

## Влияние стеклования фуллерита $C_{60}$ на диффузию примеси Ar

А.В. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелей,  
Н.А. Винников, Р.М. Баснукаева

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dolbin@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 24 октября 2012 г.

Исследована кинетика сорбции и последующей десорбции газообразного аргона порошком фуллерита  $C_{60}$  в интервале температур 58–290 К. С использованием измеренных характеристических времен сорбции определена температурная зависимость коэффициентов диффузии примеси Ar в фуллерите. Коэффициенты диффузии аргона монотонно убывают с понижением температуры во всем исследованном температурном интервале, что соответствует термически активированной диффузии атомов Ar в фуллерите. Стеклование фуллерита приводит к уменьшению энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите на порядок. Это, по-видимому, объясняется возникновением в результате стеклования направлений, в которых существенно понижаются барьеры, разделяющие междоузельные полости решетки фуллерита.

Досліджено кінетику сорбції та наступної десорбції газоподібного аргону порошком фулериту  $C_{60}$  в інтервалі температур 58–290 К. З використанням вимірних характеристичних часів сорбції визначена температурна залежність коефіцієнтів дифузії домішки Ar в фулериті. Коефіцієнти дифузії аргону монотонно зменшуються зі зниженням температури у всьому дослідженому температурному інтервалі, що відповідає термічно активованій дифузії атомів Ar в фулериті. Склевання фулериту приводить до зменшення енергії активації дифузії атомів аргону в фулериті на порядок. Це може пояснюватися виникненням в результаті склевання напрямків, у яких суттєво знижуються бар'єри, що розділяють міжвузлові порожнини ґратки фулериту.

PACS: 68.43.Mn Кинетика сорбции.

Ключевые слова: ориентационное стекло, квантовая диффузия, кинетика сорбции, энергия активации, Ar, фуллерит  $C_{60}$ .

### Введение

При комнатной температуре молекулы  $C_{60}$  формируют молекулярный кристалл — фуллерит, имеющий гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку симметрии  $Fm\bar{3}m$  [1]. Нецентральное взаимодействие между молекулами  $C_{60}$  намного слабее, чем центральное, в результате чего молекулы  $C_{60}$  в твердой фазе способны переориентироваться при достаточно низких температурах. При комнатной температуре вращение молекул  $C_{60}$  в узлах кристаллической решетки является слабозаторможенным. При понижении температуры до  $T_c \approx 260$  К происходит структурно-ориентационный фазовый переход, сопровождающийся понижением симметрии ГЦК решетки фуллерита от  $Fm\bar{3}m$  до  $Ra3$ .

При дальнейшем понижении температуры до  $T_g \approx 90$  К вращение молекул вокруг осей  $\langle 111 \rangle$  практически полностью замораживается, не достигнув полного ориентационного упорядочения. Таким образом, происходит формирование ориентационного стекла.

В кристаллической решетке фуллерита на каждую молекулу  $C_{60}$  приходится две тетраэдрических и одна октаэдрическая междоузельные полости со средними линейными размерами примерно 2,2 и 4,2 Å соответственно [2]. Заполнение полостей примесными частицами в ходе диффузии примесей в фуллерите существенно влияет на свойства фуллерита, особенно в состоянии ориентационного стекла [3,4]. Известно, что имеющие меньший размер тетраэдрические полости доступны для сорбции атомов гелия [5,6], тогда как октаэдрические

