Физика низких температур, 1996, т. 22, № 3, с. 337–344 УДК 539.214; 536.425; 538.951

Влияние ориентационного упорядочения молекул на подвижность дислокаций в фуллерите C_{60}

В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail:natsik@ilt. kharkov. ua

Статья поступила в редакцию 5 сентября 1995 г., после переработки 2 октября 1995 г.

Систематизированы экспериментальные данные о параметрах пластичности кристаллов C_{60} в широком интервале температур 81–570 K, полученные методом микроиндентирования. Аномалии температурной зависимости микротвердости сопоставлены с температурным спектром акустической релаксации и обсуждена их связь с ориентационными превращениями в этих кристаллах. Проанализирован вклад динамического взаимодействия дислокаций с вращательными степенями свободы молекул C_{60} и показано, что эффектами этого взаимодействия объясняются основные особенности температурной зависимости микротвердости в области фазового перехода ГЦК→ПК и в области температур ориентационного стеклования (порядка и ниже 160 K.)

Систематизовано експериментальні дані відносно параметрів пластичності кристалів C_{60} в широкому інтервалі температур 81–570 K, одержаних методом мікроіндентування. Аномалії температурної залежності мікротвердості порівняно з температурним спектром акустичної релаксації та обговорено їх зв'язок з орієнтаційними перетвореннями в цих кристалах. Проаналізовано внесок динамічної взаємодії дислокацій з обертальними ступінями свободи молекул C_{60} і показано, що ці ефекти пояснюють головні особливості температурної залежності мікротвердості в області фазового переходу ГЦК→ПК та в області температур орієнтаційного склування (порядку 160 K і нижче).

Введение

Согласно существующим представлениям [1–6], кристалл фуллерена (фуллерит) C_{60} при комнатной температуре и нормальном давлении имеет ГЦК решетку (пространственная группа $Fm3m$), каждому узлу которой соответствует одна молекула C_{60}, совершающая почти свободное вращение. Несмотря на отличие формы молекул (усеченные икосаэдры) от сфер, вращение обеспечивает центрально-симметричный характер дисперсионного взаимодействия соседних молекул и их плотную упаковку. При понижении температуры существенную роль начинает играть нецентральная компонента сил Ван-дер-Ваальса, и кристалл C_{60} при $T_c \simeq 260$ K переходит в простую кубическую (ПК) фазу (пространственная группа $Pa3$) [1,5,7], отличающуюся от ГЦК фазы частичным ориентационным порядком: каждому узлу ПК решетки соответствует тетраэдр, образованный четырьмя молекулами с фиксированными ориентациями осей третьего порядка вдоль четырех различных направлений типа ⟨111⟩, хотя позиционные положения молекул сохраняют ГЦК структуру. Частичный ориентационный беспорядок в ПК фазе обусловлен несоответствием икосаэдрической симметрии молекул узельной симметрии решетки. Взаимные ориентации молекул в ПК структуре имеют два симметрийно неэквивалентные положения равновесия с близкими значениями энергии дисперсионного взаимодействия, получившие названия пентагонной (p) и гексагонной (h) конфигураций [5,8]. Энергетически более выгодной является p-конфигурация (глобальный минимум), отвечающая сближению двойной C=C связи одной молекулы с центральной областью пятиугольника соседней молекулы. Несколько выше на энергетической шкале расположена энергия h-конфигурации (локальный минимум), отвечающей сближению связей C=C и центров шестиугольников соседних молекул. Переход от p- к h-конфигурации может происходить при поворотах молекул вокруг молекулярных осей третьего порядка, ориентированных вдоль направлений ⟨111⟩, или вокруг осей второго порядка, перпендикулярных этим направлениям [6]. В обоих случаях такие повороты сопровождаются преодолением потенциальных барьеров конечной высоты. Согласно результатам выполненных в работе [6] расчетов, барьер для поворота вокруг осей второго порядка почти в два раза ниже, и его значение $U = 0{,}245$ эВ лучше согласуется с данными экспериментов.

© В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко, 1996

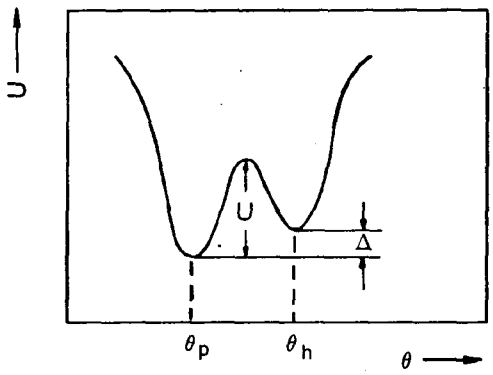

Рис. 1. Схематическое изображение зависимости энергии U дисперсионного взаимодействия молекул C_{60} от обобщенной угловой координаты θ, соответствующей переходам между p- и h-конфигурациями.

