

# Неупругая деформация монокристаллов $C_{60}$ в интервале температур 80–300 К

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

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

E-mail: shpeizm.v@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 3 марта 2000 г.)

С использованием прецизионного лазерного интерферометра получен температурный спектр скоростей малых неупругих деформаций монокристалла  $C_{60}$  в интервале 80–300 К. Установлено, что спектр имеет два больших пика: в области перехода в стеклообразное состояние (90–100 К) и в области фазового перехода при 250–260 К, а также небольшое ускорение деформации при  $\sim 220$  и 240 К. Первые два максимума связываются с изменением сопротивления деформации при переходах, а ускорение деформации при 220 и 240 К — с влиянием на скорость деформации отжига дефектов, возникших при быстром охлаждении кристалла. Показано, что ширина пика при 250–260 К увеличивается с ростом напряжений. Спектр скоростей деформаций сравнивается с калориметрической кривой того же монокристалла.

Настоящая работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98065 "Кластер").

В ряде работ [1–6] была показана связь ориентационных превращений в кристаллах  $C_{60}$  с характеристиками их микропластичности. Так, при измерении температурной зависимости микротвердости по Виккерсу были обнаружены изломы при 150 К [1,2] и в области 240–260 К [1–3], которые объяснялись наличием перехода в стеклообразное состояние (начало его при охлаждении кристалла как предполагалось в [1,2], соответствует 150, а конец — 85 К [7]), а также фазового перехода из примитивной кубической (ПК) решетки в гранцентрированную кубическую (ГЦК). Известен и обратный эффект — влияние механического воздействия на характеристики фазового перехода ПК–ГЦК. В [4,5] было показано, что сжатие монокристаллов  $C_{60}$  при температурах выше и ниже этого перехода по-разному влияет на его энергетические характеристики, которые были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Искажения, вносимые в форму пика деформацией при  $T = 77$  К, были значительно меньше искажений, вызванных сжатием при комнатной температуре, когда даже после сравнительно невысоких давлений происходило почти полное размытие пика. В [5] было высказано предположение, что это связано с большими возможностями для локальной деформации, предшествующей разрушению, в высокосимметричной ГЦК решетке по сравнению с ПК или со стеклообразным состоянием фуллеритов  $C_{60}$ . Наконец, в [6] была обнаружена микропластичность при объемном нагружении (сжатии кристалла) и было показано, что в спектре скоростей малых неупругих деформаций монокристалла  $C_{60}$ , полученном высокоразрешающим методом лазерной интерферометрии, имеется пик при  $T = 250$ –260 К, который свидетельствовал об ускорении микродеформации при переходе из ПК в ГЦК решетку.

В настоящей работе с использованием метода лазерной интерферометрии для измерения скоростей на базе малых приращений деформации [6] были продолжены исследования спектров неупругих деформаций монокристаллов  $C_{60}$ , но уже в более широком температурном интервале (80–300 К), охватывающем также область перехода в стеклообразное состояние. Проведено сравнение указанных спектров с калориметрическими кривыми тех же кристаллов.

## 1. Экспериментальная методика

Монокристаллы  $C_{60}$  были выращены из паровой фазы, причем в качестве исходного материала были выбраны мелкие кристаллы  $C_{60}$ , предварительно очищенные многократной вакуумной сублимацией [5,7]. Процедура подготовки исходного материала и выращивания монокристаллов описана в [5,8], условия получения кристаллов были следующие: температура сублимации 873 К, температура кристаллизации 813 К, время роста кристаллов 8–12 часов. Полученные по такой методике хорошо ограниченные монокристаллы  $C_{60}$  весом до 30 мг имели размеры до нескольких мм.

Интерферометрический способ записи деформации во времени в виде последовательных биений [9,10], который применен в данной работе, позволяет измерять ее скорость  $\dot{\epsilon}$  на базе малых изменений длины образца с погрешностью не более 5%. Одно биение на интерферограмме равно приращению деформации  $|\Delta l_0| = 0.3 \mu\text{m}$ . Для построения спектра скоростей получали интерферограмму деформации после нагружения в режиме ползучести в течение примерно минуты, затем образец разгружали, нагревали на 3–10 К, снова нагружали и т.д. Опыт начинали от низких температур, деформация

ползучести составляла сотые доли процента. Измерения скорости производили при одном и том же напряжении и через одно и то же время после нагружения. Для получения спектра монокристалл  $C_{60}$  помещался в испытательную камеру установки [9,10], быстро охлаждался до температуры  $\sim 77$  К, затем образец медленно нагревался и нагружался сжимающей силой  $2N$  при последовательно возрастающих температурах. Средняя скорость нагревания составляла  $1$  К/мин, длительность импульса изотермического нагружения —  $2$  мин. Погрешность определения и поддержания постоянной температуры в момент нагружения была  $\pm 0.5$  К, измерение скорости деформации производилось через  $1$  мин после начала нагружения при каждой температуре.

