Физика низких температур, 1995, т. 21, № 4, с. 465–468 УДК 539.2;539.214;548.73

Корреляции низкотемпературных аномалий микропластичности со структурными превращениями в кристаллах C_{60}

Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирцман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

Р. С. Руофф

Molecular Physics Laboratory, SRI International, 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, CA 94025-3493, USA

Статья поступила в редакцию 14 февраля 1995 г.

На кристаллах особо чистого C_{60} изучены решеточная структура, микротвердость и системы легкого скольжения в температурном интервале 30–290 К, включающем фазовый переход ГЦК → ПК с T_c = 260 К и область существования ориентационного стекла T < 100 К. Зарегистрировано ступенчатое изменение параметра решетки и микротвердости при переходе через T_c и образование вблизи отпечатка индентора линий скольжения в обеих фазах. Показано, что действующая при комнатной температуре в ГЦК фазе система скольжения <110>{111} сохраняет активность и ниже T_c в ПК фазе. В области формирования ориентационного стекла обнаружена аномалия в виде излома на температурной зависимости микротвердости, которая коррелирует со слабой аномалией на температурной зависимости параметра решетки. Сформулированы предположения о характере движения дислокаций в кристаллах C_{60}, позволяющие объяснить наблюдаемые особенности микропластичности.

На кристалах особливо чистого C_{60} вивчено структуру, мікротвердість та системи легкого ковзання в температурному інтервалі 30–290 К, який охоплює фазовий перехід ГЦК → ПК з T_c = 260 К та область існування орієнтаційного скла T < 100 К. Зареєстровано ступінчасту зміну параметра гратки і мікротвердості при переході через T_c та формування ліній ковзання поблизу відбитка індентора в обох фазах. Показано, що діюча при кімнатній температурі в ГЦК фазі система ковзання <110>{111} зберігає активність і нижче T_c в ПК-фазі. В області формування орієнтаційного скла виявлено аномалію у вигляді перелому на температурній залежності мікротвердості, яка корелює зі слабкою аномалією на температурній залежності параметра гратки. Сформульовані припущення про характер руху дислокацій в кристалах C_{60}, які дозволяють пояснити виявлені особливості мікропластичності.

Фуллерен C_{60} кристаллизуется в ГЦК фазу, в которой молекулы ориентационно разупорядочены. При T_c = 260 К происходит переход в ПК фазу с появлением частичного ориентационного упорядочения: элементарная ячейка этой фазы содержит четыре молекулы, которые ориентированы осями третьего порядка вдоль направлений <111> кристалла и совершают вокруг этих направлений заторможенное вращение [1–3]. Ориентационная подсистема ПК фазы имеет два симметрийно неэквивалентных, но энергетически близких состояния, получивших название пентагонной и гексагонной конфигураций (эти термины отражают специфику взаимных ориентаций соседних молекул). Они соответствуют глобальному и локальному минимумам нецентральной части взаимодействия и разделены энергетическим барьером [4,5]. При охлаждении кристалла число менее выгодных гексагонных конфигураций уменьшается, при этом уменьшается и частота поворотов молекул, так что ниже 100 К возникает фаза ориентационного стекла, которая содержит значительную концентрацию (порядка 18%) замороженных гексагонных конфигураций [2,4–6].

В высокотемпературной ГЦК фазе, в которой преобладает центральное ван-дер-ваальсовское межмолекулярное взаимодействие, фуллерен может быть отнесен к группе «пластичных кристаллов» [7]. Переход в ПК фазу сопровождается появлением нецентральной компоненты в межмолекулярном взаимодействии и должен, вообще говоря, приводить к увеличению жесткости решетки. Кроме того, при таком переходе вследствие изменения симметрии решетки можно ожидать изменения систем легкого скольжения в кристалле [8]. Поэтому значительный интерес приобретает изучение параметров пластичности и систем скольжения кристаллов C_{60}, а также их изменений при ГЦК → ПК переходе, в окрестности температуры ориентационного стеклования $T_g \simeq 90$–100 К и других точек, где зарегистрированы аномалии различных свойств.