полости доступны для размещения более крупных атомов и молекул. Ранее было обнаружено, что охлаждение фуллерита ниже  $T_g$  существенно изменяет характер температурных зависимостей коэффициентов диффузии в фуллерите  $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{Ne}$  и приводит с понижением температуры к уменьшению коэффициентов диффузии этих веществ [6–8]. В случае насыщения фуллерита изотопами гелия, ниже 8 К наблюдалось отсутствие температурной зависимости коэффициентов диффузии. Такое поведение коэффициентов диффузии дало возможность предположить, что при низких температурах доминирующим процессом, определяющим скорость сорбции легких примесей фуллеритом  $\text{C}_{60}$ , является туннелирование примесных частиц в фуллерите. Резкое изменение температурной зависимости коэффициентов диффузии всех исследованных примесных частиц (изотопов гелия, водорода и неона) в фуллерите наблюдалось вблизи температуры стеклования фуллерита. Это, по всей видимости, связано с возникновением в кристаллической решетке фуллерита при ориентационном стекловании направлений, в которых снижаются барьеры, препятствующие движению примесных молекул между междоузельными полостями. Таким образом, переход от частично ориентационно-упорядоченной фазы фуллерита к ориентационному стеклу приводит к возрастанию вероятности туннелирования и усилению вклада туннелирования в диффузионные процессы. Одновременно указанное снижение барьеров должно приводить к ослаблению температурной зависимости классического термически активированного вклада в диффузию примеси. Для подтверждения этого предположения целесообразно исследовать диффузию в фуллерит более тяжелой примеси, для которой влияние квантовых явлений на кинетику насыщения фуллерита незначительно. В то же время давление насыщенных паров такой примеси при температуре ниже  $T_g$  должно быть достаточным для применения экспериментальной методики, использованной в работах [6–8]. В настоящей работе в качестве допирующего вещества выбрана примесь аргона, для которой проведены исследования кинетики сорбции (десорбции) атомов  $\text{Ar}$  порошком фуллерита  $\text{C}_{60}$  в температурном интервале 58–290 К. В работе [9] кинетика насыщения фуллерита аргоном исследована при комнатной температуре методом рентгеновской дифракции, при более низких температурах кинетика сорбции аргона фуллеритом ранее не изучалась.

### Техника эксперимента

Кинетика сорбции и десорбции газообразного аргона исследована методом измерения временной зависимости давления газа, находящегося в контакте с порошком  $\text{C}_{60}$  в замкнутом объеме. Более подробно методика исследований и описание экспериментально оборудованного изложены в работах [6,7]. Использо-

вался порошок фуллерита  $\text{C}_{60}$  с размером гранул около 1 мкм, чистотой 99,99 вес.% и массой 618,21 мг. Для удаления возможных газообразных примесей и влаги непосредственно перед началом исследований порошок был вакуумирован в течение трех суток при температуре около 450 °С, после чего в течение непродолжительного времени (~ 30 мин) в атмосфере воздуха перемещен в измерительную ячейку и вновь вакуумирован при комнатной температуре в течение 2 суток. Для насыщения фуллерита использован химически чистый газообразный аргон (менее 0,005%  $\text{O}_2$ ).

Кинетика процессов сорбции и десорбции аргона фуллеритом изучена в температурном интервале 58–290 К. Насыщение фуллерита газообразным аргоном проводилось при давлении аргона 10 Торр и температуре не ниже 65 К. Десорбция аргона из фуллерита при минимальной температуре исследований выполнялась после быстрого (в течение 30 с) удаления газообразного аргона из измерительной ячейки и последующего охлаждения ячейки до 58 К. При всех температурах исследований насыщение и десорбция аргона осуществлялись при неизменной заданной температуре образца. Во всем температурном интервале проведения исследований давление газообразного аргона в измерительной ячейке было существенно ниже давления насыщенных паров  $\text{Ar}$  при заданной температуре образца. Такой режим насыщения образца позволил избежать конденсации паров аргона на поверхности зерен порошка и стенках ячейки.

Изменение давления газообразного аргона в замкнутом объеме ячейки с образцом фуллерита при насыщении либо десорбции измерялось при помощи емкостного датчика давления фирмы MKS «Baratron», погрешность измерения давления составляла не более 0,05% измеряемого значения. После окончания процесса сорбции при каждом заданном значении температуры образца, газообразный аргон быстро (в течение ~ 1 мин) удалялся из измерительной ячейки, после чего ячейка вновь герметизировалась и регистрировалось изменение давления в последующем процессе десорбции аргона из фуллерита. После завершения десорбции температура образца изменялась до следующего заданного значения и процессы насыщения и десорбции повторялись.

### Результаты и их обсуждение

Полученные нами временные зависимости изменения давления аргона в ячейке с образцом фуллерита при сорбции либо десорбции хорошо описывались экспоненциальной функцией с одним параметром

$$\Delta P = A(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (1)$$

(см. рис. 1). Это говорит о том, что в процессе насыщения фуллерита происходит заполнение атомами ар-