Описанной выше ориентационной структуре ПК фазы можно сопоставить, с определенной долей условности, локальные энергетические состояния соседних молекул, показанные на рис. 1 [6,7,9]. Строго говоря, ориентационные состояния и переходы в системе молекул C_{60} имеют кооперативный характер, тем не менее показанная на рис. 1 модель локальных (одночастичных) двухъямных состояний оказывается достаточно конструктивной и позволяет построить адекватное эксперименту описание тепловых, акустических и механических свойств ПК фазы кристаллов C_{60} *. Акустические и калориметрические эксперименты [6,11,12] позволили оценить характерные значения разности глубин потенциальных ям $\Delta \simeq 0{,}011$ эВ, периода либраций молекул вблизи минимумов $\tau_0 \simeq 4 \cdot 10^{-14}$ с и высоту барьера $U \simeq 0{,}3$ эВ [6,7,9,12,13]. Согласно данным, полученным при изучении динамики вращения молекул методом ^{13}C ЯМР [14], $U \simeq 0{,}28$ эВ и растет с ростом гидростатического давления, достигая значения ~ 0,44 эВ при $P = 0{,}5$ ГПа. Высота барьера, тормозящего вращение молекул, в ГЦК фазе при $T > T_c$ примерно в пять раз ниже.

Сравнительно малые значения параметров U и Δ приводят к появлению интересных особенностей трансформации ориентационной структуры ПК фазы кристалла C_{60} с понижением температуры. Во-первых, в довольно широком интервале температур 100 K< T < 260 K термодинамически равновесные заселенности n_p и n_h обеих конфигураций имеют сопоставимые значения: $n_p/n_h = \exp(\Delta/kT) \leq 4$. Во-вторых, времена жизни локальных конфигураций обоих типов $\tau \simeq \tau_0 \exp(U/kT)$ при этих температурах меньше 10^2 с, т.е. достаточно малы в масштабах лабораторного времени. Это означает, что в указанном интервале температур молекулы находятся в состоянии постоянного термоактивированного (скачкообразного) вращения вокруг осей, фиксированных по отношению к элементарному кубу, образуя своеобразную «ориентационную жидкость». И наконец, при более глубоком охлаждении в результате сильного возрастания времени τ фаза ПК при $T \simeq 85$ K переходит в неравновесное состояние «ориентационного стекла» с соотношением заселенностей $\bar{n}_h \simeq 0{,}2\bar{n}_p$ [7], которое сохраняется в пределах времен, характерных для продолжительности большинства физических экспериментов.

В серии недавно выполненных экспериментальных исследований показано, что ориентационные превращения в кристаллах C_{60} оказывают значительное влияние на их пластичность: пластическая податливость этих кристаллов существенно изменяется как при переходе от ГЦК к ПК структуре [15,16], так и при переходе от «ориентационной жидкости» к «ориентационному стеклу» [16]. В данной работе систематизированы все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные о параметрах пластичности C_{60}, полученные методом микроиндентирования, и обсуждена связь особенностей температурной зависимости микротвердости со спектрами акустической релаксации этих кристаллов. Проанализирован также вклад в сопротивление пластической деформации процессов ориентационной релаксации молекул в упругих полях движущихся дислокаций в ПК фазе и показано, что эти эффекты могут оказывать значительное влияние на пластичность C_{60} в области низких температур.

2. Дислокационная микропластичность кристаллов C_{60}

В настоящее время удается синтезировать монокристаллы C_{60} размерами порядка нескольких миллиметров. Наиболее удобным методом изучения неупругой деформации таких образцов является метод микроиндентирования. При комнатной температуре кристаллы C_{60} оказались довольно мягкими: по величине микротвердости они сравнимы с графитом, золотом или NaCl [15–17].

* Более сложная модель динамического ориентационного стекла в ПК фазе фуллерита C_{60} была предложена в работе [10].

