

## ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ C70 ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

А.А.Максимов, К.П.Мелетов, Ю.А.Осипьян, И.И.Тартаковский,  
Ю.В.Артемов, М.А.Нудельман

Институт физики твердого тела РАН  
142432 Черноголовка, Московской обл., Россия

Поступила в редакцию 25 мая 1993 г.

Изучены спектры комбинационного рассеяния (КР) света кристаллов C70 при давлении до 17 ГПа. Обнаружено, что для большинства оптических колебаний их частота  $\Omega$  линейно возрастает с увеличением давления  $P$ , а сама величина барического сдвига  $\partial\Omega/\partial P$  претерпевает скачки в областях  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 \approx 5,5 \pm 0,5$  ГПа. Наблюдаемые скачки величины  $\partial\Omega/\partial P$  коррелируют с резким изменением полуширины линии КР для ряда оптических мод. Данные спектральные особенности КР связываются с фазовыми переходами, обусловленными ориентационным упорядочением молекул C70 в кристаллической решетке с ростом давления.

Теоретические исследования молекулярной динамики новых углеродных молекул – фуллеренов интенсивно развивались еще до разработки метода их получения в макроскопических количествах [1]. В ряде работ [2-4] были проведены расчеты колебательного спектра молекул C60 и C70, определены длины связей, частоты, форма и симметрия инфракрасных (ИК) и КР активных колебаний. Первые детальные измерения КР и ИК спектров тонких пленок C60 и C70 были выполнены в работе [5]. Дальнейшее развитие этих работ, в основном, связано с исследованием фононных спектров различных фаз интеркалированного щелочными металлами фуллерена C60 [6,7], что обусловлено открытием в этих соединениях сверхпроводящего перехода при достаточно высокой температуре [8]. Успехи, достигнутые в последнее время в получении монокристаллических образцов фуллерита C70, привели к активизации исследований физических свойств этих кристаллов. Для кристаллов C70 с различной кристаллографической структурой, полученных из газовой фазы, были проведены рентгеновские и электроннодифракционные исследования фазовых переходов [9,10]; были также выполнены измерения спектров КР света и определены частоты внутримолекулярных и межмолекулярных фононов. Впервые были изучены характерные изменения спектров КР в области межмолекулярных либрационных мод, вызванные фазовым переходом ориентационного упорядочения молекул C70 при  $T = 276$  К [11].

В настоящей работе мы сообщаем первые результаты измерений спектров КР кристаллов C70 при давлении до 17 ГПа. Целью работы являлось определение барического сдвига внутримолекулярных фононных мод и особенности их поведения вблизи фазовых переходов при высоком давлении. При этом особый интерес вызывают фазовые переходы ориентационного упорядочения при высоком давлении, что связано со специфической формой молекулы C70, напоминающей регбийный мяч. Следует ожидать, что в отличие от C60, фазовый переход ориентационного упорядочения при высоком давлении должен происходить в два этапа, соответствующих установлению ориентационного

порядка по отношению к вращениям относительно короткой и длинной осей молекулы.

Измерения проводились на монокристаллах  $C70$ , выращенных из пересыщенного раствора  $C70$  в бензоле. Характерные размеры кристаллов составляли  $50 \times 50 \times 15$  мкм<sup>3</sup>. Измерения проводились с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями, в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов. Давление определялось по люминесценции  $R_1$ -линии кристалла рубина с точностью  $\approx 0,1$  ГПа. В качестве источников возбуждения использовались аргоновый лазер ( $\lambda = 488$  нм) и гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 632,8$  нм). Измерения спектров КР проводились на тройном рамановском спектрометре DILOR XY с оптической многоканальной системой регистрации.

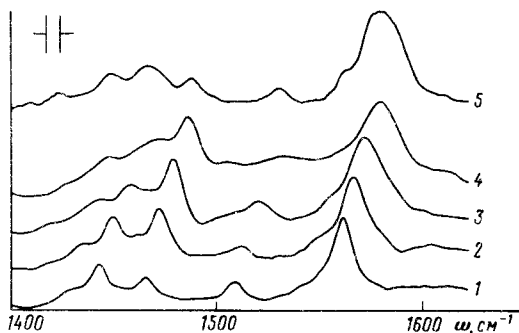


Рис.1. Спектры КР света кристалла  $C70$  в частотном интервале  $1400-1600$  см<sup>-1</sup> при нескольких значениях давления: 1 - 0,1, 2 - 1,2, 3 - 2,2, 4 - 3,4 ГПа; возбуждение  $Ar^+$ -лазером с  $\lambda = 488$  нм. Верхний спектр (5) получен при возбуждении He-Ne-лазером с  $\lambda = 632,8$  нм и давлением  $P = 3,4$  ГПа. Спектральное разрешение для этого спектра в два раза выше показанного на рисунке