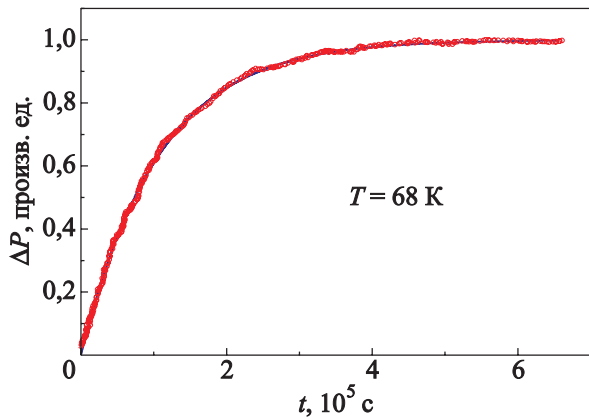


Рис. 1. Экспериментальные данные изменения давления в процессе десорбции аргона из образца фуллерита C<sub>60</sub> (символы) и результаты их описания при помощи выражения (1) (линия) (в качестве примера приведены значения, полученные при температуре образца 68 К).

гона преимущественно октаэдрической подсистемы полостей фуллерита, что не противоречит результатам рентгеноструктурных исследований [10,11].

Значения параметра экспоненты  $\tau$ , а также параметра  $A$  находились путем подгонки к экспериментальным данным. Можно предположить, что параметр экспоненты  $\tau$  соответствует характеристическому времени процесса заполнения атомами аргона октаэдрической подсистемы междуузельных полостей кристаллической решетки фуллерита. Необходимо отметить, что получаемые при каждой заданной температуре образца характеристические времена сорбции аргона и десорбции его из фуллерита совпадали в пределах погрешности измерений. Кроме того, получаемые значения  $\tau$  практически не зависели от исходного давления аргона при насыщении фуллерита в нашем эксперименте. Результирующая концентрация примеси аргона в образце после насыщения составляла не более 15% заполнения октаэдрических полостей фуллерита. Согласно нашим оценкам, такое количество аргона более чем на порядок превышает сорбционную способность поверхности зерен кристаллов фуллерита при характерных размерах зерна в использованном нами образце около 1 мкм. Таким образом, примесные атомы аргона, по-видимому, располагаются главным образом внутри зерен образца фуллерита, и кинетика исследованных процессов сорбции и десорбции определяется диффузией атомов аргона в кристалле фуллерита C<sub>60</sub>. Исходя из полученных характеристических времен сорбции (десорбции), а также соотношения

$$D \approx \frac{\bar{\ell}^2}{6 \tau}, \quad (2)$$

где  $\bar{\ell}$  — среднее значение размера зерна порошка C<sub>60</sub> (~1 мкм),  $\tau$  — характеристическое время сорбции, най-

дены коэффициенты диффузии  $D$  аргона в фуллерите и построена их температурная зависимость (см. рис. 2).

Поскольку в проведенных нами исследованиях измерялось давление сорбируемого газа, относительно низкая упругость насыщенных паров аргона не позволила с достаточной точностью исследовать кинетику насыщения и десорбции при температуре ниже 58 К.

На рис. 2 видно, что, в отличие от всех ранее исследованных примесей, с понижением температуры коэффициенты диффузии аргона убывают во всем исследованном температурном интервале, что соответствует термоактивационному процессу диффузии атомов Ar в фуллерите. Такое поведение коэффициентов диффузии, по всей видимости, объясняется большими по сравнению с водородом, гелием и неоном массой и эффективным диаметром атомов аргона, в результате чего мала вероятность туннелирования атомов Ar сквозь барьеры, разделяющие полости кристаллической решетки фуллерита.

Для определения энергии активации диффузии  $E_a$  температурная зависимость коэффициентов диффузии аргона в фуллерите построена в координатах  $y = \ln D$  от  $x = 1/T$  (см. рис. 3). В случае соответствия процесса диффузии закону Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где  $E_a$  — энергия активации диффузии,  $D_0$  — энтропийный фактор, зависящий от частоты соударений молекул среды и примеси,  $k_B$  — постоянная Больцмана, зависимость  $y(x)$  должна быть линейной.