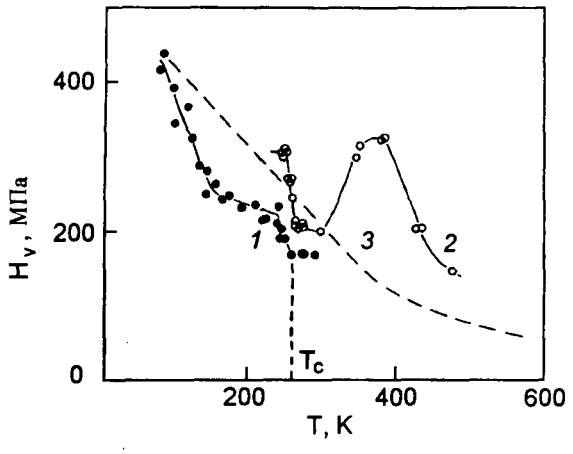

Рис. 2. Температурная зависимость микротвердости монокристаллов C_{60} : данные [16] (*1*), [15] (*2*) и поликристаллов C_{60} [17] (*3*) .

Данные различных авторов позволяют получить представление о характере температурной зависимости микротвердости $H_v(T)$ в довольно широком интервале температур 80–570 K (рис. 2). Микротвердость поликристаллических образцов, выращенных из раствора [17], монотонно понижается с ростом температуры. Однако зависимость $H_v(T)$ монокристаллов, полученных методом кристаллизации из газовой фазы в вакууме [15] или в атмосфере аргона [16], имеет целый ряд особенностей и аномалий, коррелирующих с описанными во введении структурными превращениями. Наиболее интересные особенности наблюдаются в окрестности фазового перехода ГЦК→ПК и в низкотемпературной ПК фазе: со стороны низких температур к точке перехода T_c примыкает узкий интервал 240–260 K [15,16], в котором происходит резкое увеличение микротвердости; после этого зависимость $H_v(T)$ выходит на протяженное плато в интервале 160–240 K; при дальнейшем охлаждении микротвердость снова довольно резко увеличивается. Монотонное возрастание микротвердости при охлаждении является стандартным свойством кристаллических материалов, однако наличие на такой зависимости нескольких участков с четко определенными границами — специфическая особенность фуллерита C_{60} . Нагревание образцов C_{60} в ГЦК фазе при $T > T_c$ в интервале температур 260–300 K не влияет на величину микротвердости, а дальнейшее увеличение температуры сопровождается значительным ростом H_v [15]: такое поведение следует считать аномалией по сравнению с типичным для чистых кристаллов увеличением пластической податливости (понижением микротвердости) при нагревании. Эта аномалия с максимумом H_v вблизи 370 K объяснялась влиянием диффундирующих примесей на подвижность дислокаций [15].

Связь особенностей температурной зависимости микротвердости H_v с ориентационными превращениями в системе молекул четко видна при сопоставлении $H_v(T)$ с температурной зависимостью параметра решетки a: в окрестности T_c резкому возрастанию H_v соответствует резкое уменьшение a, а в области $T \approx 150$ K излому на зависимости $H_v(T)$ соответствует слабая особенность производной da/dT, которую можно связать с первыми признаками ориентационного стеклования [16].

Существует также вполне определенная, хотя и менее очевидная, связь зависимости $H_v(T)$ с температурным спектром акустической релаксации: при подходе к T_c со стороны высоких температур в некоторых акустических экспериментах наблюдалось заметное смягчение модуля Юнга E и его резкое возрастание при переходе в ПК фазу [18], в других экспериментах [19] переход в ПК фазу сопровождался ступенчатым возрастанием E. В [12] смягчение упругого модуля отмечено при подходе к T_c со стороны низких T и скачкообразное увеличение модуля при температуре перехода. Эти различия, возможно, связаны с различием как дефектных структур образцов, так и использованных частот измерения. На температурной зависимости поглощения звука зарегистрированы два характерных пика, положение одного из которых коррелирует с T_c , а второй зависит от частоты упругих колебаний и при частоте $\sim 10^4$ Гц расположен в области $T \sim 150$–160 K [18,19].

В настоящее время можно считать установленным, что микропластическая деформация кристаллов C_{60} под индентором в обеих фазах определяется зарождением и движением дислокаций: оптическая микроскопия окрестности отпечатка индентора выявила хорошо развитую систему линий скольжения по системам типа $\langle 110\rangle\{111\}$ [16], а термическое и химическое травление — характерные ряды дислокационных фигур травления [20]. Из общих соображений можно было ожидать [15], что фазовый переход ГЦК→ПК может привести к замене системы легкого скольжения $\langle 110\rangle\{111\}$ на другую систему, характерную для ПК решетки (например, на $\langle 100\rangle\{100\}$ или $\langle 110\rangle\{100\}$. Однако наши эксперименты [16] по индентированию кристаллов C_{60} при температурах 81 K $< T < T_c$ и последующая оптическая микроскопия окрестностей отпечатков индентора показали, что и в ПК фазе система скольжения $\langle 110\rangle\{111\}$ сохраняет свою активность и линии скольжения другого типа не были обнаружены. Аналогичная ситуация имеет место в кристаллах упорядочивающихся сплавов Cu_3Au

