

Спектр скоростей малых неупругих деформаций монокристалла C_{60} в области фазового перехода при 250–260 К

© В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев*, Б.И. Смирнов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: shpeizm.v@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 1998 г.)

С использованием прецизионного измерителя скорости деформации на основе лазерного интерферометра получен температурный спектр скоростей малых неупругих деформаций выращенного из паровой фазы монокристалла C_{60} в интервале 200–290 К. Спектр имеет большой пик в области фазового перехода при 250–260 К и небольшое ускорение деформации при ~ 240 К, что хорошо коррелирует с калориметрической кривой. Первый максимум связывается с облегчением деформации в гранецентрированной кубической решетке по сравнению с примитивной кубической, а второй — с влиянием на скорость деформации отжига дефектов, возникших при быстром охлаждении кристалла.

В [1,2] было показано, что сжатие монокристаллов C_{60} при температурах выше и ниже фазового перехода из примитивной кубической (ПК) решетки в гранецентрированную кубическую (ГЦК) по-разному влияет на энергетические характеристики перехода, определенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Искажения, вносимые в форму пика деформацией при температуре $T = 77$ К, были значительно меньше искажений, вызванных сжатием при комнатной температуре, когда даже после сравнительно невысоких давлений происходило почти полное размытие пика. В [2] было высказано предположение, что это связано с большими возможностями для локальной деформации, предшествующей разрушению, в высокосимметричной ГЦК решетке по сравнению с ПК или со стеклообразным состоянием фуллеритов C_{60} , в котором они находятся ниже 85 К [3]. Одним из результатов деформации, приведшей к сильному искажению пика, могло бы быть образование димеров и более сложных полимеризованных структур [4,5].

Для обнаружения малых неупругих деформаций можно использовать метод лазерной интерферометрии, хорошо зарекомендовавший себя при исследовании малых деформаций в области фазовых и релаксационных переходов в металлах (вязкохрупкий переход в цинке и сталях [6,7]), полимерах (α -, β -переходы [8]), высокотемпературных сверхпроводниках (переход в сверхпроводящее состояние [9]). Полученные в [6–9], а также в ряде других работ температурные спектры скоростей неупругих деформаций различных материалов оказались высокоразрешающим инструментом для обнаружения переходов разной природы и анализа влияния различных факторов на микропластичность. В настоящей работе спектр скоростей малых неупругих деформаций использован для изучения структурных переходов в кристалле фуллерита C_{60} и их роли в микропластичности. Работа направлена также на выявление малых деформаций, которые до последнего времени исследовались только методом микротвердости.

1. Экспериментальная методика

Монокристаллы C_{60} были выращены из паровой фазы, причем в качестве исходного материала были выбраны мелкие кристаллы C_{60} , предварительно очищенные многократной вакуумной сублимацией [2,10]. Полученные по такой методике хорошо ограненные монокристаллы C_{60} весом до 30 мг имели размеры до нескольких мм.

Интерферометрический способ записи деформации во времени в виде последовательных биений [11], который применен в данной работе, позволяет измерять ее скорость $\dot{\epsilon}$ на базе малых изменений длины образца с погрешностью не более 5%. Одно биение на интерферограмме равно приращению деформации $|\Delta l_0| = 0.3 \mu\text{m}$. Методика получения спектра скоростей малых неупругих деформаций и его трактовка подробно описана в [6–9]. Для получения спектра монокристалл C_{60} помещался в испытательную камеру установки [11,12], быстро охлаждался до температуры ~ 150 К, затем образец медленно нагревался и несколько раз нагружался сжимающей силой 20 Н при последовательно возрастающих температурах в интервале 200–300 К. При нагревании от 150 до 200 К достигался устойчивый тепловой режим, что повышало точность последующих измерений. Средняя скорость нагревания составляла 1 К/min, длительность импульса изотермического нагружения — 2 min. Погрешность определения и поддержания постоянной температуры в момент нагружения была ± 0.5 К, измерение скорости деформации производилось через 1 min после начала нагружения при каждой температуре.

При анализе результатов использовались также данные, полученные методом ДСК. Калориметрические измерения проводились на калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" по методике [1,2]. Для того чтобы условия температурных воздействий в обоих использованных методах были близки, образец C_{60} предварительно быстро охлаждался с помощью жидкого азота [2], затем помещался в камеру калориметра. Измерения проводились в интервале температур 220–300 К при постоянной

скорости нагревания 5 K/min. На кривой ДСК фиксировались тепловые эффекты, происходившие в образце в процессе фазового перехода ПК–ГЦК, а также другие тепловые эффекты, которые могли быть обнаружены в исследуемом температурном интервале.

