

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛА ФУЛЛЕРИТА C_{60} SC-ФАЗЫ

В.Б.Ефимов, Л.П.Межов-Деглин, Р.К.Николаев

Институт физики твердого тела РАН

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 31 марта 1997 г.

Исследовано поведение теплопроводности $k(T)$ массивных ограненных кристаллов фуллерита C_{60} при температурах $T = 8 - 220$ К. Образцы были приготовлены из чистого C_{60} , содержавшего менее 0,01% примесей, методом газового транспорта. Обнаружено, что с понижением температуры теплопроводность кристалла возрастает, достигает максимума при $T = 15 - 20$ К и падает в ~ 2 раза, пропорционально изменению теплоемкости, с охлаждением до 8 К. Эффективная длина свободного пробега фононов λ_p , оцениваемая по теплопроводности и известной из литературы теплоемкости фуллерита, сравнима с постоянной решетки кристалла $\lambda_p \sim d = 1.4$ нм при $T > 200$ К и достигает значений $\lambda_p \sim 50d$ при $T < 15$ К, т.е. максимальные фононные пробеги ограничиваются рассеянием на дефектах в объеме образца SC-фазы. В области $T = 25 - 75$ К наблюдаемая температурная зависимость $k(T)$ может быть описана выражением $k(T) \sim \exp(\Theta/bT)$, характерным для поведения теплопроводности совершенных непроводящих кристаллов при температурах ниже дебаевской Θ (в фуллерите $\Theta = 80$ К), где преобладает фонон-фононное рассеяние с перебросом в объеме образца (U -процессы).

PACS: 66.70.+f

Известно [1], что при нормальных температурах и давлениях молекулы C_{60} образуют кристалл высокосимметричной гранецентрированной кубической структуры FCC, в котором свободно вращающиеся молекулы расположены в узлах куба. Ниже точки "ориентационного плавления" $T_m \sim 260$ К кристалл фуллерита переходит в простую кубическую SC-фазу, состоящую из 4-х кубических подрешеток, отличающихся взаимной ориентацией молекул C_{60} (элементарная ячейка содержит 4 молекулы). Экспериментальные наблюдения показали, что сильный разброс в результатах исследований термодинамических свойств C_{60} связан как с разницей в степени чистоты и совершенства, так и с влиянием термоциклирования на свойства образцов: фазовый FCC - SC-переход может приводить к образованию дефектов в объеме образца при термоциклировании под действием термоупругих напряжений (см. работы [2,3] и литературу в них). Дополнительным источником рассеяния квазичастиц в кристалле SC-фазы могут быть ориентационные дефекты (локальная разориентация соседних молекул в кристаллической решетке), возникающие под действием тепловых колебаний молекул [4]. Поэтому для достоверных заключений об особенностях поведения кинетических коэффициентов и роли различных механизмов релаксации возбуждений в кристаллической решетке фуллерита необходимы экспериментальные исследования свойств возможно более совершенных и чистых образцов в широком интервале температур ниже комнатных, где можно пренебречь влиянием внутримолекулярного взаимодействия.

В данной статье приведены и обсуждаются результаты исследований теплопроводности массивных (объемом ~ 3 мм³) ограненных кристаллов фуллерита C_{60} , приготовленных методом газового транспорта из материала высокой чистоты, содержавшего менее 0.01% примесей в исходном порошке. Измерения

проводили при температурах $T = 8 - 220$ К, т.е. в области существования SC-фазы. Исследования теплопроводности кристаллов C_{60} ниже 30 К выполнены впервые. Понижение в ~ 4 раза минимальной температуры измерений позволило наблюдать возникновение максимума на кривой $k(T)$ в области $T = 20 - 15$ К и последующее падение теплопроводности при температурах ниже 15 К. Сравнение с результатами предыдущих исследований теплопроводности кристаллов, приготовленных из материала, содержавшего $\sim 0.5\%$ примесей [4], показало, что многократное повышение чистоты и, по-видимому, степени совершенства исследуемых образцов привело к существенному изменению температурной зависимости теплового сопротивления $k^{-1}(T)$ при температурах ниже дебаевской $\Theta = 80$ К: от линейной в [4], к близкой к экспоненциальной в области $T = 75 - 25$ К в нашем образце. Однако оказалось, что даже в подобном кристалле эффективная длина свободного пробега фононов λ_p при температурах ниже точки максимума теплопроводности много меньше линейных размеров образца $\lambda_p \leq 10^{-4}$ мм, т.е. максимальные значения теплопроводности в исследуемом кристалле ограничены рассеянием на дефектах в объеме образца.

