

## Упругие модули монокристаллического $C_{60}$

© Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Соيفер, С.С. Хасанов

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

(Поступила в Редакцию 4 июня 1997 г.)

Экспериментально на основе измерений скоростей ультразвука (частота 5 МГц) в монокристаллических образцах различных кристаллографических ориентаций определена матрица упругих постоянных ГЦК-фазы твердого  $C_{60}$ . Полученные величины упругих модулей составили:  $C_{11} = (14.9 \pm 0.9)$  ГПа,  $C_{12} = (8.8 \pm 1.0)$  ГПа,  $C_{44} = (6.6 \pm 0.18)$  ГПа. Проведено сравнение полученных результатов с теоретическими оценками упругих модулей и данными предыдущих работ по измерениям упругих характеристик твердого  $C_{60}$ .

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает изучение физических свойств нового класса молекулярных кристаллов — фуллеритов, состоящих из гигантских высокосимметричных углеродных кластеров. Твердый  $C_{60}$  является одним из самых ярких представителей этого класса материалов.

Данная работа посвящена экспериментальному определению упругих модулей монокристаллического  $C_{60}$ . Знание упругих постоянных, которые отражают параметры межмолекулярного взаимодействия в кристалле, необходимо при анализе его тепловых и механических свойств, расчете целого ряда фундаментальных характеристик и т.д. Кроме того, они могут служить одним из критериев правильности теоретических моделей, описывающих межмолекулярное взаимодействие в фуллерите. Однако до сих пор матрица упругих модулей твердого  $C_{60}$  экспериментально не была определена. Имелись лишь измерения упругих свойств поликристаллических, точнее, компактированных образцов фуллерита [1], измерения модуля Юнга на монокристаллических образцах малых размеров [2,3] и измерения на поликристаллических пленках [4,5], что было явно недостаточно. Полномасштабные измерения матрицы упругих модулей удалось провести лишь в рамках настоящей работы, когда были получены монокристаллы  $C_{60}$  достаточно больших размеров и высокой степени совершенства.

Для получения таких монокристаллов была использована модифицированная методика выращивания из газовой фазы. В настоящее время для получения кристаллов  $C_{60}$  применяют в основном два метода: кристаллизацию из раствора [6] и рост из газовой (паровой) фазы [7]. Основным недостатком первого метода является захват растворителя растущим кристаллом и блочность получаемых образцов. Метод выращивания из газовой фазы сублимацией и десублимацией исходного порошка более перспективен. Однако размеры получаемых при этом монокристаллов  $C_{60}$  малы, и они содержат много дефектов. При проведении процессов выращивания монокристаллов  $C_{60}$  из газовой фазы нами было обнаружено, что совершенство получаемых монокристаллов и их геометрические размеры можно значительно увеличить при применении в качестве исходного материала мелких кристаллов  $C_{60}$ , предварительно очищенных многократ-

ной вакуумной сублимацией. В связи с этим процедура подготовки исходных кристаллов была следующей: хроматографически очищенный порошок фуллерена  $C_{60}$  чистотой 99.95% в количестве 100–150 мг помещался в кварцевую ампулу диаметром 8–10 мм и длиной 250 мм, которую вакуумировали до давления  $10^{-6}$  Торр и нагревали до  $300^\circ\text{C}$ . При динамическом вакууме в течение 8–10 часов происходила очистка порошка от органических растворителей и легколетучих примесей. Затем он трижды подвергался вакуумной сублимации. При этом выход очищенных кристаллов от веса исходной загрузки составлял  $\approx 70\%$ . Эти кристаллы опять помещались в кварцевую ампулу диаметром 8–10 мм и длиной 150 мм, которая вакуумировалась до  $10^{-6}$  Торр и запаивалась. Ампула помещалась в горизонтальную двухзонную печь. Процесс выращивания проходил при следующих условиях: температурная сублимация —  $600^\circ\text{C}$ , температура кристаллизации —  $540^\circ\text{C}$ , время роста кристаллов — 8–12 ч. Затем производилось медленное охлаждение вместе с печью. В результате получались достаточно большие (весом до 30 миллиграммов) хорошо ограненные кристаллы  $C_{60}$ .