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены примеры интерферограмм образца C_{60} , находящегося под нагрузкой при температурах 218 и 280 К (вдали от фазового перехода), а также при 260 К (в области перехода). Как видно, малые неупругие деформации можно наблюдать во всем исследованном температурном интервале. В то же время имеются следующие особенности интерферограмм, полученных при разных температурах: 218 К — скорость деформации ма-

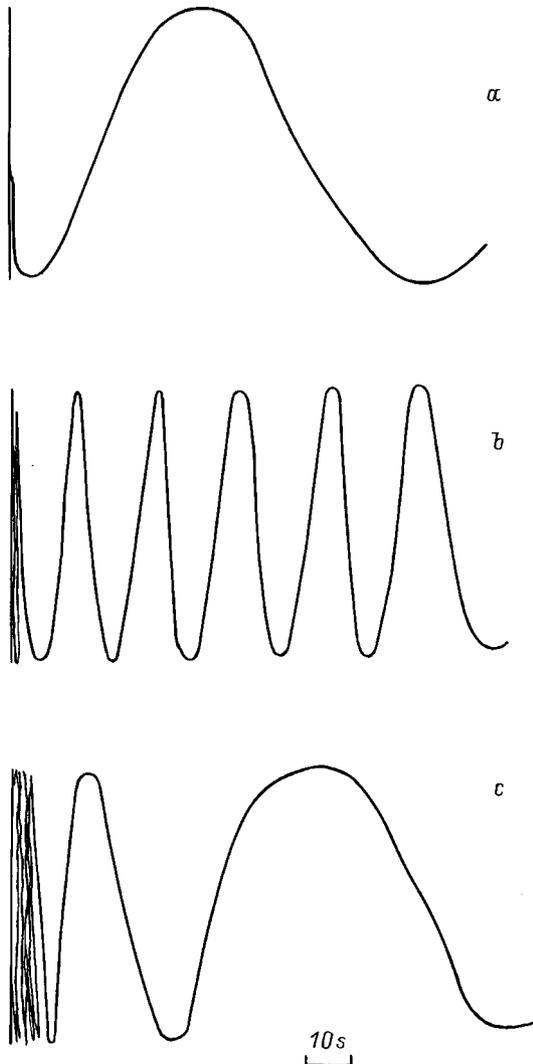


Рис. 1. Интерферограммы деформации монокристалла C_{60} при температурах T , К: 218 (a), 260 (b) и 280 (c). Одно биение соответствует изменению деформации на $|\Delta l_0| = 0.3 \mu\text{m}$.

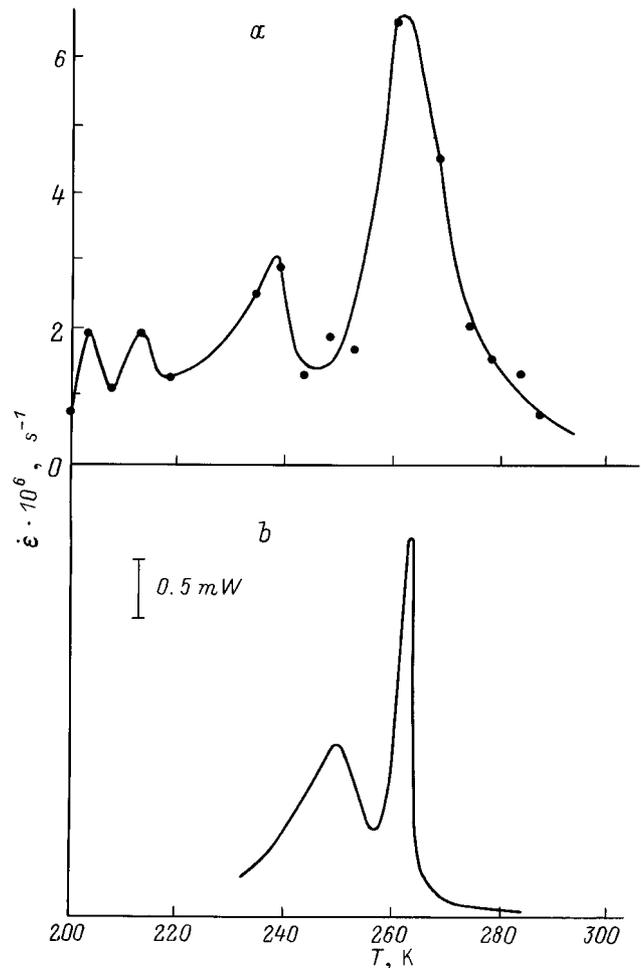


Рис. 2. Спектр скоростей малых неупругих деформаций (a) и кривая ДСК, снятая при скорости нагревания 5 K/min (b), "закаленного" монокристалла C_{60} .

