

Особенности температурного поведения упругих модулей твердого C_{60}

© Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Сойфер

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

E-mail: kobelev@issp.ac.ru

На основе измерений скоростей звука в монокристаллических образцах различной кристаллографической ориентации в интервале 100–300 К определены температурные зависимости полного набора упругих констант твердого C_{60} . Обнаружены существенные отличия в их поведении, которые объясняются различной величиной относительного вклада релаксационных процессов в разные упругие модули.

Работа выполнена в рамках ГНТП "Актуальные направления в физике конденсированных сред: фуллерены и атомные кластеры" (комплексный проект № 2).

Упругие константы являются одной из важных фундаментальных характеристик твердого тела. Величины упругих модулей твердого C_{60} при комнатной температуре к настоящему времени установлены [1,2], однако данные об их температурных зависимостях неполны и частично противоречивы [3–8]. Поэтому, в том числе и для выяснения причин этих противоречий, необходимо установление температурных зависимостей полного набора упругих констант твердого C_{60} .

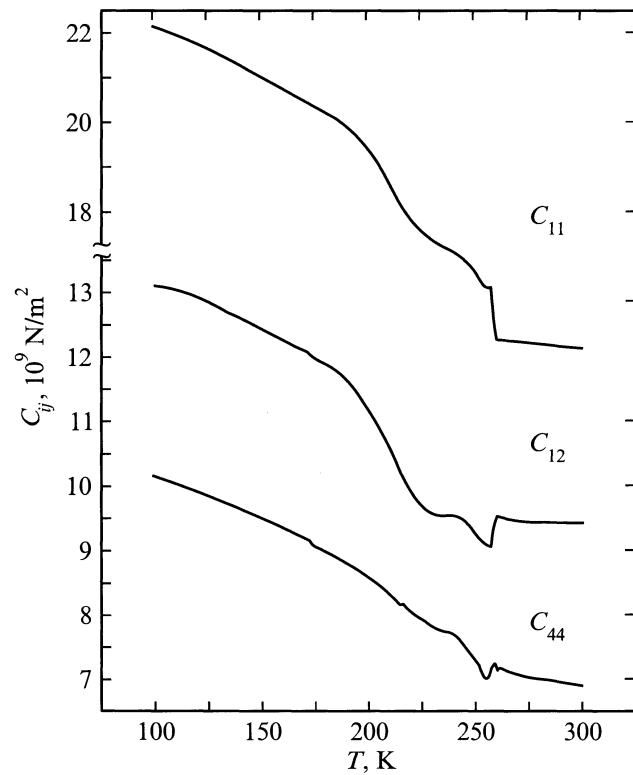
1. Методика и результаты

Исследования проводились на монокристаллических образцах твердого C_{60} с характерным размером $6 \times 8 \times (1-3)$ мм. Методика роста монокристаллов и процедура приготовления образцов были аналогичны описанным ранее [1,2]. Для определения упругих констант использовался акустический метод. Измерения проводились на частоте ~ 4 МГц в интервале температур 100–300 К с помощью высокочастотной резонансной методики [9]. Были измерены затухания и скорости продольных звуковых волн в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ и поперечной звуковой волны в направлении $\langle 111 \rangle$ [10]. На температурных зависимостях затухания наблюдались два пика внутреннего трения: при $T \approx 212$ К и в районе $T_c = 260$ К (фазовый переход из гранецентрированной кубической (ГЦК) в простую кубическую (ПК) структуру). Первому соответствовали "ступеньки" на температурной зависимости скорости (менее выраженные для поперечной волны). Фазовому переходу соответствовали разные типы аномалий (понижение либо скачок вверх) в поведении скорости для разных звуковых мод.

На основании полученных экспериментальных данных с помощью известных соотношений между упругими модулями и скоростями звука в кубических кристаллах были построены температурные зависимости упругих констант C_{11} , C_{12} и C_{44} (см. рисунок). Как видно из рисунка, температурные зависимости этих модулей заметно различаются. Это относится как к величине "ступеньки" в районе 212 К, так и к поведению модулей при T_c (скачок вверх для C_{11} и "провал" для C_{12} и C_{44}).

2. Обсуждение результатов

Особенности в поведении эффективных упругих модулей твердого C_{60} можно понять, если рассмотреть все процессы, вносящие вклад в их температурную зависимость в исследуемом интервале температур. Первый из них связан с линейным ростом модулей при понижении температуры вследствие изменений параметра решетки, обусловленного ангармоничностью кристалла. Согласно [11], величина $d(\ln C)/dT$ для этого процесса составляет $\sim 7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. В ПК-фазе на этот про-



Температурные зависимости эффективных упругих модулей твердого C_{60} , полученные на основе экспериментальных температурных зависимостей скоростей звука в различных кристаллографических направлениях на частоте ≈ 4 МГц.

цесс накладывает изменение модулей, обусловленное уменьшением концентрации возбужденных ориентационных состояний при понижении температуры. Грубые оценки показывают, что для температур выше 120–130 К температурный ход модуля в ПК-фазе должен оставаться по-прежнему очень близким к линейному.

Второй процесс — это фазовый ГЦК–ПК-переход и связанный с ним скачок упругих модулей при T_c [5,12].

