

Инверсия знака магнитоэластического эффекта в монокристаллах C_{60} при фазовом переходе $sc-fcc$

© Ю.А. Осипьян*, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев*, И.А. Пушнин, С.З. Шмурак*

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
132432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2000 г.)

Обнаружено, что магнитоэластический эффект в монокристаллах C_{60} в импульсном магнитном поле с индукцией больше 10 Т меняет знак в окрестности фазового перехода при $T_c = 250-260$ К: при $T < T_c$ наблюдается упрочнение, а при $T > T_c$ — разупрочнение кристаллов. Это свидетельствует об изменении структуры кристаллической решетки в магнитном поле.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 2008).

В [1] сообщалось об обнаружении магнитоэластического эффекта в монокристаллах C_{60} при комнатной температуре. Эффект заключается в том, что после экспозиции кристаллов в импульсном магнитном поле (МП) наблюдается долговременное изменение микротвердости H кристаллов. Остаточные изменения H достигают 10% в МП с амплитудой $B = 25$ Т и длительностью ~ 100 μ s и могут быть обнаружены как сразу после экспозиции кристалла в МП, так и в течение суток после нее. Причины разупрочнения кристаллов C_{60} в МП в настоящее время не установлены. В то же время понимание взаимосвязи магнитных и пластических свойств C_{60} могло бы стимулировать развитие представлений о микромеханизмах пластической деформации фуллеритов.

Известно, что многие физические характеристики кристаллов C_{60} (теплоемкость, объем и спектры рентгеновской дифракции [2], скорость звука [3], рамановские спектры [4]) испытывают скачкообразное изменение в области фазового перехода при $T_c = 252$ К. Механические свойства (внутреннее трение [5], модуль Юнга [6], температурные спектры скоростей деформации [7,8], микротвердость [9]) также резко изменяются в окрестности T_c . Очевидно, для установления причин влияния МП на пластичность фуллеритов необходимо выяснить, каким образом упомянутый фазовый переход, при котором простая кубическая решетка (sc) переходит в гранецентрированную (fcc) при $T > T_c$, влияет на магнитоэластический эффект. Поэтому цель настоящей работы заключалась в исследовании магнитоэластического эффекта в фуллерите в условиях, когда МП действует в диапазоне температур, включающем интервал фазового перехода $sc-fcc$.

1. Экспериментальная методика

Для исследования чувствительности микротвердости к МП использовались монокристаллические образцы C_{60} высокой чистоты (99.95%), выращенные из паровой фазы и имеющие естественную для кубических гранецентрированных кристаллов огранку и средний линейный размер $\sim 2-3$ мм. Кристаллы закреплялись на стекле с помощью пищеина так, чтобы исследуемая грань была доступна для индентирования и параллельна столику микротвердомера ПМТ-3. Индентирование производилось в течение 5 с всегда при одной и той же температуре $T = 298$ К и нагрузке на индентор 20 г. Все вариации температуры, необходимые для исследования температурной зависимости кинетики релаксации кристаллов после их экспозиции в МП, имели место в паузах между индентированием.

Известно, что микротвердость C_{60} изменяется по мере старения образцов на воздухе в результате фотостимулированного окисления и полимеризации поверхности [10], поэтому, чтобы замедлить окисление, все экспериментальные процедуры осуществлялись в темноте, кроме измерений размеров отпечатков, которые выполнялись при слабом красном свете. Это позволяло в отсутствие МП в течение ~ 10 суток сохранять значение микротвердости кристаллов таким же, как сразу после их извлечения из вакуумированной капсулы. Каждая точка на графиках (рис. 1 и 2) получена усреднением размеров 15–20 отпечатков, созданных при одних и тех же условиях. Импульсы МП имели форму, близкую к форме одного полупериода синусоиды амплитудой $B = 24$ Т и длительностью 140 μ s, и генерировались в маловит-

ковом солениоде при разряде батареи конденсаторов. Подчеркнем еще раз, что в настоящей работе исследовалась возможность проявления остаточных изменений микротвердости фуллеритов после их предварительной экспозиции в МП. Экспозиция в МП и измерение микротвердости проходили в разных установках с паузой, необходимой для перемещения образца (~ 1 min), так что действие МП на саму процедуру изменения H было абсолютно исключено постановкой эксперимента.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Обнаружено, что микротвердость кристаллов, подвергнутых действию импульса МП при температуре $T < T_c$, увеличивается по сравнению с ее значением, полученным до экспозиции фуллерита в МП. При $T > T_c$ импульс МП вызывает уменьшение H (рис. 1). Таким образом, знак магнитоэластического эффекта в точке фазового перехода T_c претерпевает инверсию, причем температурный интервал, в котором наблюдается это явление, близок к обнаруженному в [9] при измерении зависимости $H(T)$ (рис. 1).