Приготовление образцов и методика измерений. Монокристаллы фуллерита выращивали из газовой фазы по методике, описанной, например, в [7]. В качестве исходного использовали порошок, содержащий 99.99% C_{60} . Для очистки от летучих примесей порошок выдерживали в течение нескольких часов при температуре 250°C в динамическом безмасляном вакууме, а затем трижды проводили вакуумную сублимацию. В результате получали мелкие кристаллы C_{60} , которые далее помещали в кварцевую ампулу диаметром 10 и длиной 150 мм, которую откачивали до давления $1 \cdot 10^{-6}$ торр и запаивали. Кристаллы выращивали в горизонтальной печи с двумя температурными градиентами в следующих условиях: температура сублимации 550°C , температура кристаллизации 530°C . Время роста кристаллов линейными размерами до 3 мм составляло 8–10 ч. Таким образом удавалось приготовить ограненные монокристаллы кристаллы FCC-структуры объемом $\sim 3\text{мм}^3$.

Теплопроводность измеряли методом стационарного теплового потока. Разность температур вдоль образца измеряли хромель-константановой термопарой, диаметр проволочек которой составлял 10 мкм, расстояние между контактами было порядка 1 мм. Термопары и нагреватель подклеивали к образцу лаком IBM, который обладает высокой теплопроводностью и легко удаляется растворителем, состоящим из 50% метанола + 50% толуола.

Средняя скорость охлаждения (отогрева) образца составляла $\sim 0.1 - 0.05$ К/мин. Типичные значения разности температур вдоль образца при включенном нагревателе не превышала 2 К при 100 К и были менее 1 К при $T < 20$ К.

Результаты измерений и обсуждений.

1. *Экспериментальные данные.* Основные измерения теплопроводности кристаллов были проведены на двух образцах. Поведение теплопроводности лучшего из исследованных кристаллов показано на рис.1. Точки 1 соответствуют результатам измерений, полученным как при охлаждении от комнатных температур до гелиевых, так и при последующем отопреве образца от гелиевых температур. Как было выяснено, термоциклирование в интервале от гелиевых температур до азотных не приводит к систематическому уменьшению максимальных значений теплопроводности k_{max} вследствие накопления дефектов в

образце, в отличие от наблюдений [2, 3]. Значительный разброс в значениях разных наборов экспериментальных точек вблизи k_{max} от цикла к циклу мы связываем, в основном, с недостаточно высокой чувствительностью используемой термопары при $T < 30$ К. Температурная зависимость $k(T)$ второго образца, исследованного в интервале температур от комнатных до азотных, близка к показанной на рис.1.

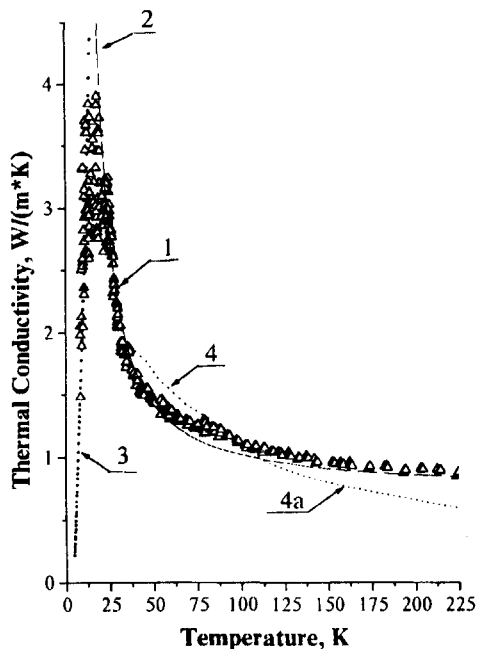


Рис.1. Теплопроводность кристалла фуллерита. Точки 1 – результаты наших измерений. Сплошная кривая 2 – соответствует экспоненциальной зависимости $k(T)$. Расчетная кривая 3 описывает зависимость $k(T) \sim C(T)$. Кривая 4 – теплопроводность кристалла, исследованного в работе [4]