При анализе результатов использовались также данные, полученные методом ДСК. Калориметрические измерения проводились на калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" по методике [4–6]. Для того, чтобы условия температурных воздействий в обоих использованных методах были близки, образец  $C_{60}$  предварительно быстро охлаждался с помощью жидкого азота, затем помещался в камеру калориметра. Измерения проводились в интервале температур  $170$ – $300$  К при постоянной скорости нагревания  $5$  К/мин. На кривой ДСК фиксировались тепловые эффекты, происходившие в образце в процессе фазового перехода ПК–ГЦК, а также "закалочные" эффекты, которые были обнаружены ранее [4–6].

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен спектр скоростей неупругой деформации монокристалла  $C_{60}$  в температурном интервале  $80$ – $290$  К при нагрузке  $2$  N. Отчетливо видны два острых пика при  $\sim 100$  и  $260$  К, т.е. в области структурных переходов, а также несколько небольших пиков в интервале  $150$ – $240$  К. Как было показано ранее для самых различных материалов [10], пики, полученные при напряжениях значительно меньших предела текучести и разрушающих напряжений, соответствуют интервалам оживления некоторой локализованной быстро затухающей деформации. Пик вблизи температуры стеклообразного перехода ранее при исследовании механических характеристик фуллеритов обнаружен не был. Наблюдение его в наших опытах является, как мы полагаем, результатом высокой чувствительности метода и использования очень малых нагрузок, что позволяет, с одной стороны, выявить самые начальные стадии деформации, а с другой — избежать разрушения кристалла. Слабый максимум при  $150$  К, возможно, коррелирует с обнаруженным в [1] изломом в температурной зависимости микротвердости монокристаллов  $C_{60}$ , однако в [11] аналогичная зависимость для поликристаллов не имеет особенностей. Различие в температурах, приписываемых проявлениям стеклообразного состояния, полученных

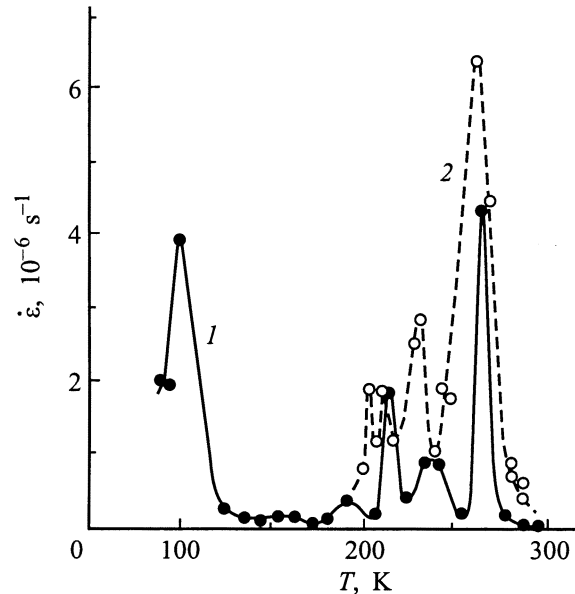
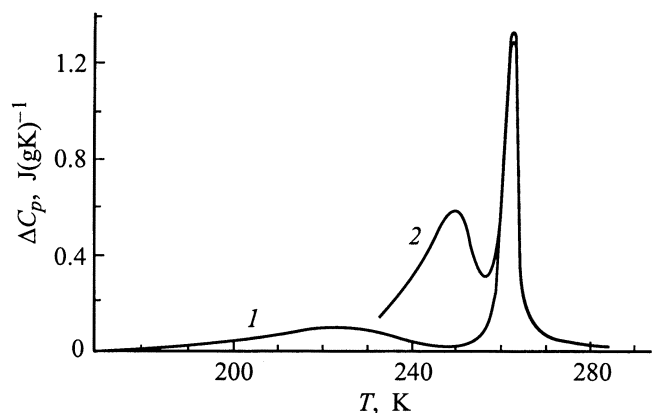


Рис. 1. Спектр скоростей малых неупругих деформаций  $\dot{\epsilon}$  монокристаллов  $C_{60}$  при нагрузках  $2$  (1) и  $20$  (2) N.

нами и в [1], возможно, связано либо с разным уровнем напряжений, либо с особенностями использованных кристаллов.

На том же рисунке для сравнения приведен спектр, снятый на другом монокристалле  $C_{60}$ , выращенном по той же технологии, при большей нагрузке ( $20$  N) в интервале температур  $200$ – $300$  К [5]. Видно, что оба спектра имеют одни и те же характерные пики, связанные с фазовым переходом (основной пик при  $260$  К) и быстрым охлаждением образца (так называемый "закалочный" пик при  $240$  К). Однако можно найти и некоторые отличия. Во-первых, уровень скоростей деформации выше при более высокой нагрузке. Во-вторых, в этом случае основной пик шире, причем уширение обусловлено главным образом низкотемпературной ветвью пика. Это означает, что при большей нагрузке микродеформация раньше начинает чувствовать фазовый переход. Смещение левого фронта пика, измеренное на уровне  $\dot{\epsilon} = (2-4) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , составляет  $\Delta T = 12$  К. Если считать микродеформацию термоактивационным процессом и приписать это смещение исключительно изменению нагрузки, то можно оценить эффективный активационный объем деформации  $V_{\text{eff}} = k(\ln \dot{\epsilon}_0 - \ln \dot{\epsilon})\Delta T / \Delta\sigma$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\dot{\epsilon}_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , а  $\Delta\sigma$  рассчитывается при условии, что среднее сечение монокристалла  $\sim 3 \text{ mm}^2$ . Расчет дает значение  $V_{\text{eff}} \approx 7 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ , что близко к элементарному объему решетки. Последнее обстоятельство, если считать, что деформация описывается дислокационным механизмом, свидетельствует о том, что микродеформация в  $C_{60}$  в области ПК–ГЦК фазового перехода может осуществляться только очень короткими отрезками дислокаций.



