

C₆₀ 分子晶体结晶形态及局部相变的研究

刘 茜 温树林 阮美玲 严东生

(中国科学院高性能陶瓷和超微结构开放实验室,中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

关键词 C₆₀ 分子晶体、结晶形态、局部相变

1 引言

异军突起的 C₆₀ 分子晶体吸引了众多科技工作者的视线,研究工作已延伸到许多方面、不同层次。但就 C₆₀ 的晶体结构而言,人们的认识还有分歧。Krätschmar 等人^[1]早期的研究工作表明: C₆₀ 分子以六方密堆(h.c.p.)形式结晶,晶胞参数 $a = 10.02 \text{ \AA}$, $c = 16.36 \text{ \AA}$ 。而 Fleming 等人^[2]则认为 C₆₀ 分子晶体属面心立方(f.c.c.)晶型, $a = 14.172 \text{ \AA}$ 。争论终以晶体生长条件的不同决定其最终晶型的差异而平息。f.c.c. 和 h.c.p. 两种晶型的 C₆₀ 分子晶体都可能在室温下存在,但从能量的角度考虑, f.c.c. 晶型更趋稳定。不过最近 Kroto 等^[3]又提出 C₆₀ 分子可以有 f.c.c. 和 h.c.p. 两种晶格排列。Song^[4]则进一步指出 C₆₀ 薄晶中的 {001} h.c.p. 密排面可以看做 {111} f.c.c. 密排面因层错而造成的结构缺陷。

我们的实验研究了 C₆₀ 分子晶体的结晶形态及其微观结构。分析结果表明: C₆₀ 分子晶体的结晶形态主要由{111}, {100}和{110}晶面族的生长速率决定。C₆₀ 分子晶体属 f.c.c. 晶型,晶体中存在{111}孪晶面和层错面,晶体易受电子辐照损伤,这些因素均有可能导致局部发生 f.c.c. $\rightarrow$ h.c.p. 相变。

2 实验

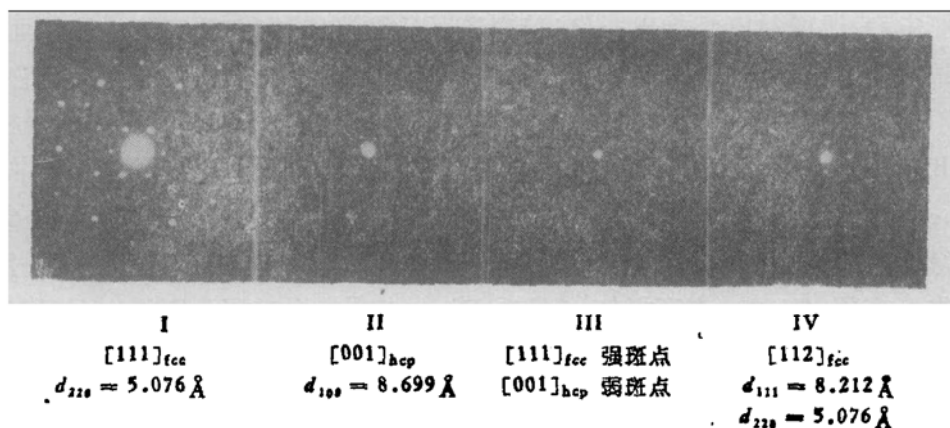
将直流电弧法制得并纯化过的 C₆₀ 粉末溶于苯溶液中,滴此溶液于碳支撑膜上,待溶剂蒸发即得不同形态的细小晶体,此结晶过程接近晶体自由生长过程。

用 JEM-200CX 分析电子显微镜及 JEM-200 CX 高分辨电子显微镜观察晶体的结晶形态、晶格排列和结构缺陷,记录电子衍射花样、形貌特征及晶格象。

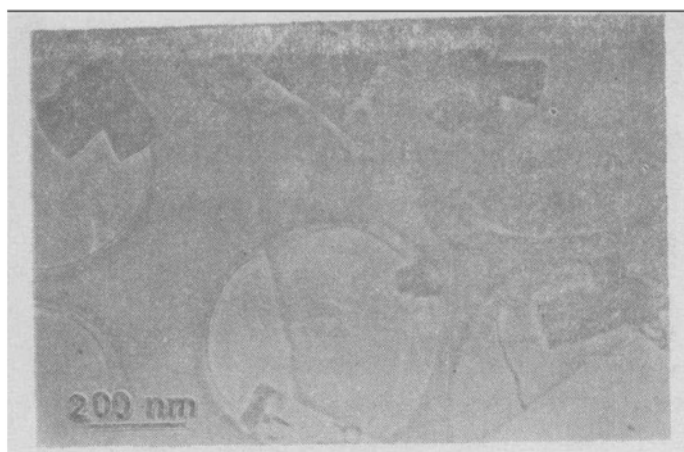
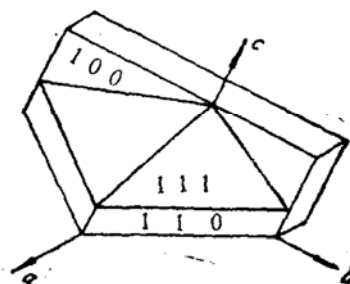
3 结果及讨论