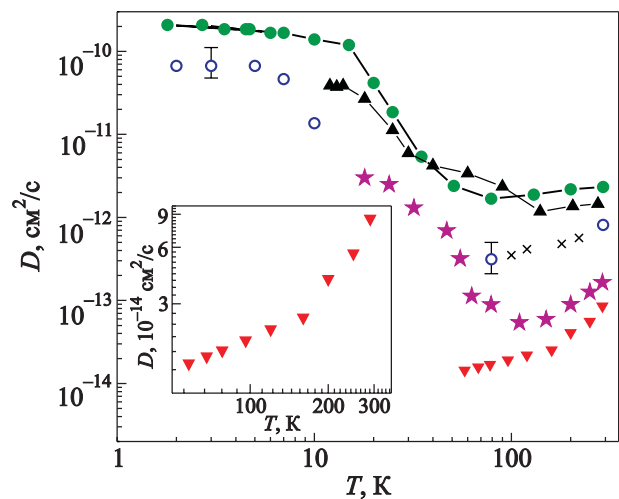


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии Ar (▲) в фуллерите C<sub>60</sub>. Для сравнения на рисунке показаны температурные зависимости коэффициентов диффузии <sup>4</sup>He (○ [6], × (данная работа)), <sup>3</sup>He (● [7]), H<sub>2</sub> (▲ [8]) и Ne (★ [8]) в октаэдрической подсистеме полостей фуллерита.

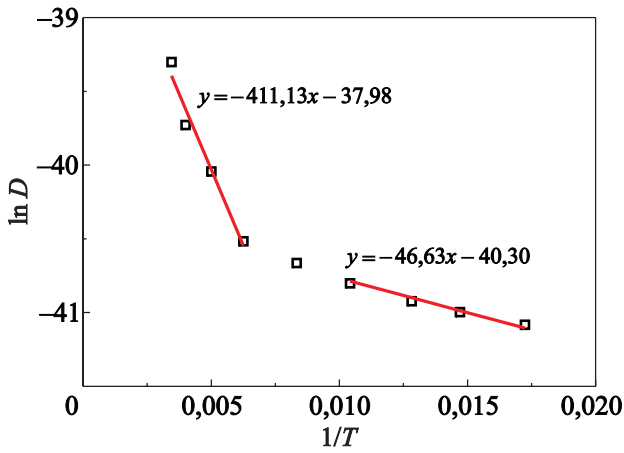


Рис. 3. Линейные участки зависимости  $y = \ln D$  от  $x = 1/T$  для коэффициентов диффузии аргона в фуллерите. Область изменения углового коэффициента линии примерно соответствует температурному интервалу стеклования фуллерита.

На рис. 3 видно, что зависимость  $y(x)$  имеет два выраженных линейных участка. Область изменения угла наклона линии приблизительно соответствует температурному интервалу стеклования фуллерита.

Таким образом, стеклование фуллерита приводит к резкому (на порядок, см. рис. 4(а)) уменьшению энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите. Этот вывод подтверждает сделанное в работе [7] предположение, что в результате стеклования возникают направления, в которых барьеры, разделяющие междоузельные полости кристаллической решетки фуллерита, существенно понижаются. Это приводит к возрастанию вероятности туннелирования и усилению вклада туннелирования в диффузионные процессы для легких примесей (He, H<sub>2</sub>, Ne). Одновременно при стекловании ослабевает температурная зависимость термически активированной диффузии, что вызывает перегиб температурной зависимости коэффициентов диффузии для примеси аргона вблизи  $T_g$  (см. рис. 2 и 3).

На основании температурных зависимостей коэффициентов диффузии, полученных в предыдущих работах [6–8], выполнена оценка энергий активации для диффузии примесей гелия, водорода и неона в фуллерите (см. рис. 4). Для оценки использовались значения коэффициентов диффузии в температурном интервале 100–290 К, так как при более низких температурах выражение (3) неприменимо ввиду увеличения вклада в диффузию квантовых эффектов. Чтобы получить достоверную оценку энергии активации примеси <sup>4</sup>He, нам пришлось выполнить дополнительные исследования кинетики насыщения и десорбции этой примеси из фуллерита в температурном интервале 100–220 К (рис. 2, крестики).

На рис. 4(а) и в табл. 1 показано, что увеличение массы и эффективного диаметра примесных частиц приво-