На температурную зависимость упругих модулей также оказывают влияние релаксационные процессы, которые приводят к понижению их эффективных значений на величину $R/(1 + \omega^2\tau^2)$, где R и τ — зависящие от температуры глубина и эффективное время релаксации, ω — круговая частота. Наиболее известный из них — это ориентационная релаксация молекул C_{60} в поле деформации звуковой волны, связанная с частичным сохранением ориентационной подвижности молекул в ПК-фазе. Анализ этого процесса в рамках феноменологической модели двухуровневых ориентационных состояний [13] приводит к следующим выражениям для τ и R [10,14,15]:

$$\tau = \tau_0[n_0(1 - n_0)]^{1/2} \exp(E_0/kT),$$

$$R = n_0(1 - n_0)(V_\Delta)^2/(v_0kT),$$

где τ_0 — характерное время ($\sim 10^{-13} - 10^{-14}$ s), E_0 — энергия активации (≈ 0.3 eV), n_0 — относительная плотность возбужденных состояний при данной температуре, v_0 — эффективный объем ($\sim 10^{-27}$ m³), приходящийся на одно возбужденное состояние, V_Δ — разность величин деформационных потенциалов основного и возбужденного ориентационных состояний. При указанных значениях активационных параметров τ_0 и E_0 положение "ступеньки" на температурной зависимости модулей при частоте ≈ 4 MHz оказывается в районе 200–230 К. Ранее считалось [14], что величина V_Δ отлична от нуля только для упругих волн продольного типа, сопровождающихся дилатацией кристалла, однако при учете особенностей структуры ПК-фазы фуллерита (наличия в элементарной ячейке четырех молекул, направления осей вращения которых различаются) выражение для R_{ijkl} (глубины релаксации упругой константы C_{ijkl}) приобретает вид [15]

$$R_{ijkl} = [n_0(1 - n_0)/(v_0kT)][(V_{\Delta,1} + V_{\Delta,2})^2\delta_{ij}\delta_{kl} + (V_{\Delta,2})^2(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})(1 - \delta_{ij})], \quad (1)$$

т.е. релаксационный вклад этого типа существует и для сдвиговых модулей.

Вблизи T_c в ПК-фазе влияние на модули оказывает еще один процесс [5,10], связанный с релаксацией параметра порядка η , из-за наличия в свободной энергии вклада, пропорционального $\eta^2\varepsilon$ [12] (ε — упругая деформация). Мы полагаем, что, поскольку при наличии внешней сдвиговой деформации становятся неэквивалентными состояния молекул с разными направлениями векторов вращения S^α ($\alpha = 1-4$), вклад в свободную энергию должен вносить не только член $\sim \eta^2\varepsilon_{ii}$, но и члены

вида $\sim (\eta_\alpha)^2 S_i^\alpha S_j^\alpha \varepsilon_{ij}$, связанные и со сдвиговой деформацией. Процесс релаксации параметра порядка должен приводить к "смягчению" упругих модулей вблизи T_c при ГЦК–ПК-переходе [5,10].

С еще одним вкладом в свободную энергию ($\sim \eta^2\varepsilon^2$) [5,12] связан ранее упомянутый скачок модулей при фазовом переходе. Он также должен содержать не только член типа $\sim \eta^2\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}$, но и, например, члены вида $\sim \eta^2 S_i^\alpha S_j^\alpha \varepsilon_{ik}\varepsilon_{jk}$, т.е. скачок (но разный по величине) должны испытывать все упругие константы.

Таким образом, приведенное рассмотрение показывает, что характер температурных зависимостей эффективных упругих модулей твердого C_{60} , в том числе вблизи T_c , должен определяться соотношением между величиной модуля и вкладами двух релаксационных процессов и скачка модуля при фазовом переходе. Поскольку для разных упругих констант эти соотношения могут заметно меняться, это вполне объясняет широкий спектр получаемых в экспериментах температурных зависимостей упругих постоянных твердого C_{60} .

Список литературы

- [1] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Соифер, С.С. Хасанов. ФТТ **40**, 173 (1998).
- [2] N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, R.K. Nikolaev, V.M. Levin. Phys. Stat. Sol. (b) **214**, 303 (1999).
- [3] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. Phys. Rev. Lett. **68**, 827 (1992).
- [4] S. Hoen, N.G. Chopra, R. Mostovoy, Jianguo Hou, W.A. Vareka, A. Zettl. Phys. Rev. **B46**, 12 737 (1992).
- [5] W. Shranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Wardanek, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **71**, 1561 (1993).
- [6] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Соифер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. ФТТ **36**, 2732 (1994).
- [7] Ya.M. Soifer, N.P. Kobelev. Molecular Mat. **7**, 267 (1996).
- [8] F. Yan, M. Gu, Y.N. Wang. J. Phys. (Paris) IV **6**, C8-819 (1996).
- [9] Н.П. Кобелев, Я.М. Соифер. ФТТ **21**, 1362 (1979).
- [10] Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Соифер. ФТТ **43**, 2244 (2001).
- [11] E. Burgos, E. Halas, H. Bonadeo. Phys. Rev. **B49**, 15 544 (1994).
- [12] D. Lamoen, K.H. Mishel. Phys. Rev. **B48**, 807 (1993).
- [13] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prasad. Europhys. Lett. **18**, 219; 735 (1992).
- [14] В.Д. Нацик, А.В. Подольский. ФНТ **24**, 689 (1998).
- [15] Н.П. Кобелев. ФТТ **44**, 188 (2002).