

## Теплопроводность кристаллов фуллерита $C_{60}$ при низких температурах

В. Б. Ефимов, Л. П. Межов-Деглин, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московской обл., 142432, Россия*  
E-mail: mezhov@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2000 г.

Приведены результаты измерений теплопроводности  $\kappa$  протяженных кристаллов фуллерита  $C_{60}$  поперечными размерами  $L$  порядка нескольких миллиметров при низких температурах до 0,6 К. Обнаружено, что в диапазоне от 7 до 0,6 К температурная зависимость теплопроводности лучшего из образцов близка к кубической,  $\kappa(T) \sim T^3$ , а оцениваемая по измеренной теплопроводности и известной из литературы [1] теплоемкости фуллерита эффективная длина свободного пробега фононов  $l_p \approx 0,6$  мкм практически не зависит от температуры и много меньше  $L$ , т.е. фононные пробеги ограничены сильным рассеянием на дефектах в объеме образца.

Наведено результати вимірювань теплопровідності  $\kappa$  протяжних кристалів фуллерита  $C_{60}$  поперечними розмірами  $L$  порядку декількох міліметрів при низьких температурах до 0,6 К. Виявлено, що в діапазоні від 7 до 0,6 К температурна залежність теплопровідності кращого із зразків близька до кубічної,  $\kappa(T) \sim T^3$ , тоді як оцінена по виміряній теплопровідності і відомій з літератури [1] теплоемності фуллерита ефективна довжина вільного пробігу фононів  $l_p \approx 0,6$  мкм практично не залежить від температури і є значно меншою, ніж  $L$ , тобто фононні пробіги обмежуються сильним розсіюванням на дефектах в об'ємі зразка.

PACS: 65.70.+y, 66.70.+f

Результаты измерений теплопроводности кристаллов фуллерита  $C_{60}$  при температурах ниже комнатной обсуждались ранее в работах [2] (область измерений от  $\sim 290$  до 30 К) и [3] (рабочий интервал 240–8 К). Обнаружено, что теплопроводность кристалла ГЦК фазы ниже 300 К практически не зависит от температуры и скачком возрастает вблизи 260 К в области фазового перехода фуллерита в кубическую сверхпроводящую (СП) фазу. При дальнейшем понижении температуры теплопроводность кристалла СП фазы возрастает, проходит через пологий максимум при  $T \approx 20$ –15 К и далее уменьшается пропорционально изменению теплоемкости образцов.

В настоящей статье представлены результаты измерений теплопроводности кристаллов фуллерита  $C_{60}$  при более низких температурах (в интервале 7–0,6 К). Как и в нашей предыдущей работе [3], кристаллы фуллерита растили из газовой фазы в вакууме. Предварительная трехкратная дистилляция исходного порошка  $C_{60}$  чистотой 99,99% в высоком вакууме позволяла удалять

следы растворителей и уменьшать содержание примеси  $C_{70}$  в выращиваемых кристаллах. Измерения теплопроводности проводили стандартным методом стационарного теплового потока на рефрижераторе с жидким  $^3\text{He}$ . Исходные образцы имели форму многогранников длиной до 10 мм и поперечным сечением в несколько  $\text{мм}^2$ . Нижний торец образца подклеивали к медному холодопроводу, подсоединенному к сосуду с  $^3\text{He}$ . К верхнему торцу образца был подклеен резистивный нагреватель. Распределение температуры вдоль образца при включенном нагревателе измеряли двумя резистивными угольными термометрами, калиброванными по давлению паров жидкого гелия. Предварительные результаты этих исследований представлены в докладе на 32-м Всероссийском совещании по физике низких температур (НТ-32) [4].

Результаты измерений теплопроводности лучшего из образцов длиной 6 мм и поперечным сечением  $6 \text{ мм}^2$  приведены на рис. 1 (▲). Для наглядности здесь же показана температурная за-

