

ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПРИ $T = 250-260$ К В МОНОКРИСТАЛЛАХ C_{60} В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

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

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
(Поступила в Редакцию 19 февраля 1996 г.)

Проведены калориметрические исследования монокристаллического C_{60} , подвергнутого механическому воздействию. Обнаружена корреляция параметров термодинамического перехода при $T = 250-260$ К с размером образующихся при разрушении частиц монокристаллов C_{60} . Показано, что теплота перехода уменьшается при измельчении кристаллов, что может привести к полному исчезновению пика при $250-260$ К. Предполагается, что это связано с искажением решетки фуллерена при механическом воздействии.

В последнее время значительный интерес проявляется к вопросу о влиянии механической нагрузки на фуллерены. При этом исследуется как роль давления в процессе синтеза фуллеренов, так и изменение свойств фуллеренов под действием механической нагрузки. Так, в [1] обсуждаются необычные свойства фазы высокого давления, а в [2] изучается влияние нагрузки на фазовый переход при $250-260$ К, который легко обнаруживается различными методами и обусловлен трансформацией низкотемпературной примитивной кубической (ПК) ячейки в плотноупакованную ГЦК-фазу. Указанный переход, который относят к фазовому переходу первого рода, связан с фиксацией ориентаций отдельных кластеров [3-5] и, как оказалось, в достаточно сильной степени чувствителен к методу получения C_{60} , условиям испытания (составу газовой среды), воздействию внешних факторов и т. д. Свидетельством этого является широкий разброс значений параметров перехода (температурного интервала эндотермического пика при нагревании, температуры максимума T_m и энтальпии ΔH), приводимых в различных публикациях [6-10].

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были проведены сравнительные измерения параметров термодинамического перехода при 260 К в монокристаллах C_{60} , подвергнутых дроблению механическим сжатием. В результате обнаружена корреляция параметров перехода со степенью силового воздействия, которое оценивалось по величине частиц фуллерена после их дробления сжатием.

1. Экспериментальная методика

Калориметрические измерения проводились на дифференциальном калориметре DSC-2 «Perkin-Elmer» по методике [10,11]. Для устранения методического фактора, связанного с тепловой инерционностью прибора, и определения истинной температуры фазового перехода измерения проводились при нагревании с различными скоростями (10–0.6 K/min) с дальнейшей линейной экстраполяцией измеренных температур к нулевой скорости нагревания.

Монокристаллы C_{60} различных размеров $l = 0.1–3$ мкм были получены по методике [12]. Наиболее крупный из них размером 3 мкм механическому воздействию не подвергался, и на нем были проведены только калориметрические исследования. В качестве исходного образца для механического воздействия (также предварительно подвергнутого калориметрическому исследованию) было выбрано несколько монокристаллов C_{60} размером 0.1–0.2 мкм и общим весом 9.0 мг.

Механическое воздействие состояло в сжатии нескольких не связанных друг с другом кристаллов на испытательном прессе в режиме постоянной скорости перемещения сжимающих поверхностей. При этом отдельные кристаллы разрушались, и осколки могли перемещаться в направлении, перпендикулярном сжатию. Сжимающая нагрузка оставалась практически постоянной, равной 200 кг (упрочнение отсутствовало), так что измельчение до заданной степени достигалось временем нагружения, которое было пропорционально величине перемещения плунжера. Кристаллы C_{60} , помещаемые в капсулу калориметра, трижды подвергались такому механическому воздействию. При этом размеры образовавшихся при разрушении частиц (осколков) монокристаллов C_{60} фиксировались с помощью оптического микроскопа, и калориметрические испытания проводились после очередного сжатия кристаллов. Таким образом была получена серия из пяти калориметрических испытаний монокристаллов C_{60} различных размеров, обозначенных в приводимой таблице образцами типа I–V.

Параметры термодинамического перехода при $T = 260$ К в монокристаллах C_{60} различного размера

Тип образца	Обработка	Размер кристаллов l , мкм	ΔH , J/g	T_b^0 , К	T_m^0 , К	ΔT^0 , К
I	Исходный	3000	8.8	260	261	1.0
II	Исходный	100–200	8.8	–	–	2.0*
III	II + сжатие	–	7.8	255	260	5.0
IV	III + дополнительное сжатие	40–70	7.0	244	260	16.0
V	IV + дополнительное сжатие	5–10	2.7	–	–	> 18*

* Получено при одной скорости нагревания (5 K/min).

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Кривые ДСК образцов C_{60} различных типов, полученные при нагревании с одной скоростью (5 К/мин), представлены на рис. 1. Видно, что эндотермический пик, соответствующий термодинамическому переходу в C_{60} , имеет характерную тенденцию изменения формы в ряду образцов I-V, а именно наблюдается падение интенсивности и размытие низкотемпературного плеча пика. Происходит также уменьшение площади пика на кривой ДСК, соответствующее уменьшению энтальпии ΔH перехода (см. таблицу). Отметим, что указанный на рис. 1 диапазон сканирования по температуре для образца типа III был расширен до 500 К с целью обнаружения тепловых эффектов, связанных с выделением латентной энергии, которая может запасаться в деформируемых твердых телах. Оказалось, что при повторном сканировании деформированного образца кривые ДСК совпали с исходными, что указывает на отсутствие необратимых тепловых эффектов в диапазоне 220-500 К.