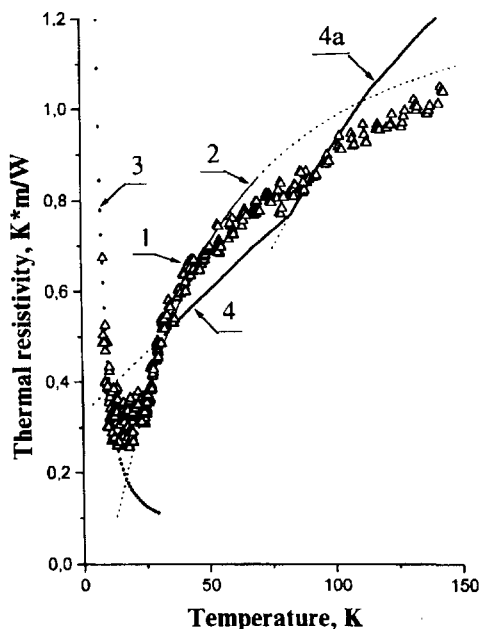


Рис.2. Зависимость теплового сопротивления k^{-1} от температуры. Обозначения те же, что и на рис.1. Кривая 4а взята из работы [4] и соответствует вкладу рассеяния фононов на равновесных дефектах

Сплошная кривая 2, проведенная по экспериментальным точкам, лежащим в интервале 25–75 К, и пунктирная кривая 3 соответствуют зависимостям $k(T) = A \exp(\Theta/bT)$ и $k(T) = D \cdot C(T)$. Здесь $\Theta = 80$ К – дебаевская температура фуллерита [5, 6], $b = 2.5$ – численный параметр. Значения численных параметров A , b и D найдены подгонкой расчетных кривых 2, 3 под экспериментальные точки. При построении кривой 3, которая соответствует поведению теплопроводности кристалла $k(T)$ при постоянной длине свободного пробега фононов $\lambda_p = \text{const}$, мы воспользовались результатами измерений теплоемкости $C(T)$ кристалла C_{60} из той же партии, что и наши образцы, которые были выполнены недавно А.В.Пальниченко. Новые данные согласуются с зависимостями $C(T)$ в менее чистых образцах [5, 6]. Отметим, что значение параметра $b = 2.5$ хорошо согласуется с оценками в теории Пайерлса вероятности процессов фонон-фононного рассеяния с перебросом (U-процессов) в идеальном кристалле при $T < \Theta$ [8, 9].

Воспользовавшись известными из различных экспериментов [2,3,5,6] значениями $C(T)$ и средней скорости звука $v \sim 3.5 \cdot 10^3$ м/с, по измеренной теплопроводности $k(T)$ можно оценить эффективную длину свободного пробега фононов $\lambda_p(T)$ в исследуемом кристалле:

$$\lambda_p = 3k(T)/C(T)v. \quad (1)$$

Оказалось, что найденные таким образом значения λ_p при $T > 200$ К близки к постоянной решетки кристалла $d = 1.4$ нм и возрастают до $\lambda_p \approx 50d$ при температурах ниже максимума теплопроводности образца $T < 15$ К. Разница в численных оценках величины λ_p в данной работе и в работе [4] ($\lambda_p \sim 3d$ при $T < \sim 260$ К) связана с разницей в выборе значений C и v . Однако, различия подходов к оценкам λ_p не меняют главного: *эти оценки, во-первых, подтверждают возможность использования фононной (дебаевской) модели для описания механизмов переноса тепла в кристаллах C_{60} SC-фазы и, во-вторых, указывают, что максимальные пробеги фононов в исследуемом кристалле на несколько порядков меньше его размеров.*

2. *Обсуждение.* Чтобы выяснить природу столь сильного рассеяния фононов в объеме кристалла из чистого фуллерена, следует сравнить наши наблюдения с результатами предыдущих измерений. Одним из наиболее значительных результатов исследований [4] было обнаружение зависимости теплопроводности образца ниже 90 К от скорости охлаждения или времени наблюдения (отжига) при постоянной температуре. При длительном отжиге при постоянной температуре в интервале температур 85–90 К величина k возрастала на несколько процентов. Характерное время релаксации процессов отжига увеличивалось от ~ 1.7 ч при 87.5 К до ~ 4.5 ч при 85 К. Эти наблюдения удалось объяснить, предположив существование ориентационных дефектов в кристалле SC-фазы, равновесная концентрация которых $N_{d0} = 1/\{1 + \exp(U_2/T)\}$ экспоненциально убывает при $T \ll T_m$. По оценкам [4], энергия образования ориентационного дефекта $U_2 \sim 130$ К много меньше высоты потенциального барьера $U_1 \sim 3000$ К, разделяющего различно ориентированные молекулы в соседних узлах кристаллической решетки SC-фазы. Время достижения равновесной концентрации дефектов N_{d0} определяется временем перескока молекул из одного ориентационного состояния в другое $\tau_{tr} \sim j^{-1} \exp(U_1/T)$, где $j \sim 10^{13}$ Гц – характерная частота колебаний молекул в решетке. Поскольку величина τ_{tr} быстро возрастает с понижением температуры и достигает $\tau_{tr} \sim 1.6 \cdot 10^4$ с при 85 К, при любой разумной скорости охлаждения $\sim 0.1 - 0.001$ К/с ниже 85 К в кристалле "замораживается" довольно большое количество ориентационных дефектов, что соответствует переходу кристалла в состояние "ориентационного стекла".