зависимость теплопроводности  $\kappa(T)$  одного из кристаллов, исследованных в работе [3]. Прямые линии соответствуют зависимостям  $\kappa(T) \sim T^2$  и  $T^3$ . Видно, что в интервале температур 7–0,6 К экспериментальные данные лучше описываются зависимостью типа  $\kappa(T) \sim T^3$ . Экстраполируя результаты этих измерений в область более высоких температур, легко оценить, что теплопроводность данного образца при  $T \geq 10$  К на порядок выше теплопроводности ранее исследованных образцов. Это может быть связано как с повышением степени совершенства и понижением концентрации примеси фуллерена  $C_{70}$  в исходном образце, так и с чисто техническими причинами — усовершенствованием методики монтажа образца в приборе и, как следствие, снижением концентрации дефектов, возникающих в закрепленном на холодопроводе образце в процессе термоциклирования. К сожалению, область измерений теплопроводности в рефрижераторе с  $^3\text{He}$  была ограничена сверху температурами  $T \leq 7$  К, а замена термометров и перестановка довольно хрупкого при комнатных температурах образца фуллерита в использовавшийся ранее проточный криостат сопряжена с большими трудностями и сопровождается, как правило, сильной деформацией или раскалыванием образца.

Как было обнаружено в работах [2,3], поведение теплопроводности кристаллов фуллерита при температурах ниже комнатных можно описать в рамках общепринятой фононной модели переноса тепла в непроводящих кристаллах. Поэтому, воспользовавшись простой газокинетической формулой

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} C(T) v l_p(T),$$

по результатам измерений теплопроводности можно судить о поведении эффективной длины свободного пробега фононов  $l_p$  в исследуемом образце. Здесь  $C(T)$  — удельная теплоемкость образца и  $v$  — средняя скорость звука. На рис. 1 видно, что в интервале 7–0,6 К зависимость  $\kappa(T)$  близка к кубической. По экспериментальным данным, приводимым, например, в [1], температурная зависимость теплоемкости фуллерита  $C_{60}$  в этом интервале температур также близка к кубической,  $C(T) \sim T^3$ . Однако в работе [1] исследовали свойства мелкокристаллических образцов, химическая чистота которых была много ниже. Поэтому по нашей просьбе А. В. Пальниченко (ИФТТ РАН) провел измерения теплоемкости кристаллов  $C_{60}$  в интервале температур 30–4 К. Использовались образцы из той же партии, что и в [3]. Результа-

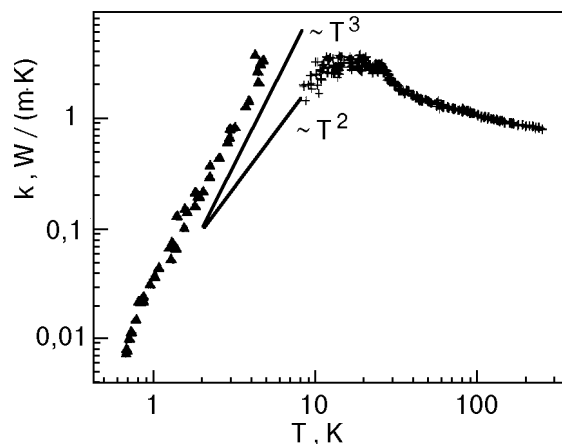


Рис. 1. Теплопроводность кристаллов фуллерита: ▲ — данные настоящей работы; + — измерения в [3]. Прямые линии соответствуют зависимостям  $\kappa(T) \sim T^2$  и  $T^3$ .

ты Пальниченко и в работе [1] практически совпали.

Воспользовавшись для определенности данными [1] (дебаевская температура кристалла СП фазы  $\Theta \sim 80$  К, так что средняя скорость звука  $v \sim 10^5$  см), легко оценить, что в области  $T = 7$ –0,6 К эффективная длина свободного пробега фононов в показанном на рис. 1 образце достигает  $\sim 0,6$  мкм и практически не зависит от температуры. Следовательно, максимальные значения фононных пробегов даже в лучших из исследованных образцов на три порядка меньше их характерных размеров,  $l_p \ll L \sim 1$  мм, и основную роль играет рассеяние тепловых фононов на дефектах в объеме образца.

В работах [2,3] указывалось, что максимальные фононные пробеги в кристалле фуллерита  $C_{60}$  СП фазы могут ограничиваться рассеянием на замороженных ориентационных дефектах. Вблизи точки фазового ГЦК–СП перехода при  $T \leq 260$  К равновесная концентрация ориентационных дефектов, которые возникают из-за нарушения тепловыми возмущениями взаимной ориентации молекул фуллерена, расположенных в соседних узлах кристаллической СП решетки, близка к  $x_R \sim 0,5$ . С понижением температуры время установления ориентационного равновесия  $\tau_R$  в кристалле экспоненциально возрастает. Судя по наблюдавшемуся в [2] увеличению теплопроводности образца со временем отжига при постоянной температуре  $T = 85$  К, время  $\tau_R$  достигает  $\sim 300$  мин, так что ниже 80 К при любой разумной скорости охлаждения образца (порядка  $10^{-2}$  град/мин или быстрее) концентрация замороженных ориентационных дефектов в образце  $x_{FR} \approx x_R$  (85 К) порядка нескольких процентов, т.е. можно гово-

речь об образовании состояния ориентационного стекла в объеме кристалла.

