядок полностью отсутствует и молекулы C_{60} в ГЦК решетке совершают свободное вращательное движение. Цель настоящей работы — исследование па-

раметров фазового перехода ПК–ГЦК в зависимости от деформации сжатия при температуре 77 К, соответствующей неравновесному состоянию кристаллов фуллерена с полностью "замороженным" вращательным движением молекул C_{60} .

1. Экспериментальная методика

Монокристаллы C_{60} были получены из паровой фазы, причем в качестве исходного материала были выбраны мелкие кристаллы C_{60} , предварительно очищенные многократной вакуумной сублимацией. Процедура подготовки исходного материала была следующей: хроматографически очищенный порошок фуллерена C_{60} чистотой 99.95% помещался в кварцевую ампулу, которую вакуумировали до давления 10^{-6} Торр и нагревали до 573 К. При динамическом вакууме в течение 8–10 h происходила очистка порошка от органических растворителей и летучих примесей. Затем он трижды подвергался вакуумной сублимации. При этом выход очищенных кристаллов составлял 70% от веса исходной загрузки. Далее кристаллы снова переносились в меньшую по размерам кварцевую ампулу, которая откачивалась до давления 10^{-6} Торр и запаивалась. Ампула помещалась в горизонтальную двухзонную печь. Выращивание монокристаллов проводилось в следующих условиях: температура сублимации 873 К, температура кристаллизации 813 К, время роста кристаллов 8–12 h. Полученные по такой методике хорошо ограниченные монокристаллы C_{60} весом до 30 mg имели размеры до нескольких мм. Структурные исследования позволили обнаружить в кристаллах двойники роста и микродвойниковые образования.

Калориметрические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" по методике [9,10], а механическое воздействие состояло в сжатии кристаллов C_{60} при температурах 77 и 293 К на универсальной испытательной машине "Instron 1342" по методике, описанной в [8].

Образец фуллерена, подвергнутый при 77 К сжатию, переносился в капсуле с жидким азотом в предварительно охлажденную до 220 К камеру калориметра. После этого образец нагревался от температуры 220 К с постоянной скоростью 5 К/мин до температуры 300 К и на кривой ДСК фиксировались тепловые процессы, происходившие в образце в процессе фазового перехода ПК–ГЦК. Кристаллы C_{60} , помещаемые в камеру калориметра, трижды подвергались такому предварительному механическому воздействию с возрастающей величиной нагрузки при 77 К. Далее образец нагружался дополнительно при 293 К и охлаждался в камере калориметра до 220 К. Таким образом была получена серия из четырех калориметрических испытаний монокристаллов C_{60} , подвергнутых деформации сжатия.

Быстрое охлаждение ("закалка") образцов фуллерена производилась от комнатной температуры в жидкий азот, после чего образцы переносились в капсуле с жидким азотом в предварительно охлажденную до 220 К камеру калориметра и нагревались в ней до 300 К с фиксацией тепловых эффектов на кривой ДСК.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены кривые ДСК в интервале 220–300 К для образцов C_{60} с различной механической предысторией. Видно, что эндотермический пик, соответствующий термодинамическому переходу в исходном C_{60} (кривая 1), по мере увеличения механической нагрузки при 77 К (кривые 2–4) незначительно уменьшается по амплитуде и размывается в сторону низких температур. Помимо этого на кривых 2–4 на фоне низкотемпературного плеча уменьшенного по амплитуде пика фазового перехода ПК–ГЦК виден размытый по температуре эндотермический эффект в виде широкого пика с максимумом в области 245–250 К. Последний исчезает на кривых ДСК при повторном нагревании от 220 К, причем достаточно первого нагревания только до температур, промежуточных между двумя пиками. Это указывает на неравновесный характер вызвавшего его процесса и на отсутствие связи его появления с фазовым переходом. В то же время эндотермический пик равновесного термодинамического перехода при повторном нагревании повторяется. Энтальпия перехода деформированных образцов, определенная по площади эндотермического пика при повторном нагревании, уменьшается по отношению к энтальпии исходного образца ($\Delta H = 8.8 \text{ J/g}$) и составляет для испытанных низкотемпературное нагружение образцов (кривые 2–4 на рис. 1) величины 8.6, 8.5 и 7.9 J/g соответственно.