ла и деформация быстро затухает; 260 К — наблюдается сравнительно длинная (1.5–3 μm) почти "стационарная" стадия; 280 К — заметная микропластичность в момент нагружения с последующим быстрым уменьшением скорости деформации. Такое поведение характерно для различных твердых тел вблизи релаксационных переходов [6–8] или сверхпроводящего перехода в высокотемпературных сверхпроводниках [9]. Деформационный ресурс образца в области микропластичности ограничен и изменяется скачком в зоне перехода; малая скорость обусловлена либо изначально слабо развитой деформацией в ПК решетке (рис. 1, a), либо исчерпанием ее до начала измерений в ГЦК решетке (рис. 1, c). Для самой же области перехода типичной является близкая к равномерной деформация на первом этапе (рис. 1, b) с последующим ее затуханием на заключительном этапе. Выбранная процедура измерения скорости через заданное время после начала действия нагрузки (через одну минуту в нашем случае) дает возможность обнаружить появление максимума на температурной зависимости скорости малых неупругих деформаций $\dot{\epsilon}(T)$.

Зависимость $\dot{\epsilon}(T)$, или спектр скоростей малых неупругих деформаций, для монокристалла C_{60} в интервале 200–300 К показан на рис. 2. Там же для сравнения приведена калориметрическая кривая, снятая на том же образце. Как видно из рис. 2, обе кривые имеют одинаковую форму. Основной максимум на $\dot{\epsilon}(T)$, соответствующий фазовому переходу, очевидно, связан с облегчением локальной деформации в ГЦК решетке по сравнению с ПК. В пользу этого предположения говорит монотонное увеличение при повышении температуры величины деформации на начальном нестационарном участке интерферограмм, представляющем собой так называемую кратковременную ползучесть, т. е. деформацию в момент приложения нагрузки (ср. левые части рис. 1, *a, b, c*). Альтернативным вариантом объяснения увеличения скорости деформации при фазовом переходе может быть активизация деформации за счет одновременно идущей структурной перестройки, приводящей, возможно, к увеличению подвижности дефектов.

Следует заметить также, что деформационный максимум значительно шире калориметрического. Эффект не может быть обусловлен влиянием скорости нагревания, так как если не учитывать изотермическую стадию в опытах с деформацией, то скорости нагревания и в том и в другом случае близки. Возможно, на деформационный спектр оказывают влияние дефекты, возникающие под действием нагрузки в ГЦК решетке, а также в ПК в области, примыкающей к фазовому переходу. Как правило, деформационные максимумы всегда достаточно широкие, а при малом шаге по температуре часто разрешается сложная структура некоторых пиков, что указывает на сложный характер перехода под нагрузкой даже в том случае, если нагрузка мала [6–9]. Причины появления широких максимумов в спектре скоростей малых неупругих деформаций не совсем ясны, тем не менее из полученных в настоящей работе результатов следует, что метод построения спектра скоростей деформаций может быть использован наряду с другими методами, такими как исследование микротвердости или ультразвуковые методы, для нахождения и анализа фазовых переходов в фуллеренах и других телах. Так, в обзоре [13] сравниваются температурные зависимости микротвердости, полученные разными авторами. Микротвердость $H_v(T)$ монокристаллов C_{60} имеет изломы при $T \approx 155$ К и 240–260 К [14]. Излом $H_v(T)$ для монокристаллов C_{60} вблизи температуры фазового перехода наблюдали также в [15], однако по данным [16] зависимость $H_v(T)$ для поликристаллов C_{60} монотонная в интервале 80–570 К. В [17] были обнаружены пик внутреннего трения и минимум на зависимости скорости звука от температуры при $T = 250$ К. Появление пика на температурной зависимости скорости малых неупругих деформаций подтверждает высказанные в [1,2,13–16] предположения о влиянии фазового перехода на деформационные свойства фуллерена.