В нашем образце ниже 15 К эффективная длина свободного пробега фононов $\lambda_p \sim 50d$. Следуя выводам [4], будем полагать, что максимальные фононные пробеги ограничиваются рассеянием на "замороженных" ориентационных дефектах, то есть

$$\lambda_p = \lambda_{pd} = d^3/\sigma N_d(0), \quad (2)$$

где σ – сечение рассеяния тепловых фононов на ориентационных дефектах и $N_d(0)$ – их концентрация. В первом приближении можно считать, что сечение рассеяния фононов на ориентационных дефектах $\sigma \sim d^2$ и слабо зависит от температуры. Отсюда легко оценить, что относительная концентрация замороженных дефектов в образце, выращенном из чистого C_{60} , достигает $N_d(0) \sim 0.02$.

При температурах выше максимума теплопроводности $T > 15$ К, наряду с рассеянием на дефектах, становится существенным взаимное фонон-фононное рассеяние, так что эффективная длина свободного пробега фононов определяется выражением $\lambda_p^{-1} = \lambda_{pp}^{-1} + \lambda_{pd}^{-1}$. Соответственно, коэффициент теплопроводности кристалла можно записать как

$$k(T) = \frac{1}{3} C(T) v \lambda_p(T) \sim C(T) / \{ \sigma N_d / d^3 + \lambda_{pp}^{-1} \}. \quad (3)$$

Здесь $N_d(T, t)$ – относительная концентрация ориентационных дефектов, в общем случае от скорости охлаждения и времени отжига t при постоянной температуре. Как видно из (3), при обсуждении вклада различных механизмов рассеяния удобнее перейти к тепловому сопротивлению k^{-1} :

$$k^{-1} = k_{pd}^{-1} + k_{pp}^{-1} = 3 \{ \sigma N_d / d^3 + \lambda_{pp}^{-1} \} / \{ C(T) v \}. \quad (3a)$$

Зависимость теплового сопротивления от температуры показана на рис.2. Обозначения те же, что и на рис.1. Кривая 3 описывает вклад теплового сопротивления, связанного с рассеянием фононов на дефектах при $T < 30$ К. Сплошная кривая 2 соответствует зависимости $k_{pp}^{-1}(T) \sim \exp(-80/2.5T)$. Пунктиром показано ее продолжение за пределами расчетного интервала 25 – 75 К. Прямая 4 описывает поведение теплового сопротивления кристалла из работы [4], которое рассчитывали по формуле (3a) в предположении, что теплоемкость фуллерита выше 30 К не зависит от температуры, концентрация замороженных ориентационных дефектов $N_d = N_d(0)$, а эффективная длина свободного пробега фононов при фонон-фононном рассеянии $\lambda_{pp} \sim T^{-1}$. Последнее справедливо, строго говоря, только при $T > \Theta$ согласно [8, 9]. В этом приближении $k^{-1} = k_{pd}^{-1} + k_{pp}^{-1} = \{ N_d(0) + BT \} / A$, где A и B – численные константы. Пересечение прямой 4 с осью ординат позволяет оценить значение k_{pd}^{-1} в образце [4]. Воспользовавшись известными экспериментальными значениями теплоемкости при $T = 30$ К и средней скорости звука, и полагая, что сечение рассеяния фононов на замороженных ориентационных дефектах при $T = 30$ К равно $\sigma = d^2$, получим, что концентрация замороженных дефектов в кристалле, содержащем 0.5% примеси, составляет, по нашим оценкам, $N_d(0) \sim 0.07$, то есть более чем в 3 раза превосходит содержание дефектов в нашем образце (важно, что обе оценки $N_d(0)$ здесь получены по экспериментальным данным одинаковым способом).