Охлаждение и нагрев кристаллов в определенных условиях могут вызывать появление в них метастабильных "закалочных" дефектов, связанных с наличием избыточных концентраций так называемых гексагональных (h) или пентагональных (p) взаимных ориентаций молекул [7]. В контрольной серии опытов было установлено, что сама по себе процедура охлаждения и последующего нагрева, проведенная в отсутствие МП, не вызывает изменений H (см. вставку на рис. 1),

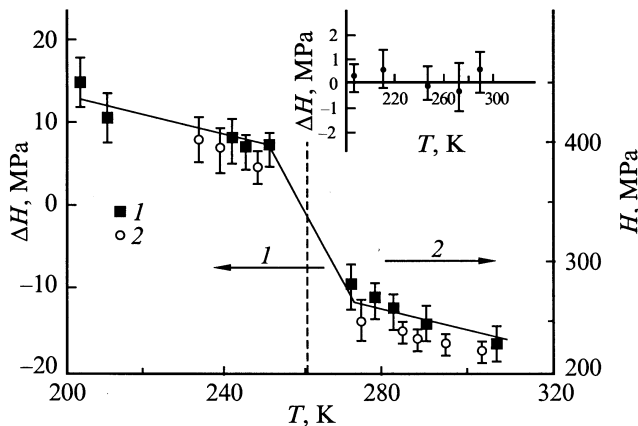


Рис. 1. Зависимость изменения микротвердости ΔH кристаллов C_{60} , вызванного импульсом магнитного поля, от температуры T , при которой производилась экспозиция образцов в магнитном поле (1), и зависимость микротвердости H кристаллов C_{60} от температуры T , при которой проводилось ее измерение по данным [9] (2). На вставке — зависимость ΔH в контрольной серии опытов от температуры T , при которой образцы выдерживались в отсутствие магнитного поля перед измерением H .

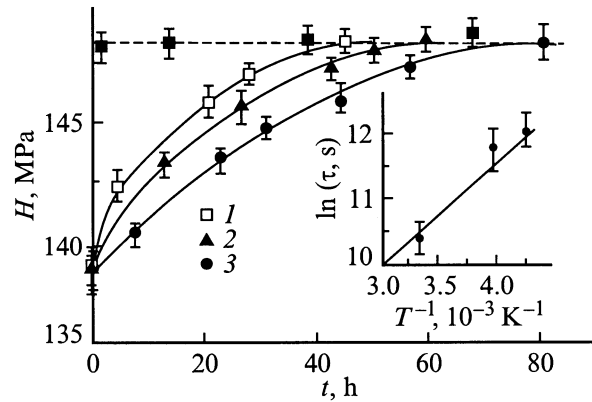


Рис. 2. Зависимость микротвердости H кристаллов, подвергнутых действию импульса магнитного поля при $T = 298$ К, от времени t , прошедшего после экспозиции образцов в магнитном поле, в условиях, когда H измерялась при $T = 298$ К, а в паузе между импульсом магнитного поля и измерением H образцы пребывали при температуре 298 (1), 258 (2) и 248 (3). Штриховой линией показано значение H до экспозиции кристаллов в магнитном поле. На вставке — зависимость постоянной времени восстановления микротвердости τ от обратной температуры T , при которой происходило восстановление.

а варьирование средней скорости охлаждения (нагрева) в диапазоне $0.02\text{--}1.2$ К/с не влияет на величину магнитоэластического эффекта ΔH . В связи с этим представляется маловероятным, чтобы "закалочные" метастабильные дефекты имели какое-либо значение для исследуемого магнитоэластического эффекта.

В [1] сообщалось о том, что индуцированное в МП изменение H в фуллерите постепенно исчезает со временем t , прошедшим после экспозиции образца в поле, но оно может быть многократно вызвано снова повторным включением МП. По-видимому, это означает, что МП передает каким-то элементам структуры фуллерита избыточную энергию, возбуждая их в метастабильное состояние. Скорость выхода их этого состояния характеризуется определенной кинетикой восстановления H после действия импульса МП (рис. 2). Можно предположить, что релаксация происходит посредством термоактивируемого преодоления потенциального барьера, для оценки высоты которого U кристалл выдерживался после экспозиции в МП (происходившей при $T = 298$ К в этой серии опытов) при трех разных температурах: 298, 258 и 248 К. В последних двух случаях его температура на короткое (~ 30 min) периодически доводилась до комнатной для очередного измерения H , а затем восстанавливалась к прежнему значению. Сопоставление наклонов начальных участков релаксации H (рис. 2) показывает, что повышение температуры приводит к росту скорости процесса. Следовательно, термодинамическая роль МП заключается в инициировании перехода кристалла в метастабильное состояние, отделенное от основного потенциальным барьером, а релаксация этого возбужденного состояния

происходит термоактивационным путем с энергией активации $\sim 0.18 \pm 0.02$ eV (см. вставку на рис. 2).

Переходя к обсуждению, отметим, что условия локального деформирования в процессе изменения твердости (механическая нагрузка и температура) были одинаковыми во всех опытах. Это означает, что чувствительность знака исследуемого магнитоэластического эффекта к температуре не может быть связана с изменением термоактивационных к ориентационных времен релаксации молекул в окрестности ядер движущихся дислокаций, хотя учет этих факторов в [11] позволил объяснить немонотонную зависимость пластических свойств фуллерита от температуры. В наших опытах действие МП могло изменить лишь состояние самой кристаллической решетки или имеющихся в ней дефектов. Совпадение температуры, при которой наблюдается инверсия знака магнитоэластического эффекта в наших экспериментах, с известным значением T_c может означать, что действие МП заключается скорее в изменении структуры самой кристаллической решетки, а не точечных дефектов, как это имеет место в ионных кристаллах [12,13].