Помимо основного пика на $\dot{\epsilon}(T)$ при $T \approx 260$ К, можно заметить небольшой максимум при $T \approx 240$ К, подобный обнаруженному на кривой, полученной в [2] методом ДСК, и названному ”закалочным”, поскольку он проявляется только в быстро охлажденных образцах. ”Закалочный” эффект связывался в [2] с наличием неравновесного ориентационного порядка в закаленных кристаллах фуллерена. Ориентационный порядок определяется соотношением заселенностей пентагональной (n_p) и гексагональной (n_h) конфигураций n_p/n_h , равновесное значение которого зависит от температуры. Так, при комнатной температуре, когда молекулы C_{60} совершают почти свободное вращение, можно считать $n_p/n_h \approx 1$. В диапазоне температур $85 < T < 260$ К это соотношение составляет $n_p/n_h \approx 4$, а при $T < 85$ К, т. е. в состоянии ”ориентационного стекла”, $n_p/n_h \approx 5$ [3]. Быстрое охлаждение (закалка) фиксирует при низкой температуре неравновесное состояние, соответствующее более высокой температуре, в котором соотношение n_p/n_h нарушено в пользу более высокоэнергетической гексагональной (h) конфигурации. Таким образом, закалочные дефекты, существующие в ПК решетке фуллерена, отжигаются еще до температуры перехода ПК–ГЦК, что находит отражение на кривых ДСК, а также на деформационной кривой, которая реагирует на подвижность дефектов при их отжиге. Сдвиг деформационного максимума примерно на 10 К в область более низких температур по сравнению с калориметрическим (см. рис. 2), возможно, связан с влиянием нагрузки на ”закалочные” дефекты, а также с более низкой скоростью нагрева. Как известно [18], для релаксационных переходов (в отличие от фазовых) характерно более заметное уменьшение температуры перехода при уменьшении скорости нагрева.

Слабовыраженная немонотонность деформационного спектра в области 200–220 К аналогична множественным переходам, наблюдаемым в сложных системах [12]. Можно предположить, что подобная форма спектра указывает на неоднородность дефектной структуры монокристалла, что обсуждалось, например, в [8].

Таким образом, температурный спектр скоростей малых неупругих деформаций дает возможность обнаружить фазовые и другие переходы в монокристаллах C_{60} , как и в других твердых телах, по их влиянию на микропластичность. Спектр несколько отличается от кривой ДСК монокристалла: максимум в области фазового перехода более широкий, а второй максимум, который связывается с ”закалочными” дефектами, смещен в сторону низких температур. Предполагается, что эти изменения вызваны влиянием механической нагрузки на структурные переходы разной природы (фазовый и обусловленный состоянием дефектов).

Настоящая работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы ”Фуллерены и атомные кластеры” (проект № 98052).

Список литературы

- [1] В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, Р.К. Николаев. ФТТ **38**, 7, 2214 (1996).
- [2] В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **41**, 3, 550 (1999).
- [3] M.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides. Europhys. Lett. **18**, 219 (1992).
- [4] A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, J. Tucker, M.A. Duncan, G.M. Bendele, P.W. Stephens, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Núñez-Regueiro, I.O. Bashkin, E.G. Ponyatovsky, A.P. Morovsky. Appl. Phys. **A64**, 2, 231 (1997).
- [5] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. ФТТ **40**, 6, 1178 (1998).
- [6] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, А.К. Андреев, Г.Е. Кольжаспиров, Ю.П. Солнцев, П.Н. Якушев. Проблемы прочности **7**, 115 (1987).
- [7] V.V. Shpeizman, N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev. In: Nondestructive characterization of materials VIII. Plenum, N. Y. (1998). P. 157.
- [8] N.N. Peschanskaya, P.N. Yakushev, A.B. Sinani, V.A. Bershtein. Thermochim. Acta. **238**, 429 (1994).
- [9] Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев. ФТТ **31**, 4, 271 (1989).
- [10] M. Tachibana, M. Michiyama, H. Sakuma, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. J. Crystal Growth **166**, 883 (1996).
- [11] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Степанов. ФТТ **26**, 4, 1202 (1984).
- [12] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.Ю. Суровова. ФТТ **37**, 9, 2602 (1995).
- [13] В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко. ФНТ **22**, 3, 337 (1996).
- [14] Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф. ФНТ **21**, 4, 465 (1995).
- [15] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. **B49**, 14945 (1994).
- [16] Yu.A. Ossiryun, V.S. Bobrov, Yu.S. Grushko, R.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, V.S. Sheckhtman. Appl. Phys. **A56**, 413 (1993).
- [17] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Сойфер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. ФТТ **36**, 9, 2732 (1994).
- [18] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Химия, Л. (1990). 256 с.