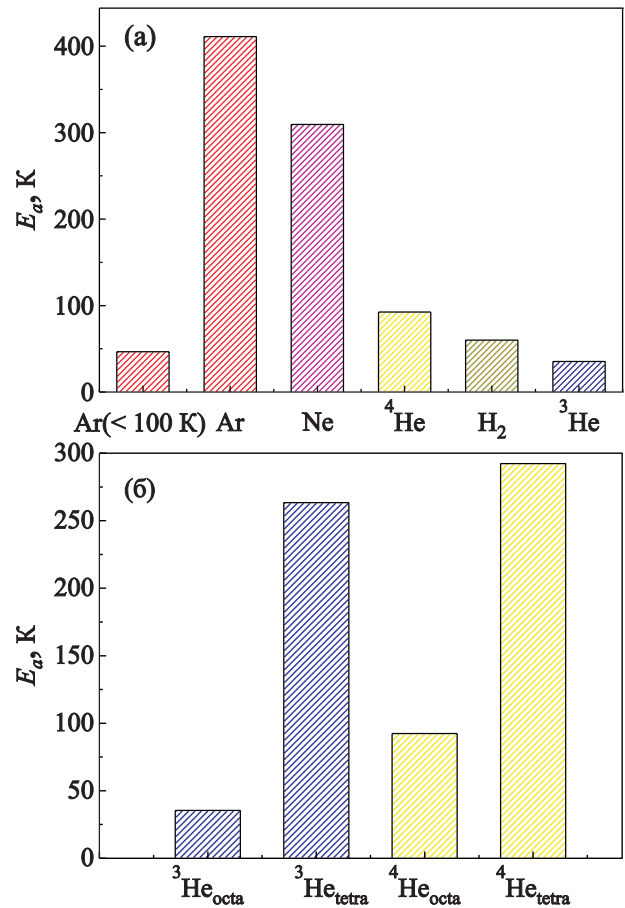


Рис. 4. Энергии активации диффузии примесей в фуллерите C<sub>60</sub>: <sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He, H<sub>2</sub>, Ne, Ar в октаэдрической подсистеме полостей (а); <sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He в октаэдрической и тетраэдрической подсистемах полостей (б).

дит к возрастанию энергии активации диффузии примесей в октаэдрических полостях фуллерита ( $E_{a \text{ octa}}$ ).

Таблица 1. Молекулярные параметры и энергии активации диффузии примесных частиц в фуллерите C<sub>60</sub>

Примесь	Эффективный диаметр $\sigma$ , Å [12]	Масса $m$ , а.е.м.	$E_{a \text{ octa}}$ , К	$E_{a \text{ tetra}}$ , К
<sup>3</sup> He	2,62	3	35,40	263,44
<sup>4</sup> He	2,62	4	92,46	292,32
H <sub>2</sub>	2,96	2	59,94	—
Ne	2,788	20	309,43	—
Ar	3,405	40	411,17 (выше 100 К) 46,63 (ниже 100 К)	—

Энергии активации для диффузии примесей в тетраэдрической подсистеме полостей ( $E_{a \text{ tetra}}$ ) получены только для изотопов гелия, поскольку другие примеси демонстрировали кинетику насыщения фуллерита,

характерную для заполнения только октаэдрической подсистемы полостей кристаллической решетки фуллерита [8,13–15]. Поскольку с энергетической точки зрения тетраэдрические полости менее выгодны для заполнения атомами гелия [5,16], значения  $E_{a\text{ tetra}}$  значительно превышают соответствующие значения  $E_{a\text{ octa}}$  (рис. 4).

Обращает внимание существенно меньшее значение энергии активации примеси  $^3\text{He}$  по сравнению с  $^4\text{He}$  (см. рис. 4(б)) для октаэдрической подсистемы полостей фуллерита. Это, по всей видимости, частично объясняется меньшей массой атомов  $^3\text{He}$  и соответственно большей энергией нулевых колебаний примесных частиц  $^3\text{He}$  в полостях кристаллической решетки, понижающей энергию активации. С другой стороны, для легких атомов  $^3\text{He}$  более вероятно влияние квантовых эффектов на диффузионные процессы, особенно в октаэдрической подсистеме полостей, в которой величина потенциальных барьеров, препятствующих туннелированию атомов гелия, ниже, чем в тетраэдрической. Роль упомянутых факторов уменьшается с ростом барьеров, препятствующих перемещению атомов (молекул) примеси. В случае тетраэдрической подсистемы, в которой потенциальные барьеры значительно больше, различие в значениях энергии активации в  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  гораздо меньше.

### Выводы

На основании измеренных характеристических времен заполнения октаэдрических полостей фуллерита  $C_{60}$  атомами аргона определена температурная зависимость коэффициентов диффузии примеси Ar в фуллерите. В отличие от примесей изотопов гелия, водорода и неона, коэффициенты диффузии аргона убывают с понижением температуры во всем исследованном температурном интервале (58–290 К), что соответствует термоактивационному процессу диффузии атомов Ar в фуллерите. Такое поведение коэффициентов диффузии, по всей видимости, объясняется большими по сравнению с водородом, гелием и неоном массой и эффективным диаметром атомов аргона, в результате чего квантовые эффекты на кинетику насыщения фуллерита аргоном влияют слабо.