Плотность ориентационных дефектов в объеме кристалла N_d стремится к равновесному значению $N_{d0}(T)$ при $T > 88$ К. Точечная кривая 4a на рис.2 соответствует рассчитанной в работе [4] зависимости $k^{-1} \sim N_{d0}(T)$ при высоких температурах. Как видно из рис.2, при условии, что во всем температурном интервале концентрация ориентационных дефектов в нашем образце в 3 раза меньше, чем в [4], тепловое сопротивление более чистого образца при температурах $T > 30$ К определяется, в основном, фонон-фононным рассеянием $k_{pp}^{-1} \geq 3k_{pd}^{-1}$. Более того, зависимость $k^{-1}(T)$ в интервале $T = 25 - 75$ К ближе к экспоненциальной (кривая 2), чем к линейной. При температурах порядка или выше дебаевской $T > 80$ К экспоненциальная зависимость естественно, должна сменяться степенной $k_{pp}^{-1} \sim T^n$, где $n = 1 - 2$ [8, 9].

Итак, наблюдаемую зависимость $k(T)$ массивного кристалла из чистого C_{60} удается качественно описать в рамках фононной модели Дебая – Пайерлса

[8, 9]. Однако при внимательном анализе экспериментальной температурной зависимости теплопроводности нашего образца (точки на рис.1 и 2) видно, что с повышением температуры в области $T \sim 90 - 100$ К на кривой $k(T)$ наблюдается слабый излом. Это не удивительно, так как при этих температурах должна изменяться температурная зависимость $k_{pd}(T)$ вследствие "размораживания" ориентационных дефектов и соответствующего изменения зависимости $N_d(T)$. В рамках принятых выше приближений вклад рассеяния фононов на ориентационных дефектах в этой области температур не превышает 30%, но этого вполне достаточно для изменения наклона кривой $k^{-1}(T)$ в более чистом образце.

К сожалению, точные количественные расчеты ожидаемой температурной зависимости $\lambda_{pp}(T)$ и, соответственно $k_{pp}(T)$ в настоящее время невозможны, так как неизвестен вид дисперсионных кривых $\omega(K)$ для фононов различных мод в фуллерите. Для сравнения предсказаний теории с результатами измерений теплопроводности и теплоемкости чистых кристаллов необходимо выяснить также соотношение между вкладом в теплоемкость фуллерита дебаевской (соответствующей бегущим фононам) и, например, эйнштейновской компоненты (некогерентные колебания молекул) при температурах выше нескольких К [5, 6] и вклад ориентационных дефектов в теплоемкость кристалла SC-фазы.

Оцениваемые по теплопроводности эффективные пробеги фононов в кристаллах ограничены значениями $\lambda_p \leq 10^{-4}$ мм. В соответствии с результатами исследований [4] можно предположить, что основную роль здесь играет рассеяние фононов на ориентационных дефектах. Нельзя исключить также возможность появления дефектов в жестко закрепленном на холодопроводе образце вследствие фазового FCC-SC-перехода, который сопровождается $\sim 1\%$ скачком молярного объема. В последнем случае трудно надеяться на дальнейшее повышение максимальной теплопроводности кристалла фуллерита без кардинального изменения методики измерений.

Авторы благодарны Ю.А.Осипьяну за поддержку работы, В.А.Пальниченко, предоставившему результаты измерений теплоемкости кристалла C_{60} , А.А.Левченко и В.Н.Копылову за полезные обсуждения, а также А.В.Лохову, М.К.Маковой за помощь в проведении измерений. Работа была поддержана Российской программой "Фуллерены и атомные кластеры" (грант 95097) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 97-02-17772).

-
1. A.P.Ramirez, *Condensed Matter News* 3, 6, 9 (1994).
 2. G.Pitsi, J.Caerels, and J.Thoen, *Phys. Rev. B* 55, 915 (1997).
 3. J.E.Fischer, A.R.McGhie, J.K.Estrada et al., *Phys. Rev. B* 53, 11418 (1996).
 4. R.C.Yu, N.Tea, M.B.Salamon et al., *Phys. Rev. Lett.* 68, 2050(1992).
 5. J.R.Olson, K.A.Topp, and R.O.Pohl, *Science* 259, 1145 (1993).
 6. W.P.Beyermann, M.F.Hungley, J.D.Thompson et al., *Rev. Lett.* 68, 2046 (1992).
 7. M.Tachibana, M.Michiyama, H.Sakuma et al., *J. of Cryst. Growth* 166, 883 (1996).
 8. J.M.Ziman, *Electrons and phonons*, Clarendon, Oxford, 1963.
 9. Р.Берман, *Теплопроводность твердых тел*, М.: Мир, 1979.