Температурные параметры пика определялись по температуре максимума T_m и точке пересечения базовой линии с экстраполируемой линейной частью переднего фронта пика T_b . Температурный интервал пика ΔT определялся как разница $\Delta T = T_m - T_b$.

В отличие от суммарного теплового эффекта, равного ΔH вне зависимости от условий испытания, например от изменения формы образца, влекущего за собой изменение его теплопроводности (в нашем слу-

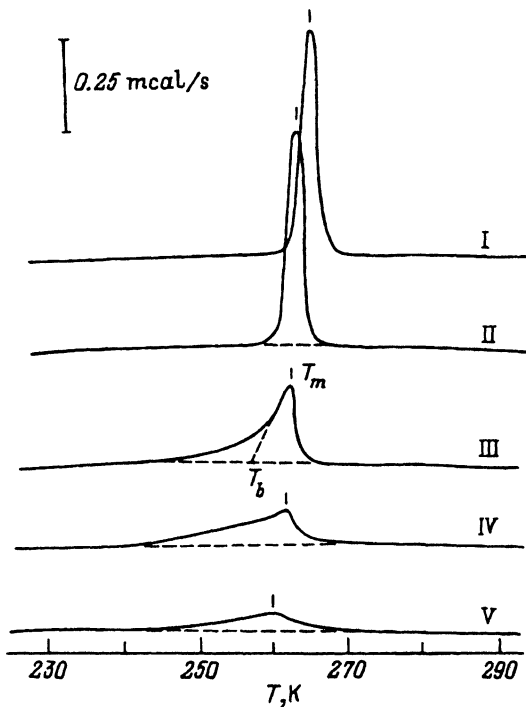


Рис. 1. Кривые ДСК нагревания образцов C_{60} типа I-V (см. таблицу). Скорость нагревания — 5 К/мин.

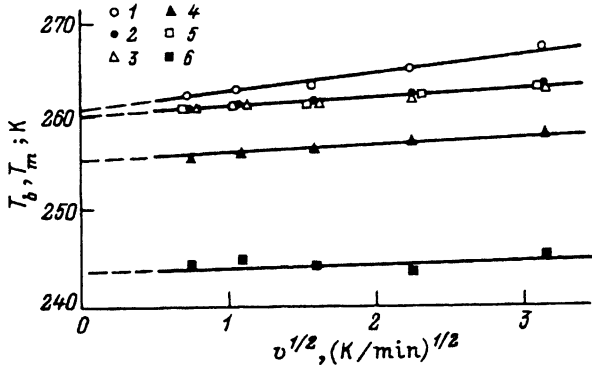


Рис. 2. Зависимости температуры T_m (1, 3, 5) и T_b (2, 4, 6) от скорости нагревания для образцов разного типа. 1, 2 — тип I, 3, 4 — тип III, 5, 6 — тип V.

чае превращение нескольких монокристаллов в порошок), температурные характеристики эндотермы перехода всегда отличаются от истинных. Кроме того, температурные характеристики эндотермы перехода зависят также от скорости нагревания вследствие термического запаздывания измерительной ячейки калориметра [13]. Для устранения этих факторов в соответствии с [10] были получены кривые ДСК при различных скоростях нагревания v и построены зависимости $T_m(v^{1/2})$ и $T_b(v^{1/2})$ (рис. 2).

Видно, что по экспериментальным точкам вполне удовлетворительно можно провести линейную экстраполяцию указанных зависимостей к нулевой скорости и найти истинные значения температур T_m^0 и T_b^0 , а также $\Delta T^0 = T_m^0 - T_b^0$ (см. таблицу). В пределах точности определения T_m^0 и T_b^0 при линейной экстраполяции зависимостей $T_{m,b}(v^{1/2})$, которая зависит от используемого набора скоростей нагревания и в нашем случае составляет ± 0.5 К, можно констатировать, что истинная температура максимума пика практически не зависит от типа образца и составляет $T_m^0 = 260.0 \pm 0.5$ К.

Чувствительными к изменению типа образца оказались T_b и соответственно ΔT , количественно характеризующие тенденцию изменения формы пика. Из данных, приведенных в таблице, следует, что по мере уменьшения размера частиц кристаллов S_{60} многократно увеличивается величина ΔT , которую можно отождествлять с шириной эндотермического пика. При этом следует отметить, что увеличение ширины пика с уменьшением размера частиц происходит и в исходном (не подвергнутом сжатию) образце (тип II), т. е. можно предположить, что существует функциональная зависимость $T = f(l)$, где l — средний размер частиц.