Следует отметить, что вопрос о механизмах релаксации тепловых возмущений в ориентационном стекле и, соответственно, об особенностях поведения теплопроводности кристаллов фуллеритов при низких температурах требует отдельного теоретического изучения. При сравнении предсказаний теории с экспериментальными зависимостями  $\kappa(T)$  необходимо учитывать, что в реальных условиях наряду с ориентационными дефектами фононные пробеги могут ограничиваться рассеянием на неравновесных дефектах типа вакансий, дислокаций или границ зерен, которые могут возникать в жестко закрепленном на холодопроводе кристалле под действием неоднородных механических напряжений при охлаждении ниже точки фазового ГЦК–СП перехода (этот переход сопровождается  $\sim 1\%$ -ным скачком молярного объема). О сильном влиянии на теплопроводность фуллерита дефектов, возникающих под действием механических напряжений, можно судить, например, по приведенным в работе [5] результатам измерений теплопроводности образцов, которые были приготовлены прессованием (компактированием) мелкокристаллического порошка из чистого  $C_{60}$  при давлениях  $P \leq 3$  кбар. Ниже 100 К теплопроводность компактированных из порошка образцов на один–два порядка ниже теплопроводности кристаллов, показанных на рис. 1. Более того, в интервале 90–15 К их теплопроводность практически не зависит от температуры и медленно уменьшается при  $T < 15$  К, т. е. температурная зависимость теплопроводности компактированных образцов близка к хорошо известному из литературы поведению теплопроводности аморфных материалов или стекла при температурах ниже комнатной (см., например, монографию [6]). Поэтому было бы крайне интересным теоретически исследовать вопрос о соотношении вкладов в тепловое сопротивление фуллерита рассеяния фононов на дефектах, возникающих под действием механических напряжений, и рассеяния на ориентационных дефектах.

Авторы благодарны Ю. А. Осипьяну за поддержку исследований и А. В. Пальниченко, который предоставил нам результаты измерений теплоемкости кристаллов  $C_{60}$  до их опубликования, а также А. В. Лохову и М. К. Маковой за помощь в проведении измерений. Работа была частично поддержана проектом «Деформация-2» ГНТП Министерства промышленности, науки и технологий РФ «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление «Фуллерены и атомные кластеры».

1. J. R. Olson, K. A. Tropp, and R. O. Pohl, *Science* **259**, 1145 (1993).
2. R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
3. В. Б. Ефимов, Л. П. Межов-Деглин, Р. К. Николаев, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 651 (1997).
4. В. Б. Ефимов, Л. П. Межов-Деглин, Р. К. Николаев, Н. С. Сидоров, *Тез. докл. 32-е Всерос. совещ. по физ. низ. температур (НТ-32)*, Казань, 3–6 октября 2000 г., с. 123.
5. V. B. Efimov, L. P. Mezhev-Deglin, and R. K. Nikolaev, *Molecular Mat.* **11**, 17 (1968).
6. Р. Берман, *Теплопроводность твердых тел*, Мир, Москва (1979).

#### Heat conductivity of fullerite $C_{60}$ crystals at low temperatures

V. B. Efimov, L. P. Mezhev-Deglin,  
R. K. Nikolaev, and N. S. Sidorov

The heat conductivity  $\kappa$  of fullerite  $C_{60}$  extended crystals of cross-section dimension  $L$  (of the order of several mm) is measured at low temperatures down to 0.6 K. It is found that at temperatures ranged from 7 to 0.6 K the temperature dependence of the heat conductivity of the best sample is close to a cubic one,  $\kappa(T) \sim T^3$ , and the phonon effective free length,  $l_p \approx 0.6 \mu\text{m}$ , estimated by the heat conductivity measured and the heat capacity of fullerite known from the literature [1] is almost independent of temperature and much smaller than  $L$ , i.e., the phonon paths are confined by strong scattering by defects in the bulk of the sample.