

Упругие модули монокристаллического C_{60}

© Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, 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: $C_{11} = (14.9 \pm 0.9)$ GPa, $C_{12} = (8.8 \pm 1.0)$ GPa, $C_{44} = (6.6 \pm 0.18)$ GPa. 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} Torr и нагревали до 300°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} Torr и запаивалась. Ампула помещалась в горизонтальную двухзонную печь. Процесс выращивания проходил при следующих условиях: температурная сублимация — 600°C , температура кристаллизации — 540°C , время роста кристаллов — 8–12 h. 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	$\langle 111 \rangle$	4×3	1.36	3.38 ± 0.12	1.575 ± 0.035
2	$\langle 111 \rangle$	4×3	1.14	3.35 ± 0.15	1.61 ± 0.045
3	$\langle 111 \rangle$	1.5×1.2	1.20	3.36 ± 0.15	1.58 ± 0.045
4	$\langle 111 \rangle$	2.2×1.5	2.10	3.39 ± 0.075	
5	$\langle 100 \rangle$	4×4	1.39	3.00 ± 0.1	1.97 ± 0.045
6	$\langle 100 \rangle$	3×1.5	1.80	2.96 ± 0.075	1.98 ± 0.03
7	$\langle 110 \rangle$	4×1.5	2.67	3.27 ± 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 компоненты: 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 ($\approx 1 \mu s$) 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 $\approx 0.01 \mu s$.

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 θ 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 K)

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

Таблица 3. Величины изотропных модулей поликристаллического C₆₀, рассчитанные из значений модулей C_{ij} монокристалла, и данные предыдущих работ

K, GPa	G, GPa	C _l , GPa	E, GPa	ν	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 ν) 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 ~ 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] C₆₀ (табл. 3). Как видно, значения упругих модулей компактированного C₆₀ 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 C₆₀. 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 C₆₀, 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 ± 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 C₆₀ 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 C₆₀ 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. Соيفер, 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).