и Ni_3Mn [21]: переход от ГЦК к ПК структуре при низкотемпературном упорядочении таких сплавов также сохраняет активность плоскостей скольжения {111}, при этом дислокации с вектором Бюргерса 1/2 ⟨110⟩ превращаются в частичные и между ними возникают антифазные границы. Можно ожидать, что и в ПК фазе фуллерита C_{60} дислокации с вектором Бюргерса 1/2 ⟨110⟩ также являются частичными и окаймляют антифазную границу, энергия которой определяется разностью энергий дисперсионного взаимодействия пар соседних молекул C_{60} с параллельными и перпендикулярными ориентациями осей третьего порядка.

3. Релаксационное торможение дислокаций в кристаллах C_{60} при низких температурах

В кристаллах C_{60} в области низких температур динамические решеточные явления сопровождаются двумя релаксационными процессами, которые проявляются в акустических экспериментах: релаксация параметра порядка η, характеризующего упорядочение осей третьего порядка молекул ниже точки ГЦК→ПК перехода $T_c \simeq 260$ K, и релаксация неравновесных заселенностей p- и h-конфигураций молекул в ПК фазе, обусловленная термически активированными переходами между энергетическими долинами через барьер U (рис. 1). Каждому из этих процессов можно сопоставить зависящее от температуры время релаксации $\tau_\alpha(T)$ и безразмерный параметр κ_α (силу релаксации), характеризующий обусловленный данным процессом дефект модуля упругости. Индекс α обозначает тип релаксационного процесса: в случае релаксации параметра порядка (η-релаксация) будем полагать $\alpha = \eta$, а для процесса второго типа (U-релаксация) $\alpha = U$. Строго говоря, следует различать значения этих параметров для случаев взаимодействия ориентаций молекул с деформациями растяжения–сжатия и деформациями сдвига, но для определенности в дальнейшем будем обсуждать только случаи продольных волн деформации. Кроме того, из общих соображений следует, что значения параметров U-релаксации должны зависеть от степени упорядочения осей третьего порядка, т.е. от значений η. Поэтому вблизи точки перехода T_c, где $\eta \neq \text{const}$, разделение η-релаксации и U-релаксации теряет физический смысл. В дальнейшем будет показано, что экспериментальные проявления этих процессов относятся к существенно различным областям температурной шкалы.

При наличии в кристаллах релаксационных процессов связь между напряжениями и деформациями в монохроматической упругой волне частотой ω в приближении линейного отклика определяется комплексным модулем упругости

$$K(\omega) = K'(\omega) + iK''(\omega),$$

$$K'(\omega) = K_0\left[1 - \sum_{\alpha=\eta,U} \frac{\kappa_\alpha}{1+\tau_\alpha^2\omega^2}\right], \qquad (1)$$

$$K''(\omega) = K_0 \sum_{\alpha=\eta,U} \frac{\kappa_\alpha \tau_\alpha \omega}{1+\tau_\alpha^2\omega^2},$$

где K_0 — нерелаксированный модуль.

Для температурной зависимости времени релаксации $\tau_U(T)$ воспользуемся стандартным выражением

$$\tau_U(T) = \tau_{U0} \exp\left(U/kT\right). \qquad (2)$$

Напомним, что декремент δ акустических колебаний в области максимума поглощения определяется формулами

$$\delta_\alpha = \frac{\pi K''(\omega)}{K_0} = \pi\kappa_\alpha \frac{\tau_\alpha\omega}{1+\tau_\alpha^2\omega^2},$$

$$\max \delta_\alpha = (\pi/2)\kappa_\alpha. \qquad (3)$$

Используя эти формулы и экспериментальные данные работ [18,19], в которых акустическими методами изучалась U-релаксация, можно получить следующие оценки ее параметров:

$$\kappa_U \simeq 10^{-2}, \tau_{U0} \simeq 4\cdot10^{-14}\,\text{с}, \; U \simeq 0{,}3\,\text{эВ}.$$

Значительно меньше ясности существует в настоящее время относительно величины и характера температурных зависимостей параметров η-релаксации. Переход ГЦК→ПК имеет характерные признаки перехода первого рода [6], тем не менее в [12,22] показано, что основные особенности упругих колебаний кристаллов C_{60} в окрестности $T_c \simeq 260$ K можно описать в рамках элементарной теории Ландау непрерывных фазовых переходов. В этих работах для описания вклада упругой дилатации решетки ε и ориентационного упорядочения молекул η в термодинамический потенциал $F(\varepsilon, \eta)$ кристалла C_{60} в окрестности T_c предложено использовать разложение Ландау вида

$$F(\varepsilon,\eta) = F_0 + \frac{1}{2}K_0\varepsilon^2 + \alpha_1\varepsilon\eta^2 -$$

$$-\frac{1}{2}\alpha_2\left(1 - T/T_c\right)\eta^2 + \frac{1}{4}\alpha_3\eta^4, \qquad (4)$$