Структурное состояние, степень совершенства и ориентация полученных монокристаллов контролировались методами рентгеноструктурного анализа. Получаемые кристаллы имели при комнатной температуре ГЦК-структуру с параметром решетки  $a = 14.17 \text{ \AA}$ . Внешняя огранка кристаллов формировалась в основном плоскостями  $\{111\}$ . Образцы "правильной" огранки имели вид октаэдров, усеченных по плоскостям  $\{100\}$  и  $\{110\}$ . Подавляющее большинство кристаллов представляли собой двойники роста, отличительной морфологической особенностью которых являлось наличие вогнутых двугранных углов внешней формы. Как правило, двойники роста были устроены так: имелась центральная часть образца с развитыми октаэдрическими гранями  $\{111\}$ , на одной или нескольких из которых вырастала двойниковая "шапка". Поэтому для целей данной работы из относительно большого количества монокристаллов отбирались кристаллы с крупной не двойникованной центральной частью, а двойниковые "шапки" механически отсекались. Приготовленные из них образцы для измерений упругих свойств представляли собой плоскопарал-

**Таблица 1.** Результаты измерений скоростей звука и геометрические параметры монокристаллических образцов твердого  $C_{60}$ 

№ п/п	Ориентация	Характерное сечение, mm × mm	Толщина, mm	$v_l, 10^5$ cm/s	$v_t, 10^5$ cm/s
1	$\langle 111 \rangle$	$4 \times 3$	1.36	$3.38 \pm 0.12$	$1.575 \pm 0.035$
2	$\langle 111 \rangle$	$4 \times 3$	1.14	$3.35 \pm 0.15$	$1.61 \pm 0.045$
3	$\langle 111 \rangle$	$1.5 \times 1.2$	1.20	$3.36 \pm 0.15$	$1.58 \pm 0.045$
4	$\langle 111 \rangle$	$2.2 \times 1.5$	2.10	$3.39 \pm 0.075$	
5	$\langle 100 \rangle$	$4 \times 4$	1.39	$3.00 \pm 0.1$	$1.97 \pm 0.045$
6	$\langle 100 \rangle$	$3 \times 1.5$	1.80	$2.96 \pm 0.075$	$1.98 \pm 0.03$
7	$\langle 110 \rangle$	$4 \times 1.5$	2.67	$3.27 \pm 0.07$	

лельные пластинки, одна из плоскостей которых была поверхностью роста соответствующей кристаллографической ориентации, а вторая либо механически подшлифовывалась параллельно ей, либо была плоскостью скола (для части образцов с ориентацией  $\{111\}$ ).

Поскольку твердый  $C_{60}$  при комнатной температуре имеет структуру с кубической сингонией, матрица его упругих постоянных имеет всего три независимых компонента:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$ . Определение этих упругих постоянных проводилось акустическим методом. С помощью эхо-импульсной методики в схеме на прохождение были измерены на частоте 5 МГц скорости продольных и поперечных звуковых волн в образцах различных ориентаций. Примененная эхо-импульсная методика была специально модифицирована для измерений образцов малой толщины. Принципиальная схема установки была следующей. Сигнал с встроенного высокочастотного кварцевого генератора поступал на схему формирования тактового синхроимпульса, схему формирования задержки запуска осциллографа и схему формирования зондирующего импульса, который представлял собой короткий ( $\approx 1 \mu\text{s}$ ) радиоимпульс с частотой заполнения 5 МГц и синхронизованной с ней по фазе огибающей, по форме близкой к гауссовой. Этот радиоимпульс подавался на подклеенный к одному из торцов образца широкополосный низкочастотный пьезопреобразователь, служащий для возбуждения ультразвуковых колебаний. Принимаемый недетектированный сигнал с аналогичного пьезодатчика, подклеенного к противоположному торцу образца, поступал на вход осциллографа. С помощью схемы задержки по положению на экране осциллографа вершины центрального полупериода принимаемых эхо-импульсов определялось время их распространения в образце. В случае коротких образцов или большого затухания в материале время прохождения ультразвука через образец оценивалось как разность времен задержки (относительно синхроимпульса) принимаемого пьезодатчиком сигнала при наличии (пьезодатчик-образец-пьезодатчик) и отсутствии (прямой акустический контакт между пьезопреобразователями) образца. Данная схема позволяла определять время прохождения ультразвука через образец с точностью  $\approx 0.01 \mu\text{s}$ .