В настоящее время удается синтезировать монокристаллы C_{60} размерами порядка нескольких миллиметров. Наиболее удобным методом изучения неупругой деформации таких образцов является метод микроиндентирования. Предыдущие эксперименты [8–11] показали, что кристаллы C_{60} при комнатной температуре являются довольно мягкими: по величине микротвердости по Виккерсу $H_V \simeq 0{,}2$ ГПа они сравнимы с графитом, золотом или NaCl. Первые измерения температурной зависимости микротвердости фуллерена C_{60} [8,10] выявили качественное различие образцов, синтезированных разными способами. Для поликристаллических образцов C_{60}, выращенных из раствора и содержавших примеси C_{70} и других фаз, наблюдался монотонный рост H_V при понижении температуры от 600 до 81 К без заметных аномалий в окрестности T_c [10]. Микротвердость монокристаллов чистого C_{60} изучалась в интервале 240–470 К [8], в этой работе обнаружен скачок H_V в области фазового перехода ГЦК → ПК.

В настоящей работе проведено более детальное и систематическое изучение влияния фазового перехода ГЦК → ПК и процессов формирования ориентационного стекла на структурные и микропластические свойства чистого C_{60}. С этой целью исследованы структура, параметры решетки, микротвердость и системы скольжения этого кристалла в интервале температур 30–290 К, включающем области существования фазы ГЦК, фазы ПК и температуру ориентационного стеклования T_g.

Методика эксперимента

Образцы были получены из коммерческого фуллерена (чистотой 99,5%) двойной возгонкой в атмосфере Ar. Исходный материал помещался в кварцевую лодочку сублимационной колонны, аргон продувался под давлением ~1 атм вдоль градиента температуры; C_{60} нагревался примерно до 650 К в течение нескольких часов; сублимированный фуллерен снова помещался в колонну и процесс повторялся. Чистота полученного фуллерена по данным высокочувствительной жидкостной хроматографии была выше чем 99,9 %. Порошок содержал отдельные кристаллы размером порядка 2×1×0,3 мм. Часть кристаллов имела бо́льшую плоскость типа {111}, другая часть — типа {100}, а ребра имели в первом случае ориентацию <110> и <112> и во втором — <110>.

На таких монокристаллах исследована температурная зависимость микротвердости в интервале температур 81–290 К (методика описана в [12]). Для получения чистой поверхности и многократного использования образцов их полировали механически на замше, смоченной бензолом. Морфология поверхности исходных и индентированных образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа.

Для рентгеновских исследований исходный крупнокристаллический фуллерен подвергался измельчению и последующему отжигу в вакууме в течение одного часа при температуре 500 К. Структурные исследования проведены на автоматизированном дифрактометре типа ДРОН в интервале температур 30–290 К; точность стабилизации температуры ± 0,01 К, погрешность определения параметров решетки ± 0,002 Å.

Результаты и их обсуждение

Рентгеноструктурные исследования в основном подтвердили существующие представления о структурных превращениях, происходящих при охлаждении кристаллов C_{60}. На температурной зависимости параметра решетки $a(T)$ (рис. 1,*а*) присутствует ступенчатая аномалия, соответствующая фазовому переходу ГЦК → ПК, температура перехода $T_c = 260$ К практически совпадает с ранее установленной для монокристаллических образцов [2]. Величина относительного уменьшения параметра решетки при фазовом переходе $\Delta a/a \simeq 0{,}33\%$ хорошо согласуется с данными работ [2,13]. Детальный анализ рентгенограмм свидетельствует о сосуществовании ГЦК и ПК фаз в температурном интервале $T_c \pm 3$ К, что приводит к размытию ступеньки на зависимости $a(T)$. При $T_g \simeq 95$ К на $a(T)$ существует отчетливый излом, известный из предыдущих работ [2,5]. На рис. 1,*а* при $T_0 = 155$ К также отчетливо видна аномалия, относительно которой имеются противоречивые сообщения, хотя для других свойств именно в районе этой температуры наблюдались особенности (см. обзор [5]).