где α_1, α_2 и α_3 — слабо зависящие от температуры положительные коэффициенты*. Минимуму потенциала (4) соответствуют равновесные значения параметра порядка $\eta_0(T)$ и спонтанной деформации перехода $\varepsilon_0(T)$, определяемые формулами

$$\varepsilon_0 = \left(-\alpha_1/K_0\right)\eta_0^2 , \tag{5}$$

$$\eta_0(T) = \begin{cases} \left[\dfrac{\alpha_2 K_0}{\alpha_3 K_0 - 2\alpha_1^2}\left(1 - T/T_c\right)\right]^{1/2} , & T < T_c \\ 0 , & T > T_c . \end{cases}$$

Распространение звуковой волны или движение дислокации в кристалле сопровождается локальными отклонениями дилатации и параметра порядка от однородных равновесных значений: $\varepsilon = \varepsilon_0 + \tilde{\varepsilon}(\mathbf{r}, t)$; $\eta = \eta_0 + \tilde{\eta}(\mathbf{r}, t)$. Эти отклонения описываются системой динамических уравнений

$$\rho \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}}{\partial t^2} = \Delta \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} F(\varepsilon, \eta)\right] , \; \beta \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \eta} F(\varepsilon, \eta) , \tag{6}$$

где ρ — плотность кристалла; β — коэффициент вязкости для параметра порядка; Δ — оператор Лапласа. Легко показать, что в приближении линейного отклика из системы уравнений (6) вытекает следующая комплексная добавка $K_\eta(\omega)$ к модулю всестороннего сжатия K_0 [12,23]

$$K_\eta(\omega) = -\frac{K_0 \kappa_\eta}{1 - i\omega\tau_\eta} =$$

$$= K_0 \kappa_\eta \left[-\frac{1}{1 + \omega^2\tau_\eta^2} + i\frac{\omega\tau_\eta}{1 + \omega^2\tau_\eta^2}\right] ,$$

$$\kappa_\eta = \frac{2\alpha_1^2}{\alpha_3 K_0} , \quad \tau_\eta = \frac{\beta}{2\alpha_3\eta_0^2} . \tag{7}$$

Из формул (5) и (7) видно, что для модели фазового перехода, основанной на разложении термодинамического потенциала (4), выше точки перехода $T > T_c$ равновесное значение параметра порядка η_0, а вместе с ним действительная и мнимая части добавки к модулю упругости $K_\eta(\omega)$ обращаются в нуль, а температурная зависимость времени релаксации параметра порядка $\tau_\eta(T)$ описывается соотношениями

$$\tau_\eta(T) = \begin{cases} \tau_{\eta 0}\left(1 - T/T_c\right)^{-1} , & T < T_c ; \\ \infty , & T > T_c ; \end{cases}$$

$$\tau_{\eta 0} = \frac{\beta(\alpha_3 K_0 - 2\alpha_1^2)}{2\alpha_2\alpha_3} . \tag{8}$$

При экспериментальном изучении упругих колебаний C_{60} в очень широком интервале частот $\omega \sim 10$–10^5 с$^{-1}$ пик поглощения, обусловленный η-релаксацией, наблюдался в непосредственной близости к точке перехода с точностью $\Delta T = T_c - T_m \sim 1$–$10$ K (T_m — температура пика, определяемая соотношением $\omega\tau_\eta(T) = 1$), поэтому для параметра $\tau_{\eta 0}$ в формуле (8) можно принять оценку $\tau_{\eta 0} \le 10^{-6}$ с. Зарегистрированная в экспериментах высота пика позволяет получить количественную оценку для второго параметра η-релаксации: $\kappa_\eta \sim \max \delta_\eta \sim 3 \cdot 10^{-3}$.