Показано, что стеклование фуллерита приводит к резкому (на порядок) изменению энергии активации диффузии атомов аргона в фуллерите, что, по мнению авторов, объясняется возникновением в результате стеклования направлений, в которых барьеры, разделяющие междоузельные полости кристаллической решетки фуллерита, существенно понижаются.

Авторы благодарны А.И. Прохватулову и Ю.А. Фрейману за плодотворное обсуждение работы. Авторы выражают признательность Национальной академии наук Украины за финансовую поддержку данной

работы в рамках целевой программы «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий».

1. P.A. Heiney, G.B.M. Vaughan, J.E. Fischer, N. Coustel, D.E. Cox, J.R.D. Copley, D.A. Neumann, W.A. Kamitakahara, K.M. Creegan, D.M. Cox, J.P. McCauley, Jr., and A.B. Smith, *Phys. Rev. B* **45**, 84544 (1992).
2. M.J. Rosseinsky, *J. Mater. Chem.* **10**, 1497 (1995).
3. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, G.E. Gadd, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 324 (2003)].
4. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, D. Cassidy, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 565 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 429 (2005)].
5. K.A. Yagotintsev, M.A. Strzhemechny, Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova, and A.I. Prokhvatilov, *Physica B* **381**, 224 (2006).
6. A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and S.N. Popov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 1352 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1091 (2010)].
7. A.B. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 638 (2011) [*JETP Lett.* **93**, 577 (2011)].
8. A.B. Долбин, В.Б. Есельсон, В.Г. Гаврилко, В.Г. Манжелий, Н.А. Винников, С.Н. Попов, *ФНТ* **38**, 1216 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 962 (2012)].
9. Ю.Е. Стеценко, И.В. Легченкова, К.А. Яготинцев, А.И. Прохватулов, М.А. Стржемечный, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 597 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 445 (2003)].
10. G.E. Gadd, S. Moricca, S.J. Kennedy, M.M. Elecombe, P.G. Evans, M. Blackford, D. Cassidy, C.J. Howard, P. Prasad, J.V. Hanna, A. Burchwood, and D. Levy, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1823 (1997).
11. G.E. Gadd, S.J. Kennedy, S. Moricca, C.J. Howard, M.M. Elecombe, P.G. Evans, and M. James, *Phys. Rev. B* **55**, 14794 (1997).
12. V.G. Manzhelii, A.I. Prokhvatilov, V.G. Gavrilko, and A.P. Isakina, *Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, Begell House (1999).
13. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохватулов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФНТ* **34**, 86 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 69 (2008)].
14. K.A. Yagotintsev, Yu.E. Stetsenko, I.V. Legchenkova, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, E. Schafner, and M. Zehetbauer, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 315 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 238 (2009)].
15. И.В. Легченкова, А.И. Прохватулов, Ю.Е. Стеценко, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **33**, 119 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 89 (2007)].
16. R.S. Sinkovits and S. Sen, *Phys. Rev. B* **51**, 13841 (1995).

The effect of glass transition in fullerite C<sub>60</sub>  
on Ar impurity diffusion

A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.G. Gavrilko,  
V.G. Manzhelii, N.A. Vinnikov, and R.M. Basnukaeva

The kinetics of sorption and subsequent desorption of argon gas by powdered C<sub>60</sub> has been investigated in the temperature interval 58–290 K. The temperature dependence of the Ar diffusion coefficients in fullerite has been obtained using the measured characteristic times of sorption. The diffusion coefficients of Ar decrease monotonically with lowering temperature in the

whole temperature range, what corresponds to the thermally activated diffusion of Ar atoms in fullerite. The glass transition in fullerite induces an order-of-magnitude decrease in the activation energy of Ar diffusion in fullerite. This appears to be because of new directions appeared due to the glass transition in which the barriers separating the interstitial voids in the C<sub>60</sub> lattice are significantly lower.

PACS: 68.43.Mn Adsorption kinetics.

Keywords: orientation glass, quantum diffusion, sorption kinetics, activation energy, Ar, fullerite C<sub>60</sub>.