Результаты измерений скоростей звука и геометрические характеристики использованных образцов приведены в табл. 1. Значения упругих модулей твердого  $C_{60}$ , рассчитанные на основе этих измерений, даны в табл. 2. При расчете использовались экспериментальные значения скоростей поперечных ультразвуковых волн в направлениях  $[100]$  ( $\rho v_t^2 = C_{44}$ ) и  $[111]$  ( $\rho v_t^2 = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$ ) и продольных волн в направлении  $[100]$  ( $\rho v_l^2 = C_{11}$ ), которые были измерены с большей точностью. Остальные данные служили для дополнительного контроля. В табл. 2 приведены также для сравнения величины упругих постоянных для ГЦК-фазы твердого  $C_{60}$ , полученные теоретически в работе [8], где при расчете межмолекулярного взаимодействия использовался межатомный потенциал Бэкингема и учитывалось электростатическое взаимодействие. Как видно, наблюдается вполне удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими значениями.

Из полученных значений упругих модулей можно также оценить величину температуры Дебая  $\theta$  для ГЦК-фазы твердого  $C_{60}$ , воспользовавшись известным соотношением

$$\theta = \frac{h}{k} \cdot \left( \frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \cdot \left( -\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)^{-1/3}, \quad (1)$$

где  $N$  — количество молекул в элементарной ячейке,  $V$  — ее объем,  $v_l$  и  $v_t$  — средние значения продольной и поперечной скоростей звука,  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана. Для получения средних значений скоростей звука необходимо вычислить средние значения модулей упругости. Такие средние значения характеризуют поликристаллические материалы, в которых анизотропия усредняется за счет беспорядочной ориентации отдельных монокристаллических зерен. При усреднении величину модуля объемной упругости  $K$  мы определяли

**Таблица 2.** Экспериментальные и теоретические значения упругих модулей  $C_{ij}$  (GPa) ГЦК-фазы твердого  $C_{60}$  (300 К)

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11} - C_{12}$	эксперимент теория [8]
$14.9 \pm 0.9$ 13.8	$8.8 \pm 1.0$ 6.6	$6.6 \pm 0.18$ 7.0	$6.1 \pm 0.45$ 7.2	

**Таблица 3.** Величины изотропных модулей поликристаллического C<sub>60</sub>, рассчитанные из значений модулей C<sub>ij</sub> монокристалла, и данные предыдущих работ

K, GPa	G, GPa	C <sub>l</sub> , GPa	E, GPa	$\nu$	Литературная ссылка
10.8 ± 0.75	4.85 ± 0.18	17.2 ± 0.45	12.6 ± 0.45	0.306 ± 0.012	Наст. раб.
8.4 ± 0.5	3.75 ± 0.1	13.4 ± 0.4	9.8 ± 0.4	0.305 ± 0.02	[1]
6.4 ± 0.5	4.1 ± 0.2	13.3 ± 0.8	12 ± 1	0.18 ± 0.04	[4]

по формуле  $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$ , а модуля сдвига  $G$  — по соотношению [9]:  $G = ((C_{11} - C_{12})/2C_{44})^{2/5}$ . Остальные упругие постоянные поликристаллического материала (модуль Юнга  $E$ , продольный модуль  $C_l$ , коэффициент Пуассона  $\nu$ ) оценивались из величин  $G$  и  $K$  по известным соотношениям между упругими модулями изотропной среды. Результаты расчета приведены в табл. 3. Средние значения скоростей звука при этом оказываются равными  $3.3 \cdot 10^5$  см/с для продольной и  $1.7 \cdot 10^5$  см/с для поперечной скорости, что приводит к величине температуры Дебая  $\sim 66$  К.