Воспользовавшись комплексным модулем (1) и результатами релаксационной теории торможения дислокаций, развитой в работе [24], можно получить оценку для силы трения дислокаций, обусловленной ее энергетическими потерями на возбуждение указанных выше релаксационных процессов. Если дислокация движется с постоянной скоростью V, то приложенное напряжение $\sigma(V)$, компенсирующее релаксационные потери, равно

$$\sigma(T) = \frac{b}{\pi V}\int_0^{\omega_m} d\omega K''(\omega) , \quad \omega_m \approx (\pi/b)V . \tag{9}$$

Это выражение основано на представлении поля дилатации краевой дислокации в виде пакета упругих волн с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и частотами $\omega(\mathbf{k}) = \mathbf{kV}$. Ограничение предела интегрирования в (9) сверху связано с естественным ограничением интервала изменения $|\mathbf{k}|$ пределами первой зоны Бриллюэна ($k_m = \pi/a \approx \pi/b$, где a — параметр решетки, b — модуль вектора Бюргерса). Подстановка (1) в (9) приводит к выражению

* Строго говоря, параметр порядка для обсуждаемого фазового перехода должен быть многокомпонентной величиной, поскольку переходу соответствует упорядочение четырех молекул элементарной ячейки вдоль четырех кристаллографических направлений. При микроскопическом описании упорядочения важен также учет большого вырождения осей третьего порядка молекул. Здесь не обсуждается микроскопическая природа параметра порядка, ограничимся феноменологической «однокомпонентной» моделью, которая может претендовать только на качественное описание особенностей вблизи точки перехода. Как будет видно ниже, для наших целей этой модели вполне достаточно.

$$\sigma(V) = K_0 \sum_{\alpha=\eta,U} \frac{\kappa_\alpha V_\alpha}{4V} \ln\left(1 + 4V^2/V_\alpha^2\right), \qquad V_\alpha = b/(\pi\tau_\alpha(T)). \tag{10}$$

Данная формула позволяет получить довольно грубую оценку снизу для напряжения динамического трения движущейся дислокации. Дополнительные вклады, не учтенные при ее получении, связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, вблизи ядра дислокации существует область больших упругих дилатаций, в которой действие поля деформаций на ориентации молекул не описывается приближением линейного отклика. Во-вторых, наличие в дислокационном волновом пакете волн с предельно большими значениями волновых чисел $|k| \sim \pi/b$ приводит к необходимости при описании ее взаимодействия с полем параметра порядка η учитывать эффекты пространственной дисперсии и тепловые флуктуации параметра порядка, что значительно усложняет как вид зависимости $\tau_\eta(T)$ [25], так и выражения (9) для $\sigma(V)$ [24]. Эти эффекты предполагается проанализировать в отдельной публикации.

Если предположить, что в процессе пластической деформации реализуется некоторая характерная скорость дислокации $V = V_0$, то формула (10) позволяет получить температурную зависимость деформирующего напряжения $\sigma_0(T)$, обеспечивающего протекание такого процесса; это напряжение можно рассматривать в качестве вклада релаксационного торможения дислокаций в условный предел текучести кристалла.

Характер температурной зависимости σ_0 в интересующем нас интервале температур $100\ \text{K} < T < 260\ \text{K}$ существенно зависит от соотношения скорости V_0 со скоростями

$$V_U(T) = \frac{b}{\pi\tau_{U0}} \exp\left(-U/kT\right), \qquad V_\eta(T) = \frac{b}{\pi\tau_{\eta 0}}\left(1 - T/T_c\right).$$

Каждое из слагаемых в (10) достигает максимума при достижении скоростью дислокации V значений V_U и V_η. Это означает, что на зависимости $\sigma_0(T)$ существуют два максимума, отвечающие температурам T_U и T_η, которые определяются уравнениями $V_U(T) = V_0$ и $V_\eta(T) = V_0$:

$$T_U = \frac{U}{k}\left[\ln\frac{b}{\tau_{U0}V_0}\right]^{-1}, \quad T_\eta = T_c\left[1 - \frac{\pi\tau_{\eta 0}V_0}{b}\right]. \tag{11}$$

В экспериментах по микроиндентированию характерный пробег дислокаций (длина линий скольжения) имеет величину порядка 10^{-2} см, а формирование отпечатка индентора происходит за время порядка 10 с, поэтому в качестве оценки для скорости V_0 можно взять значение $V_0 \sim 10^{-3}$ см/с. Такому значению V_0 и приведенным выше оценкам параметров τ_{U0}, $\tau_{\eta 0}$ и U отвечают значения $T_U \simeq 160$ K и $T_c - T_\eta \sim 3\cdot 10^{-2} T_c \sim 10$ K. Значения σ_0 в точках максимума пропорциональны значениям параметров κ_U и κ_η, определяющих высоту пиков внутреннего трения:

$$\sigma_0(T_U) \simeq 0{,}4K_0\kappa_U, \quad \sigma_0(T_\eta) \simeq 0{,}4K_0\kappa_\eta. \tag{12}$$