Кривая 5 деформированного при комнатной температуре образца резко отличается от предыдущих кривых. Как и в [8], она демонстрирует резкий спад интенсивности и размытие низкотемпературного плеча пика фазового перехода. Энтальпия перехода при этом заметно

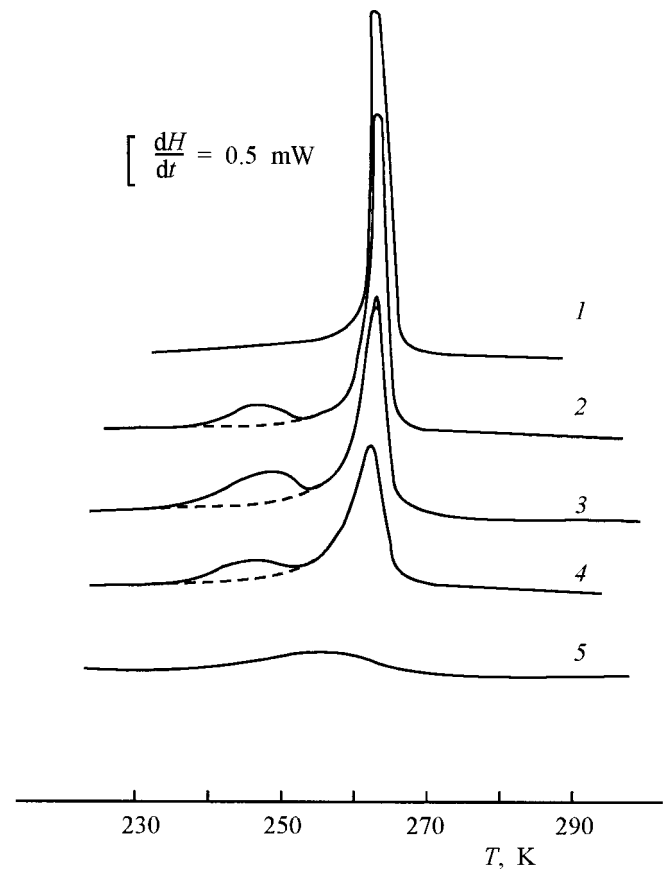


Рис. 1. Кривые ДСК исходного (1) и предварительно деформированных сжатием при $T = 77 \text{ К}$ (2–4) и $T = 293 \text{ К}$ (5) образцов C_{60} . Удельное напряжение сжатия σ , МПа: 180 (2, 5), 320 (3), 460 (4). Штриховая линия — повторный нагрев после охлаждения до 220 К. Скорость нагревания 5 К/мин. Образцы (1) и (5) охлаждались в калориметре до 220 К.

уменьшается и составляет $\Delta H = 6.2 \text{ J/g}$. Кроме того, на кривой отсутствует низкотемпературный эндотермический эффект. Отметим, что указанный на рис. 1 диапазон сканирования по температуре для предварительно деформированных образцов был расширен до 500 К с целью обнаружения тепловых эффектов, связанных с выделением латентной энергии, которая может запасаться в деформированных твердых телах. В результате оказалось, что во всех случаях при повторном сканировании деформированных образцов в области 255–500 К кривые ДСК совпали с исходными, что указывает на отсутствие необратимых тепловых эффектов в этом диапазоне.

Заметим, что величина максимальной нагрузки, которая прикладывалась при низкой температуре, примерно в 2.5 раза выше, чем в опытах при комнатной температуре (рис. 1), и тем не менее искажение пика, соответствующего фазовому переходу, оказалось значительно меньшим. Столь различное влияние нагрузки, очевидно, связано с разной величиной искажений решетки, возни-

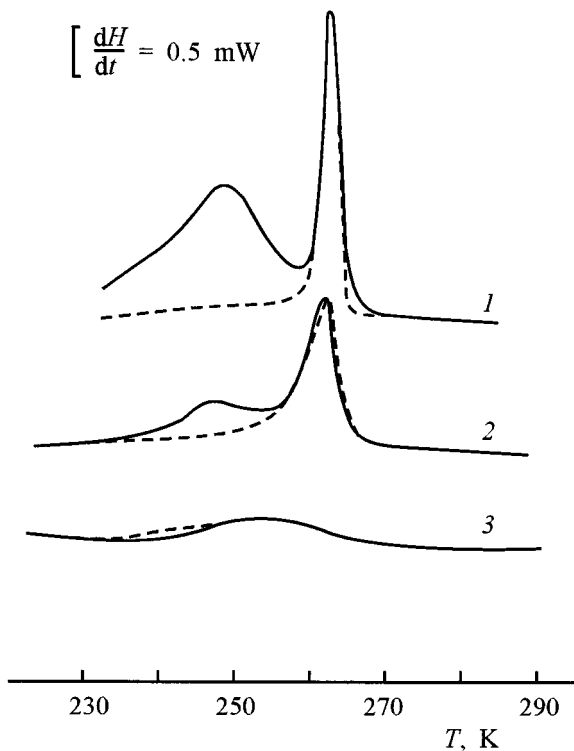


Рис. 2. Кривые ДСК исходного (1), а также деформированных при $T = 77$ К, $\sigma = 460$ МПа (2) и $T = 293$ К, $\sigma = 180$ МПа (3) образцов C_{60} , предварительно закаленных в жидком азоте. Штриховая линия — повторный нагрев после охлаждения до 220 К. Скорость нагревания 5 К/мин.