Энергия E , сообщаемая одной молекуле C_{60} от МП с индукцией 24Т, составляет $E \sim \mu B \sim 10^{-2}$ eV, независимо от предположений о природе магнитного момента молекулы $\mu \sim \mu_B \approx 9 \cdot 10^{-24}$ А·м (μ_B — магнетон Бора), наличие которого может быть обусловлено как нескомпенсированным спином, так и анизотропией магнитной восприимчивости химических связей. Значение E равно разнице Δ в энергиях h - и p -конфигураций молекул C_{60} [7,8,11]. По оценке, приведенной выше, высота потенциального барьера, сдерживающего восстановление H , заметно меньше известного из литературы значения энергии $U^* = 0.3$ eV, необходимой для преодоления потенциального барьера путем вращения молекулы вокруг оси третьего порядка и для перехода между h - и p -конфигурациями [11]. Различие, на наш взгляд, может быть обусловлено тем, что для измерения H кристалл приходилось периодически отогревать, что могло привести к искажению измеряемой скорости восстановления H в сторону ее увеличения и таким образом к занижению оценки U . Другое объяснение может заключаться в том, что релаксация после импульса МП осуществляется путем вращения молекул C_{60} вокруг оси второго порядка с энергией активации ~ 0.245 eV [11], более близкой к полученному нами значению U .

По данным [9] твердость испытывает скачкообразное уменьшение при подходе к точке фазового перехода с низкотемпературной стороны (рис. 1). Это может означать, что твердость низкотемпературной sc -фазы выше твердости fcc -фазы. Если в соответствии с приведенными выше оценками принять гипотезу о том, что МП способно регулировать заселенность h и p -состояний молекул C_{60} , например, вызывая их переориентацию, то можно предположить, что его роль может заключаться в инициировании изменения размеров кооперативных областей sc и fcc . В этом случае при $T > T_c$ МП вызывает уменьшение размеров метастабильных sc -областей,

переводя их в fcc -фазу, а в области $T < T_c$ — увеличение размеров этих областей. Отметим, что влияние sc - fcc -перехода на пластичность может быть объяснено с учетом того, что процесс полимеризации C_{60} , чувствительный к температуре и фазовому составу [14] и способный протекать в окрестности ядер дислокаций, может изменяться после экспозиции кристаллов в МП. В результате может измениться строение ядер дислокаций и как следствие их подвижность. Другая причина наблюдаемой инверсии знака магнитоэластического эффекта может заключаться в том, что МП вызывает изменение кинетики фазового перехода при отогреве кристалла, подвергнутого экспозиции в МП при $T < T_c$.

Таким образом, выявлена взаимосвязь фазового состава фуллерита C_{60} и чувствительности его пластических свойств к воздействию импульсного МП. Обнаруженная инверсия знака магнитоэластического эффекта при переходе через температуру фазового перехода может объясняться как влиянием этого перехода на чувствительность пластических свойств к МП, так и обратным влиянием МП на кинетику фазового перехода.

Список литературы

- [1] Б.А. Осипьян, Б.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 2, 110 (1999).
- [2] I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, E.G. Ponyatovsky. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 7491 (1994).
- [3] X.D. Shi, A.R. Cortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, P.M. Chaikin. Phys. Rev. Lett. **68**, 827 (1992).
- [4] K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai. Phil. Mag. **B70**, 3, 795 (1994).
- [5] W. Shranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Wardanek, M. Haluska, H. Kuzmany. Phys. Rev. Lett. **71**, 1561 (1993).
- [6] Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, Я.М. Сойфер, И.О. Башкин, О.Г. Рыбченко. ФТТ **36**, 9, 2732 (1994).
- [7] В.М. Егоров, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов, В.В. Шпейзман. ФТТ **42**, 9, 1716 (2000).
- [8] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, В.М. Егоров, В.И. Николаев, Р.К. Николаев, Б.И. Смирнов. ФТТ **42**, 9, 1721 (2000).
- [9] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. **B49**, 21, 14945 (1994).
- [10] I. Manika, J. Maniks. Fullerene Sci. Technol. **5**, 1, 149 (1997).
- [11] В.Д. Нацик, С.Л. Лубенец, Л.С. Фоменко. ФНТ **22**, 3, 337 (1996).
- [12] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский. ЖЭТФ **116**, 6, 1 (2000).
- [13] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. ЖЭТФ **115**, 2, 605 (1999).
- [14] M. Nuhez-Regueiro, L. Margues, J.L. Hodeau, C.H. Xu, G.E. Scuseria. Fullerene polymers and fullerene polymer composites. Springer Series in Materials science / Ed. P.C. Eklund, A.M. Rao (2000). V. 38. P. 241–299.