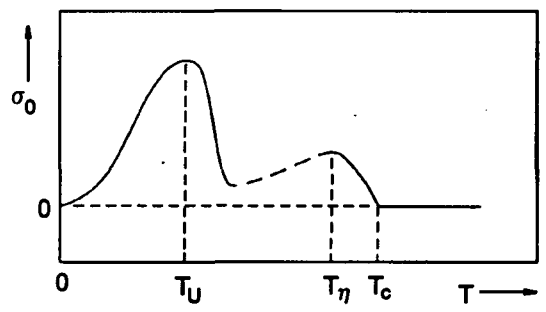

Рис. 3. Схематическое изображение температурной зависимости деформирующего напряжения σ_0, компенсирующего релаксационные потери дислокации, движущейся с постоянной скоростью V_0.

Еще одна важная особеность формулы (10) — обращение в нуль напряжения $\sigma_0(T)$ при $T > T_c$. Эта особенность является прямым следствием выбранной нами модели фазового перехода, для которой $V_\eta(T) \sim \eta_0^2(T)$. Качественное представление о зависимости $\sigma_0(T)$ в широкой области температур дает схема, приведенная на рис. 3. Штриховой линией на кривой отмечен участок, на котором формула (10) теряет свою корректность, так как формула (8) для $\tau_\eta(T)$ справедлива только в небольшой окрестности T_c.

Разумеется, нет оснований считать, что взаимодействие дислокаций с вращательными степенями свободы молекул является единственной причиной их торможения в кристаллах C_{60}. В частности, при низких температурах значительную роль в ограничении подвижности дислокаций могут играть барьеры Пайерлса [26] и неподвижные (позиционно и ориентационно «замороженные») структурные дефекты [16], которые дислокация должна преодолевать с помощью термической активации. Тем не менее сравнение рис. 2 и 3 показывает, что релаксационная компонента деформирующего напряжения $\sigma_0(T)$ качественно отражает две основные низкотемпературные особенности на зависи-

мости $H_v(T)$: скачкообразное возрастание при переходе из ГЦК в ПК фазу и начало резкого роста при охлаждении ниже температуры 160 К.

Для получения количественной оценки вклада релаксационного торможения дислокаций в пластическую податливость кристалла C_{60} следует сопоставить максимальные значения напряжения трения (12) с соответствующими приращениями микротвердости, измеренными в экспериментах. Если принять значение $K_0 \simeq 12$ ГПа (по данным разных авторов, $K_0 \simeq 10$–14 ГПа [27,28]), то, согласно (12), $\sigma_0(T_\eta) \simeq 14$ МПа. Измеренная величина скачка микротвердости при ГЦК→ПК переходе $\Delta H_v \simeq 55$ МПа [16], а, по данным работы [15], $\Delta H_v \simeq 100$ МПа. Тогда отношение $(\Delta H_v)/(\sigma_0(T_\eta))$ равно соответственно 4 и 7, и эти значения находятся в пределах между крайними значениями отношения микротвердости H_v к пределу текучести (деформирующему напряжению) σ широкого класса материалов: для хрупких материалов или сильно деформированных металлов $H_v/\sigma = 3$ [29,30], а для относительно мягких недеформированных кристаллов $H_v/\sigma > 10$ [31]. Предел текучести кристаллов C_{60} при температурах ниже комнатной пока не измерен. Единственные данные [17] для очень мягкого C_{60} показывают, что при $T = 300$ К отношение $H_v/\sigma_0 \simeq 20$.

Заключение

1. Систематизированы экспериментальные данные о температурной зависимости микротвердости кристаллов C_{60} в широком интервале температур 81–570 К и обсуждена дислокационная природа микропластичности этих кристаллов.

2. Обсуждена связь аномалий температурной зависимости микротвердости вблизи температуры фазового перехода ГЦК→ПК $T_c \simeq 260$ К и в области начала ориентационного стеклования $T \approx 160$ К с аномалиями акустической релаксации в этих температурных интервалах.

3. В рамках теории Ландау непрерывных фазовых переходов вычислена динамическая компонента напряжения трения дислокации вблизи точки перехода ГЦК→ПК, обусловленная взаимодействием ее упругого поля с параметром порядка. Показано, что эта компонента качественно и количественно описывает аномалию микропластичности в области перехода.

4. Вычислена динамическая компонента напряжения трения дислокации, обусловленная ее потерями на возбуждение переходов между пентагонными и гексагонными конфигурациями молекул. Данная компонента резко возрастает в области температур ниже 160 К, что качественно объясняет вторую аномалию микротвердости.

Авторы выражают благодарность М. А. Стржемечному и А. В. Солдатову за полезные обсуждения проблемы ориентационных превращений в кристаллах C_{60}.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (проект 09. 01. 01/033-92 «Материал»).