Аномалии на температурных зависимостях ряда физических свойств при $T < 160$ К в работах [2,5] связываются с процессами затормаживания вращательного движения молекул C_{60} вокруг осей <111>: увеличением времени жизни ориентационных дефектов (т.е. гексагонных конфигураций пар соседних молекул) и формированием при $T < 95$ К

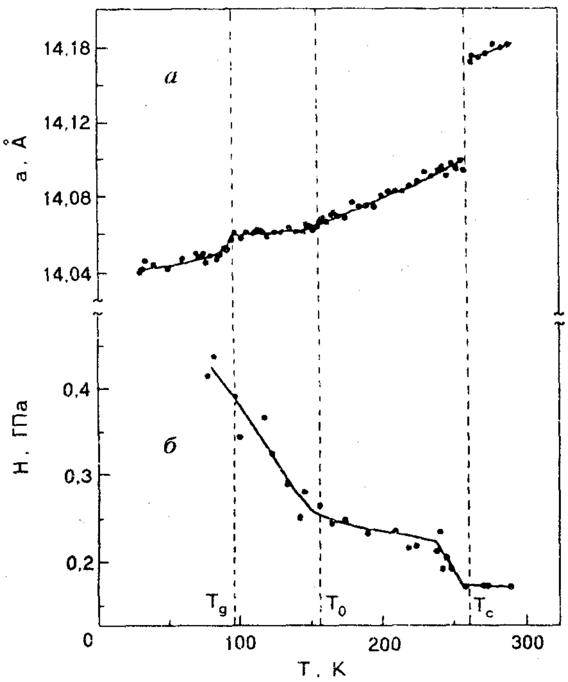


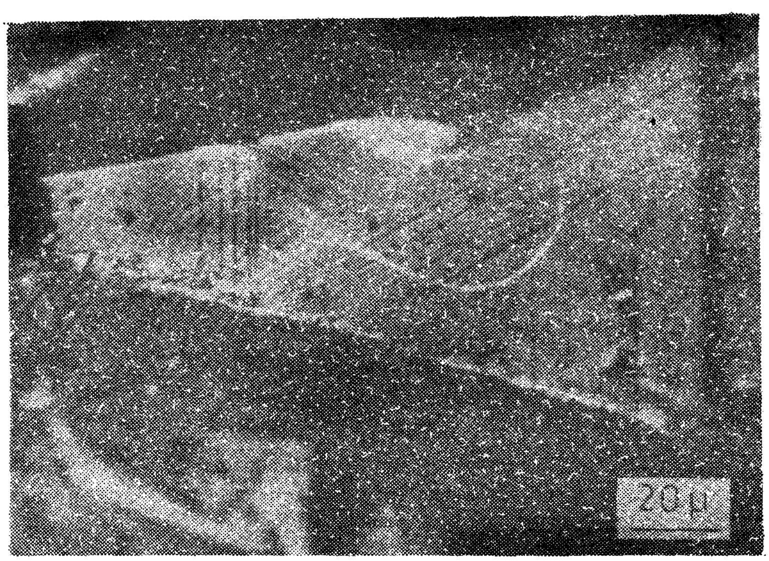
Рис. 1. Температурные зависимости параметра решетки a (*а*) и микротвердости по Виккерсу H_V (*б*) (плоскость индентирования {100}, нагрузка на индентор 0,05 Н). Температуры T_c, T_0 и T_g отвечают обсуждаемым аномалиям.