**Рис. 2.** Кривые ДСК (изменение удельной теплоемкости  $\Delta C_p$ ), снятые при скорости нагревания 5 K/min, двух ”закаленных” монокристаллов  $C_{60}$ .

На рис. 2 приведены калориметрические кривые, снятые на двух различных монокристаллах  $C_{60}$ , использованных в настоящей работе. Измерения проводились на малых кусочках образцов после их испытаний на сжатие в описанных выше опытах при 2 и 20 N соответственно. Как видно из рис. 2, пик, соответствующий фазовому переходу, практически одинаков для двух образцов, а небольшие пики при 220–250 К различаются как по величине, так и по положению максимума. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что калориметрические и деформационные кривые подобны в сопоставимом интервале температур. К сожалению, при измерении на калориметре DSC-2 мы не имели возможности опуститься по температуре до перехода в стеклообразное состояние, поэтому сравнение калориметрической и деформационных кривых проводится далее только для интервала 170–300 К.

Следует заметить также, что ширина деформационного максимума в области фазового перехода при малых напряжениях приближается к ширине калориметрического пика. Можно полагать, что именно большие напряжения способны создать дефекты в ПК решетке, облегчающие фазовый переход и вызывающие уширение пика в основном за счет его низкотемпературной ветви.

В интервале 190–250 К на всех кривых на рис. 1 и 2 можно увидеть один или несколько сравнительно небольших по амплитуде пиков. В [5] они были названы ”закалочными”, поскольку появляются только в быстро охлажденных образцах. ”Закалочный” эффект связывался в [5] с наличием неравновесного ориентационного порядка в закаленных кристаллах фуллерена. Ориентационный порядок определяется соотношением заселенностей пентагональной ( $n_p$ ) и гексагональной ( $n_h$ ) конфигураций  $n_p/n_h$ , 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 составляет  $n_p/n_h \approx 4$ ,

а при  $T < 85$  К, т.е. в состоянии ”ориентационного стекла”,  $n_p/n_h \approx 5$  [7]. 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, существующие в ПК решетке фуллерена, отжигаются еще до температуры перехода ПК–ГЦК, что находит отражение на кривых ДСК, а также на деформационной кривой, которая реагирует на подвижность дефектов при их отжиге. Наличие нескольких максимумов в деформационных спектрах в области 190–240 К можно уподобить множественным переходам, часто наблюдаемым в сложных системах [12]. Положение и величина ”закалочных” максимумов определяется индивидуальными особенностями кристалла и его предисторией. С этим, очевидно, связано различие как калориметрических, так и деформационных кривых для двух различных кристаллов.

Таким образом, спектр скоростей малых неупругих деформаций дает возможность исследовать переход в состояние ориентационного стекла, фазовый переход и другие структурные изменения в монокристаллах  $C_{60}$  по их влиянию на микропластичность. Этот спектр в целом подобен кривой ДСК монокристалла, отличия же наблюдаются только в области отжига ”закалочных” дефектов.

## Список литературы

- [1] В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко. ФНТ **22**, 3, 337 (1996).
- [2] Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменный, Р.С. Руюфф. ФНТ **21**, 4, 465 (1995).
- [3] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. **B49**, 21, 14945 (1994).
- [4] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев. ФТТ **38**, 7, 2214 (1996).
- [5] В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **41**, 3, 550 (1999).
- [6] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов. ФТТ **41**, 6, 1115 (1999).
- [7] A.K. Soper, W.I.F. David, D.S. Sivia, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides. J. Phys. Cond. Matter. **4**, 28, 6087 (1992).
- [8] M. Tachibana, M. Michiyama, H. Sakuma, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. J. Crystal Growth **166**, 1–4, 883 (1996).
- [9] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Степанов. ФТТ **26**, 4, 1202 (1984).
- [10] Н.Н. Песчанская, А.Б. Синани, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев. Изв. РАН. Сер. физ. **63**, 9, 882 (1999).
- [11] Yu.A. Ossipyanyan, V.S. Bobrov, Yu.S. Grushko, R.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, V.S. Shekhtman. Appl. Phys. **A56**, 413 (1993).
- [12] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.Ю. Суrowова. ФТТ **37**, 9, 2602 (1995).