1. P. A. Heiney, J. A. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, A. M. Denenstein, Jr J. P. McCauley, A. B. Smith III, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2911 (1991).
2. R. M. Fleming, T. Siegrist, P. M. Marsh, B. Hessen, A. R. Kortan, D. W. Murphy, R. C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, A. M. Mujsce, M. L. Kaplan, and S. M. Zahurak, in: *Clusters and Cluster-Assembled Materials*, R. S. Averback, J. Bernholc, and D. L. Nelson (eds.), MRS Symposia Proceedings No 206 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1991), p. 691.
3. G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin, L. V. Hansen, D. Loy, and A. P. Sylwester, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3136 (1991).
4. B. Sunquist, O. Andersson, A. Lundin, and A. Soldatov, *Solid State Commun.* 93, 109 (1995).
5. В. М. Локтев, *ФНТ* 18, 217 (1992).
6. 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), v. 48, p. 150.
7. M. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* 18, 219 (1992).
8. M. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. R. Soc. London* A442, 129 (1993).
9. R. C. Yu, N. Tea, M. B. Salamon, D. Lorents, and R. Malhatra, *Phys. Rev. Lett.* 68, 2050 (1992).
10. М. А. Иванов, В. М. Локтев, *ФНТ* 19, 618 (1993).
11. С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко, *ФНТ* 21, 475 (1995).
12. W. Schranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1561 (1993).
13. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelmann, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* 69, 3774 (1992).
14. R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, J. Godard, D. Jerome, J. M. Lambert, and P. Bernier, *Adv. Mater.* 6, 782 (1994).
15. M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, and K. Kojima, *Phys. Rev.* B49, 14945 (1994).
16. Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирцман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, Р. Руофф, *ФНТ* 21, 465 (1995).
17. Yu. A. Ossipyan, V. S. Bobrov, Yu. S. Grushko, R. A. Dilanyan, O. V. Zharikov, M. A. Lebyodkin, and V. Sh. Sheckhtman, *Appl. Phys.* A56, 1 (1993); 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.), 519, Scitec Publications, Switzerland (1994); V. S. Bobrov, R. A. Dilanyan, L. S. Fomenko, Yu. L. Iunin, M. A. Lebyodkin, S. V. Lubenets, V. I. Orlov, and Yu. A. Ossipyan, *J. Supercond.* 8, 1 (1995).
18. S. Hoen, N. G. Chopra, X. -D. Xiang, R. Mostovoy, Jianguo Hou, W. A. Vareka, and A. Zettl, *Phys. Rev.* B46, 12737 (1992).
19. 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).
20. В. И. Орлов, В. И. Никитенко, Р. К. Николаев, И. Н. Кременская, Ю. А. Осипьян, *Письма в ЖЭТФ* 59, 667 (1994).
21. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва, (1972).
22. D. Lamoen and K. H. Michel, *Phys. Rev.* B48, 807 (1993).
23. W. Rehwald, *Adv. Phys.* 22, 721 (1973).

24. А. М. Косевич, В. Д. Нацик, *ФТТ* **8**, 1250 (1966).
25. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
26. R. S. Ruoff and M. A. Strzhemechny, in: *The Electrochemical Society, Inc. 187th Meeting Program Reno, NV May 21-26, 1995*, p. 180.
27. A. Lundin and B. Sundquist, *Europhys. Lett.* **27**, 463 (1994).
28. H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Wagner, and G. J. Burkhart, *Z. Phys.* **B96**, 179 (1994).
29. D. Tabor, *Hardness of Solids*, Oxford University Press (1951).
30. J. S. Field and M. V. Swain, *J. Mater. Res.* **8**, 297 (1993).
31. Ю. С. Боярская, Д. З. Грабко, М. С. Кац, *Физика процессов микроиндентирования*, Штиинца, Кишинев (1986).

Influence of orientational ordering of molecules on dislocation mobility in C_{60} crystals

V. D. Natsik, S. V. Lubenets, and L. S. Fomenko

Experimental data are systematized for the plasticity parameters of the C_{60} crystals from microindentation measurements made in a wide temperature range of 81-570 K. The temperature dependences of microhardness are compared with the temperature spectrum of the acoustic relaxation and their association with the orientational transformations in these crystals is discussed. The contribution of the dynamic interaction between dislocations and the rotary degrees of freedom of the C_{60} molecules is analyzed. The results indicate that the main features of the temperature dependence of the microhardness in the fcc→sc phase transformation region and at temperatures of the orientational glass transition of about 160 K and below can be explained by these effects.