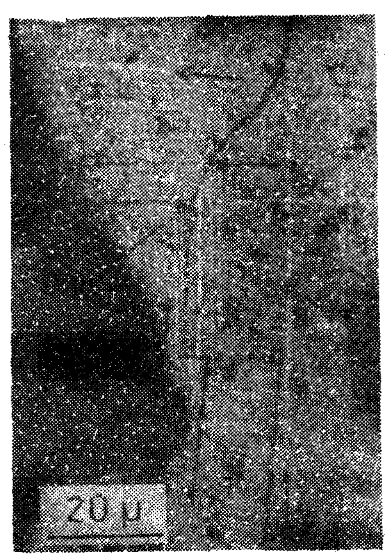
ориентационного стекла. Это подтверждается зарегистрированным в наших экспериментах увеличением полуширины рентгеновских отражений в области $T_g < T < T_0 \simeq 155$ К: при понижении температуры в этом интервале общее изменение полуширины отражений составляло 10–12% от величин, наблюдаемых вблизи T_c.

Температурная зависимость микротвердости H_V при индентировании поверхности {100}, показана на рис. 1,*б*. Сопоставление зависимостей $a(T)$ и H_V приводит к выводу о существовании корреляции между структурой кристалла и его микромеханическими характеристиками. В области перехода ГЦК → ПК резкому уменьшению параметра решетки соответствует довольно резкое увеличение микротвердости. Примерно при 155 К на зависимости $H_V(T)$ имеется излом, свидетельствующий об изменении режима движения дислокаций, он четко коррелирует с обсуждавшейся выше аномалией $a(T)$: обе аномалии мы связываем с первыми признаками ориентационного стеклования.

Отметим, что рост микротвердости в ПК фазе может быть частично обусловлен ростом модулей упругости фуллерена, обнаруженным в акустических экспериментах: увеличение модуля Юнга E на 8% при фазовом переходе [14] и заметное увеличение производной $|dE/dT|$ в области ориентационного стеклования [15]. Но для более глубокого понимания механизмов, определяющих температурное поведение микротвердости C_{60}, необходимо учесть особенности движения дислокаций в ориентационно упорядоченном кристалле [16] и изучить влияние структурных изменений на геометрию пластического скольжения [8].

При всех температурах в интервале 81–290 К вблизи отпечатков индентора мы наблюдали хорошо развитые линии скольжения. На рис. 2,*а* показана картина следов скольжения на плоскости





а *б*

Рис. 2. Следы скольжения вблизи отпечатка индентора при нагрузке: *а* — 0,2 Н; индентирование поверхности {111} при T = 290 К; *б* — 0,35 Н; индентирование поверхности, слегка отклоняющейся от {100}, при T = 81 К. Стрелками отмечены следы скольжения по плоскостям {111}. Следы скольжения совпадают с направлениями <110> (*а*) или близки к ним (*б*).

$\{111\}$ (T = 290 K). Индентирование поверхности, слегка отклоняющейся от плоскости $\{100\}$, порождает две системы почти параллельных линий скольжения, близких по направлению к $<110>$ (рис. 2,б, T = 81 K). Такая структура характерна и для промежуточных температур. Анализ рельефа индентированных поверхностей свидетельствует о том, что скольжение осуществляется по плоскостям $\{111\}$ как при $T > T_c$ в ГЦК фазе, так и при $T < T_c$ в ПК фазе. Скольжение по системам $<110>\{111\}$ при комнатной температуре ранее наблюдалось в работе [17].

Предположение [8] о возможной активизации ниже T_c систем скольжения $<100>\{100\}$ и $<100>\{110\}$ в наших экспериментах не подтвердилось. Отметим, что сохранение преимущественной активности плоскостей скольжения $\{111\}$ при ГЦК → ПК переходе имеет место в кристаллах упорядочивающихся сплавов Cu_3Au и Ni_3Mn [18], где скольжение по плоскостям $\{111\}$ в фазе ПК осуществляется движением частичных дислокаций с образованием низкоэнергетических антифазных границ. Поэтому обнаруженное сохранение активности плоскостей скольжения $\{111\}$ ниже T_c ставит вопрос о возможности существования антифазных границ и связанных с ними частичных дислокаций в ПК фазе C_{60}.