В спектрах КР кристаллов  $C70$  при нормальном давлении наблюдалось до 16 рамановских мод с частотами 1562, 1508, 1465, 1442, 1429, 1364, 1255, 1225, 1180, 1058, 767, 732, 709, 567, 407 и 251 см<sup>-1</sup>. Эти частоты практически совпадают с данными, приведенными в работе [11] для кристаллов гексагональной модификации  $C70$  при  $T = 23$  К. Следует отметить, что они несколько меньше значений, полученных ранее в работе [5] для тонких пленок  $C70$ . Все наблюдаемые рамановские моды относятся к внутримолекулярным, межмолекулярным вращательным и колебательным моды расположено в частотном интервале  $10-60$  см<sup>-1</sup> [11] и в настоящей работе не исследовались. На рис.1 приведены фрагменты спектров КР света кристаллов  $C70$  в области высокочастотных внутримолекулярных колебаний при нескольких значениях давления. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Однако, по нашим оценкам, проведенным аналогично [12], и принимая величину теплопроводности кристаллов  $C70$  близкой к измеренной в кристаллах  $C60$  [13], величина перегрева из-за лазерного возбуждения в условиях эксперимента составляла  $\approx 100$  К, то есть в области возбуждения  $T \approx 400$  К. Легко видеть, что с увеличением давления частоты всех фононов увеличиваются. Вместе с тем в спектре КР наблюдается и относительное перераспределение интенсивности фононов 1562, 1465 и 1442 см<sup>-1</sup> при увеличении давления. Изменение длины волны возбуждения с  $\lambda = 488$  нм на  $\lambda = 632,8$  нм также приводит к перераспределению интенсивностей оптических колебаний во всем спектре КР (в области частот  $1400-1600$  см<sup>-1</sup> эти изменения легко видеть при сравнении спектров 4 и 5 на рис.1). Наблюдаемые перераспределения интенсивностей для ряда оптических мод могут быть связаны с изменением резонансных условий возбуждения из-за значительного барического сдвига спектра оптического поглощения [14]. Попутно отметим, что нами наблюдался значительный сдвиг

полосы собственной люминесценции кристалла С70 в длинноволновую область с ростом давления. В частности, благодаря этому сдвигу, начиная с давления  $P \geq 3$  ГПа, становится возможным использование гелий-неонового лазера с  $\lambda = 632,8$  нм в качестве источника возбуждения, при более низких давлениях регистрация спектров КР затруднена из-за интенсивной люминесценции в интересующем нас частотном интервале.

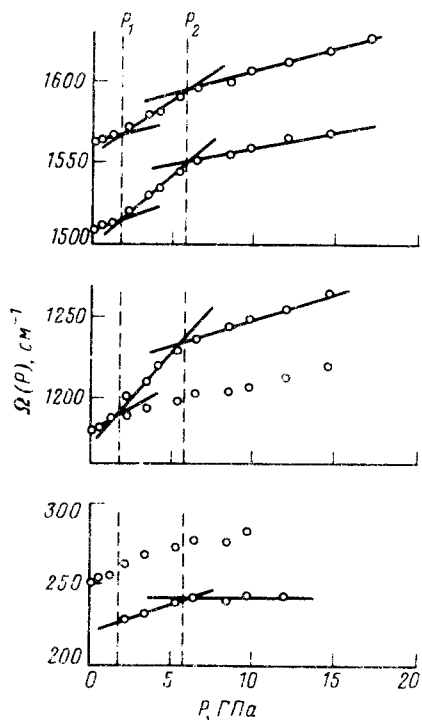


Рис.2. Зависимость частоты оптических фононов  $\Omega(P)$  от давления для нескольких внутримолекулярных колебаний кристалла С70; пунктиром отмечены давления  $P_1 = 1,8$  ГПа и  $P_2 = 5,8$  ГПа. Сплошные прямые проведены по методу наименьших квадратов в трех различных областях давлений  $P < P_1$ ,  $P_1 < P < P_2$  и  $P > P_2$

На рис.2 представлены зависимости от давления частоты фононов  $\Omega(P)$  для нескольких внутримолекулярных мод. Как видно из рисунка, можно выделить три области давлений, внутри которых зависимость  $\Omega(P)$  является линейной, однако ее наклон скачкообразно изменяется при переходе из одной области в другую при давлениях  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 \approx 5,5 \pm 0,5$  ГПа. Кроме того, для ряда мод наблюдается при  $P > P_1$  их раздвоение (например, для моды  $1180 \text{ см}^{-1}$ ) или появление новой моды ( $\Omega = 230 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре КР. Барический сдвиг  $\partial\Omega/\partial P$  отличается для разных фононных мод и областей давления, и его величина изменяется в пределах от  $8 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  до  $-0,3 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ . На рис.3 приведена зависимость от давления ширины наиболее интенсивной линии для фонона  $1562 \text{ см}^{-1}$ . На ней отчетливо видны скачкообразные увеличения ширины линии на границах трех областей давления, в то время как в промежуточных областях зависимость описывается практически одинаковой линейной функцией. Эти данные однозначно свидетельствуют о том, что в области давлений  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 \approx 5,5 \pm 0,5$  ГПа в кристалле С70 происходят два фазовых перехода. Следует отметить, что измерения при высоком давлении проводились в двух циклах нагружения при прямом ходе давления. В первом цикле нагружения были проведены измерения для давлений 0,55 и