В этом может состоять, на наш взгляд, существенная разница в функциональной зависимости от l параметров ΔT и ΔH , поскольку уменьшение площади пика и энтальпии ΔH термодинамического перехода наблюдается только в образцах, подвергнутых сжатию (тип III–V). Это видно из данных для ΔH , приведенных в таблице, и из рис. 3, представляющего зависимость ΔH от l для наглядности в полулогарифмических координатах.

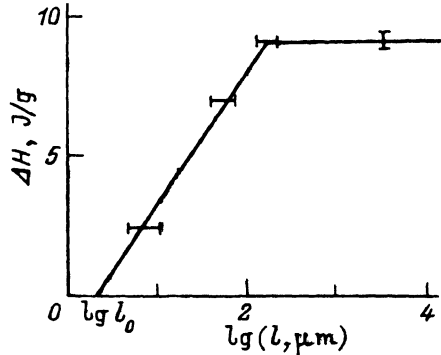


Рис. 3. Зависимость энтальпии термодинамического перехода ΔH от размера частиц монокристаллов C_{60} .

Итак, тот факт, что максимум пика T_m^0 не смещается при дроблении частиц, свидетельствует о сохранении низко- и высокотемпературной фаз и перехода при 260 К. Однако уменьшение площади пика означает либо образование при механическом воздействии новой фазы (на что, в частности, указывается в [14]), либо искажение решетки и, как следствие этого, уширение пика. В принципе уширение могло бы быть связано с уменьшением размера частиц, однако сравнение пиков для ненагруженных кристаллов разного размера (ср. данные для типов I и II в таблице) противоречит этому предположению. К тому же уширение происходит главным образом за счет низкотемпературного крыла, так что запасенная энергия деформации может провоцировать более ранний и с меньшим тепловым эффектом фазовый переход. Поэтому и не наблюдается теплового эффекта при отжиге, хотя, безусловно, следует проверить возможность его появления при отжиге до более высоких температур.

Экстраполяция функции $\Delta H(l)$ на рис. 3 в сторону меньших размеров частиц указывает на то, что при $l_0 \approx 2 \mu\text{m}$ пик исчезает. Подобный эффект наблюдался в [14] и приписывался образованию при механическом воздействии новой «пластической фазы».

Таким образом, в настоящей работе выявлены особенности тепловых свойств фуллеренов, возникающие в результате механического воздействия, и подтверждено появление новой фазы (или сильно искаженной давлением уже известной фазы). Заметим в заключение, что, так же как и в [15], при интенсивном сжатии кристаллы образуют компактную пленку, тепловые свойства которой, по нашим данным, близки к приведенным в нижней строке таблицы. По-видимому, она подобна фуллеренам высокого давления, описанным в [1], исследование свойств которых, в том числе механических, представляет несомненный интерес.

Список литературы

- [1] Efimov V.B., Mezhev-Deglin L.P. Abstr. II Int. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters». St. Petersburg (1995). P. 129.
- [2] Lundin A., Sundqvist B., Skoglund P., Fransson A., Pettersson S. Solid State Commun. 84, 9, 879 (1992).
- [3] Tycko R., Dabbagh G., Fleming R.M., Haddon R.C., Makhija A.V., Zahurak S.M. Phys. Rev. Lett. 67, 14, 1886 (1991).

- [4] Gunnarsson O., Satpathy S., Jepsen O., Andersen O.K. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 21, 3002 (1991).
- [5] Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstien A.M., McCauley J.P., Smith A.B., Cox D.E. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 22, 2911 (1991)
- [6] Beyermann W.P., Hundley M.F., Thompson J.D., Diederich F.N., Gruner G. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 13, 2046 (1992).
- [7] Atake T., Tanaka T., Kawaji P. *Chem. Phys. Lett.* **196**, 3/4, 321 (1992).
- [8] Grivie E., Nysten B., Cassart M., Issi J.-P., Fabre C., Rassat A. *Phys. Rev. B* **47**, 3, 1705 (1993).
- [9] Byszewski P., Diduszko R., Kowalska E., Fink-Finowicki J., Witowski A. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 25, 2981 (1992).
- [10] Егоров В.М., Шпейзман В.В., Кременская И.Н. *Письма в ЖТФ* **19**, 19, 49 (1993).
- [11] Егоров В.М., Кременская И.Н., Смирнов Б.И., Шпейзман В.В. *ФТТ* **37**, 11, 3493 (1995).
- [12] Орлов В.И., Никитенко В.И., Николаев Р.К., Кременская И.Н., Осипьян Ю.А. *Письма в ЖЭТФ* **59**, 10, 667 (1994).
- [13] Illers K. *Europ. Polym. J.* **10**, 911 (1974).
- [14] Skokan E.V., Alioshina V.E., Makarova T.L., Arkhangelsky I.V., Spiridonov F.M., Sidorov L.N. *Abstr. II Int. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»*. St. Petersburg (1995). P. 128.
- [15] Shul'ga Y.M., Zhorin V.A., Rubtsov V.I., Vasilets V.N., Lobach A.S., Volkov G.A. *Abstr. II Int. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»*. St. Petersburg (1995). P. 162.