кающих при ее действии. В решетке ПК энергия образования кристаллографических дефектов (типа дислокаций и их скоплений) высока, и действие нагрузки в основном сводится к разрушению образца, т.е. превращению его в порошок, частицы которого уменьшают свои размеры по мере увеличения нагрузки, но сохраняют правильную, неискаженную структуру. Измельчение происходит и при нагружении выше перехода, но помимо этого, в ГЦК решетке возникают искажения, в частности, образование димеров молекул C_{60} [11], которые и приводят к уменьшению амплитуды и уширению пика.

Появление дополнительного эндотермического эффекта на кривых ДСК образцов, подвергнутых деформации при низких температурах, скорее всего не связано непосредственно с деформацией, а определяется, главным образом, динамикой охлаждения или пребыванием при низкой температуре. Это предположение следует, например, из того факта, что на кривых ДСК деформированного при комнатной температуре и исходного образцов, не охлаждавшихся ниже 220 К, дополнительный пик отсутствует. Таким образом, есть основания полагать, что неравновесность в исследуемых образцах C_{60} появляется вследствие термического, а не механического воздействия.

Для проверки этого утверждения была проведена серия дополнительных опытов на образцах C_{60} , подвергнутых предварительной закалке в жидкий азот. Данные этих опытов представлены на рис. 2. Видно, что на кривой 1, полученной при нагревании предварительно закаленного исходного, т.е. недеформированного, образца C_{60} появляется дополнительный эндотермический пик, сопоставимый по энтальпии с пиком фазового перехода ПК–ГЦК. Этот пик связан с метастабильным эффектом, поскольку при повторном нагреве он отсутствует. Такой же метастабильный эффект с меньшей интенсивностью наблюдается и на закаленном образце C_{60} , деформированном при 77 К перед закалкой и нагретом в калориметре от 220 К до комнатной температуры (кривая 2). Если сравнить кривые 4 и 2 на рис. 1 и 2 соответственно, то можно видеть их подобие. Очевидно, это связано с тем, что скорости охлаждения при закалке и перед механическим нагружением сравнимы (время охлаждения отличалось не более, чем на порядок). Если же скорость охлаждения от комнатной температуры до 77 К уменьшить до 5 К/мин, то ”закалочный” эффект не наблюдается. Практически нет его и на кривой ДСК предварительно деформированного при комнатной температуре и затем закаленного в азот образца C_{60} (кривая 3), виден лишь незначительный экзотермический эффект при 240 К. Так же, как и в предыдущем случае, наблюдается подобие кривых 5 и 3 на рис. 1 и 2 соответственно.

Проведенный сравнительный эксперимент наглядно показывает, что появление метастабильного эффекта связано с термическим воздействием и, следовательно, этот эффект можно назвать ”закалочным”. Величина его, как это можно заметить, сравнивая кривые рис. 2, зависит от механической предыстории образца C_{60} .

Природа ”закалочного” эффекта связана, по-видимому, с наличием неравновесного ориентационного порядка в закаленных кристаллах фуллерена. Ориентационный порядок определяется соотношением заселенностей n_p/n_h , равновесное значение которого зависит от температуры. Так, при комнатной температуре, когда молекулы C_{60} совершают почти свободное вращение, можно считать $n_p/n_h \approx 1$. В диапазоне температур $85 < T < 260$ К это соотношение, как указывалось выше, составляет $n_p/n_h \approx 4$, а при $T < 85$ К, т.е. в состоянии ”ориентационного стекла”, $n_p/n_h \approx 5$ [5]. Быстрое охлаждение (закалка) фиксирует при низкой температуре неравновесное состояние, соответствующее более высокой температуре, в котором соотношение n_p/n_h нарушено в пользу более высокоэнергетической гексагональной (h) конфигурации. Таким образом, закалочные дефекты существуют в ПК решетке фуллерена и отжигаются еще до температуры перехода ПК–ГЦК, чем отличаются от деформационных, которые возникают, в основном, в ГЦК структуре и приводят к плавному размытию перехода.

Работа выполнена в рамках научного направления ”Фуллерены и атомные кластеры” (проект № 98065).

Список литературы

- [1] M.P. Gelfand, J.P. Lu. Phys. Rev. Lett. **68**, 7, 1050 (1992).
- [2] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. Phys. Rev. Lett. **68**, 6, 827 (1992).
- [3] P.A. Heiney, J.A. Fischer, A.R. McChic, W.J. Romanov, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, A.B. Smith, D.E. Cox. Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
- [4] O. Gunnarsson, S. Satpathy, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. Lett. **67**, 21, 3002 (1992).
- [5] M.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides. Europhys. Lett. **18**, 219 (1992).
- [6] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. **B49**, 14945 (1994).
- [7] Л.С. Фоменко, В.Д. Надик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменный, Р. Руофф. ФНТ **21**, 465 (1995).
- [8] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев. ФТТ **38**, 7, 2214 (1996).
- [9] В.М. Егоров, В.В. Шпейзман, И.Н. Кременская. Письма в ЖТФ **19**, 19, 49 (1993).
- [10] В.М. Егоров, И.Н. Кременская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **37**, 11, 3493 (1995).
- [11] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. ФТТ **40**, 6, 1178 (1998).