4,1 ГПа (черные точки на рис.3), затем давление было сброшено до 0,1 ГПа и проведен второй цикл нагружения, завершившийся при 17 ГПа. Близость полученных значений для положения и полуширины линии в двух циклах означает, что, по меньшей мере, фазовый переход в области  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа является обратимым по давлению.

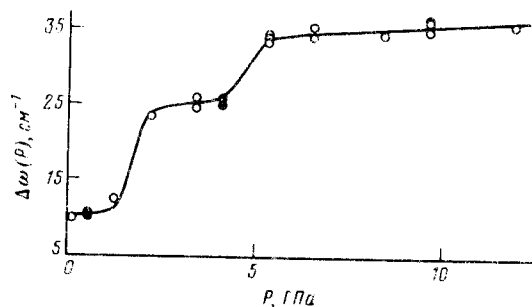


Рис.3. Зависимость полуширины линии КР  $\Delta\omega(P)$  для фонона с частотой  $\Omega = 1568 \text{ см}^{-1}$  от давления; черные точки отвечают измерениям на первом цикле нагружения, светлые – на втором цикле

Следует отметить, что в отличие от кристаллов С60, для кристаллов С70 фазовые переходы ориентационного упорядочения проходят в два этапа, которые соответствуют вымораживанию вращений вдоль короткой и длинной осей молекулы соответственно при  $T_1 = 335 \text{ К}$  и  $T_2 = 276 \text{ К}$  при нормальном давлении [9, 15]. Естественно предположить, что наблюдаемые в наших экспериментах при  $T \approx 400 \text{ К}$  фазовые переходы отвечают фазовым переходам ориентационного упорядочения. Изменение наклона барического сдвига фононных частот может быть связано со скачкообразным изменением матричных элементов межмолекулярного взаимодействия в точке фазового перехода, поскольку переходы ориентационного упорядочения в С70 сопровождаются скачкообразным изменением параметров структуры [9]. Что касается скачкообразного увеличения ширины линии  $1562 \text{ см}^{-1}$ , то оно может быть связано с дублетной природой данной линии [11]. При достаточно большой ширине компонентов дублета скачкообразное возрастание расщепления между ними при фазовом переходе будет восприниматься как уширение линии, причем это уширение должно быть обратимым по давлению. Следует отметить, что аналогичное поведение наблюдается и для других дублетных линий, в частности, для фононов  $1180$  и  $1225 \text{ см}^{-1}$ , однако оно отсутствует для одиночных линий.

Таким образом, полученные результаты указывают на наличие двух фазовых переходов при давлениях  $P_1 \approx 2 \pm 0,2$  ГПа и  $P_2 \approx 5,5 \pm 0,5$  ГПа, которые могут быть связаны с особенностями ориентационного упорядочения молекул С70 в кристалле.

Эта работа была частично поддержана грантом фонда Сороса, присужденным Американским физическим обществом.

1. W.Kratschmer, K.Fostiropoulos, and D.Huffman, Chem. Phys. Lett. **170**, 167 (1990).
2. R.E.Stanton and M.D.Newton, J. Phys. Chem. **92**, 2141 (1988).
3. D.E.Weeks and W.G.Harter, J. Chem. Phys. **90**, 4744 (1989).
4. Z.Slanina et al. J. Mol. Struct. **202**, 169 (1989).
5. D.S.Bethune et al., Chem. Phys. Lett. **170**, 181 (1991).
6. J.Winter and H.Kuzmauy, Sol. St. Comm., **84**, 935 (1992).
7. M.S.Dresselhaus et al. Phys. Rev. **B46**, 2595 (1992).

8. R.C.Haddon et al., *Nature* **350**, 320 (1991).
9. M.A.Verhejen et al., *Chem. Phys.* **166**, 287 (1992).
10. H.Kawamura et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L401 (1993).
11. P.H.M. van Loosdrecht et al., *Phys. Rev. B* **47**, 7610 (1993).
12. A.A.Marsimov et al., *Sol. St. Comm.* **81**, 407 (1992).
13. R.C.Yu, N.Tea, and M.B.Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
14. K.P.Mcietov, V.K.Dolganov, and Yu.A.Ossipyan, *Sol. St. Comm.* (1993), in print.
15. P.Heiney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911 (1991).