Проведенное усреднение упругих модулей позволяет также сравнить полученные в настоящем эксперименте результаты с данными измерений упругих свойств, проведенных ранее на компактированных образцах [1] и поликристаллических пленках [4] C<sub>60</sub> (табл. 3). Как видно, значения упругих модулей компактированного C<sub>60</sub> оказываются примерно на 30% ниже величин, полученных на монокристаллическом материале, что, по видимому, связано с несовершенством структуры компактированных образцов. Величины упругих модулей для поликристаллической пленки также оказываются ниже, чем для монокристаллического C<sub>60</sub>. В этом случае дополнительной причиной такого расхождения результатов могло быть еще и наличие кристаллографической текстуры в пленочных образцах.

Для сравнения полученных в данной работе результатов с данными измерений упругих свойств монокристаллического C<sub>60</sub>, полученных другими авторами [2,3], где оценивались только величина модуля Юнга, причем ориентация кристаллов фактически не была известна, мы на основе упругих постоянных, определенных в нашей работе, оценили модули Юнга для наиболее характерных ориентаций:  $E_{[100]} = (8.3 \pm 0.6)$  GPa,  $E_{[110]} = (13.2 \pm 1)$  GPa,  $E_{[111]} = (16.3 \pm 1.2)$  GPa. В [2] было получено значение  $(19 \pm 5)$  GPa, в [3] — 15.9 GPa. Можно полагать, что в обоих случаях ориентация кристаллов была близка к [111], и в этом случае согласие между полученными значениями можно считать вполне приемлемым.

Таким образом, результаты большинства ранее проведенных оценок упругих свойств твердого C<sub>60</sub> согласуются с результатами наших измерений. Исключение составляет работа [5], где на основе измерения колебаний тонких фуллеритовых пленок были получены значения упругих модулей, в 3–5 раз превышающие наши оценки. По нашему мнению, причиной это-

го могла быть фотополимеризация используемых в [5] очень тонких фуллеритовых пленок. Появление же ковалентных связей между молекулами C<sub>60</sub> приводит к сильному ужесточению упругих характеристик фуллерита [10].

Авторы выражают свою благодарность Б.Ш. Багаутдинову и Р.А. Диланяну за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

Работа выполнена в рамках ГНТП "Актуальные проблемы физики конденсированного состояния: фуллерены и атомные кластеры".

## Список литературы

- [1] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Соифер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. ФТТ **36**, 1, 2732 (1994).
- [2] S.Hoen, N.G. Chopra, X.-D. Xiang et al. Phys. Rev. **B46**, 12 737 (1992).
- [3] X.D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams et al. Phys. Rev. Lett. **68**, 827 (1992).
- [4] H. Coufal, K. Meyer, R.K. Grygier et al. Appl. Phys. **A59**, 83 (1994).
- [5] C.B. Eom, A.F. Hebard, L.E. Tremble et al. Science **259**, 1887 (1993).
- [6] В.В. Ратник, А.В. Талызин, П.П. Сырников, Л.М. Сорокин. ФТТ **37**, 2, 565 (1995).
- [7] M. Tachibana, M. Michiyama, H. Sakuma et al. J. Cryst. Growth **166**, 883 (1996).
- [8] E. Burgos, E. Halas, H. Bonadeo. Phys. Rev. **B49**, 15 544 (1994).
- [9] К.С. Александров. ДАН СССР **164**, 800 (1965).
- [10] N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, I.O. Bashkin et al. Mol. Mater. **7**, 261 (1996).