Естественно также предположить, что замороженные в фазе ориентационного стекла гексагонные конфигурации молекул играют роль точечных дефектов для скользящих дислокаций, этим можно объяснить упрочнение кристаллов C_{60} при $T < T_0$ (рис. 1,б).

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (проект 09.01.01/033-92 «Материал») и Международного научного фонда Сороса. В. Г. Лирцман благодарит также за поддержку лабораторию им. Камерлинг-Оннеса (Нидерланды, Лейденский университет).

1. P. A. Heiney, J. A. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, A. M. Denenstein, Jr, J. P. McCauley, A. B. Smith, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
2. M. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
3. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
4. J. E. Fisher and P. A. Heiney, *J. Phys. Chem.* **54**, 1725 (1993).
5. J. D. Axe, S. C. Moss, and D. A. Neumann, in: *Solid State Physics*, H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), Acad. Press, New York (1994), vol. 48, p. 1.
6. W. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. R. Soc. Lond.* **A442**, 129 (1993).
7. J. Timmermans, *Phys. Chem. Sol.* **18**, 1 (1961).
8. M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, and K. Kojima, *Phys. Rev.* **B49**, 14945 (1994).
9. J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki, J. Kihara, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Physica* **C195**, 205 (1992).
10. V. S. Bobrov, R. A. Dilanyan, L. S. Fomenko, M. A. Lebyodkin, S. V. Lubenets, and V. I. Orlov, in: *Solid State Phenomena* **35–36**, J. Rabier, Y. Brechet, A. George, and L. Kubin (eds.), Scitec Publications, Switzerland (1994), p. 519.
11. Yu. A. Osipyan, V. S. Bobrov, Yu. S. Grushko, R. A. Dilanyan, O. V. Zharikov, M. A. Lebyodkin, and V. Sh. Sheckhtman, *Appl. Phys.* **A56**, 1 (1993).
12. Б. Я. Фарбер, Н. С. Сидоров, В. И. Кулаков, Ю. А. Иунин, А. Н. Изотов, Г. А. Емельченко, В. С. Бобров, Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, *СФХТ* **4**, 2394 (1991).
13. H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka, and S. Nakashima, *Phys. Rev.* **B47**, 4022 (1993).
14. X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini, B. M. Saval, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
15. S. Hoen, N. G. Chopra, X.-D. Xiang, R. Mostovoy, J. Hou, W. A. Vareka, and A. Zettl, *Phys. Rev.* **B46**, 12737 (1992).
16. R. S. Ruoff and M. A. Strzhemechny, *Physica* **B** (1995), to be published.
17. В. И. Орлов, В. И. Никитенко, Р. К. Николаев, И. Н. Кременская, Ю. А. Осипьян, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 667 (1994).
18. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Москва, Атомиздат (1972).

Correlation of low-temperature microplasticity anomalies with structure transformations in C_{60} crystals

L. S. Fomenko, V. D. Natsik, S. V. Lubenets, V. G. Lirtsman, N. A. Aksenova, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, and R. S. Ruoff

Structure, microhardness and slip systems were studied on C_{60} crystals of high purity in the temperature range 30–290 K, which includes the fcc → sc phase transition at T_c = 260 K and the orientational glass region $T < 100$ K. A step-like change of both the lattice parameter and the microhardness was recorded when passing through T_c, as well as the formation of slip lines near the indentations in both phases. The slip system $<110>\{111\}$, operative at room temperature in the fcc phase, is shown to retain its activity below T_c, in the sc phase. In the region where the orientation glass is formed, we have found a kink-like anomaly on the microhardness vs temperature curve; this anomaly correlates with a weak anomaly in the temperature dependence of the lattice parameter. Assumptions are formulated concerning the character of the dislocation motion in C_{60} crystals, which make it possible to explain the microplasticity anomalies observed.