3.1 C₆₀ 分子晶体的结晶形态

C₆₀ 分子晶体的电子衍射花样大致可归为四类,并以第 I 类(六方对称)为主,见图 1。衍射花样指标化后证明这种晶体属面心立方晶型,强衍射斑点对应低指数晶面,而晶体的外形呈矩形、六方和棒状,见图 2。晶体的外在形貌在一定程度上反映了其结晶学的某些特征,结合晶体生长过程分析结晶形态可以说明其缘由。

图 1 C_{60} 分子晶体的电子衍射花样

实验过程中,滴在碳膜上的 C_{60} -苯溶液是在近似非受控条件下蒸发结晶的。此条件下,晶体的形态主要受晶面淘汰律的制约,慢面显现,快面隐没,最终呈现稳定的多面体外形。若考虑 C_{60} 晶体中格点间存在两类较强作用,即 $(0,0,0)$ 与 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 之间和 $(0,0,0)$ 与 $(1,0,0)$ 之间的作用,前者强于后者,则 $\{111\}$ 晶面族生长最慢,最易显露, $\{100\}$, $\{110\}$ 晶面族次之。所以 C_{60} 分子晶体的结晶形态主要应由 $\{111\}$, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面族的生长速率决定。图 3 是 C_{60} 晶体生长时显露面示意图。

图 2 从 C_{60} -苯溶液中结晶出来的 C_{60} 晶体图 3 C_{60} 晶体生长时显露面示意图

3.2 C_{60} 晶体中局部相变的讨论

前已叙及 C_{60} 晶型存在非唯一性的现象。在我们的实验中则观察到另一现象—— $[111]$ 晶带轴的面心立方衍射花样和 $[001]$ 晶带轴的六方衍射花样均出现,甚至两种斑点互相嵌套,分别与图 1 中的 I, II, III 对应。对这个问题目前还难于下结论,不妨讨论一下局部发生 $f.c.c. \rightarrow h.c.p.$ 相变的可能性。

1991 年, Wentzcovitch 曾讨论过金属铝的 $f.c.c. \rightarrow h.c.p.$ 结构相变中子相与母相的关系,建立了实现相变过程的结构畸变模型^[7]。当有如下几种应变同时出现时, $f.c.c.$ 结构可以畸变为 $h.c.p.$ 。(1) 沿 $[100]_{fcc}$ 或 $[010]_{fcc}$ 方向上, A, B 层发生相对剪切;(2) 沿 $[100]_{fcc}$, $[010]_{fcc}$ 及 $[001]_{fcc}$ 方向上存在一宏观应变;(3) 在 $[001]_{fcc}$ 方向上存在一压应变。由此联想到 C_{60} 晶体中局部出现 $f.c.c. \rightarrow h.c.p.$ 相变可能是由于某些局部应力使层间

发生错排而引起的。而这些局部应力可能来自两方面：一方面是晶体生长中伴生的各种缺陷引起的局部应力。温树林已经指出： $\{111\}$ 孪晶面及沿 $[110]$ 方向观察到的层错面是 f.c.c. C_{60} 晶体显微结构的突出特点^[6]。我们的观察再次证实 $\{111\}$ 生长孪晶面的存在，它们与 $\{111\}$ 层错面相距不远，且层错几率较大，见图4。这样面心立方的 ABCABC... 排列将会局部错排衍生出 ABAB... 或 ACAC... 排列，出现 h.c.p. 结构。第 III 类衍射花样中，弱 (h.c.p.) 和强 (f.c.c.) 两种六方对称斑点嵌套，也间接说明了这种相变。另一方面则是电子束辐照提供额外能量产生的效应。Wang 等^[1]人就曾观察过 C_{60} 晶体在电子束辐照下衍射花样的变化，斑点由 I 类渐变到 III 类，直至损伤。最近 Dietz 等^[7]也报道了用原子力显微镜观察 C_{60}/C_{70} 晶体表面分子堆积情况的工作，同样发现立方和六方两种堆积方式共存的现象。他们推测 C_{60} 晶体不很稳定，能量较高的 h.c.p. 堆积会渐变为能量较低的 f.c.c. 排列。 C_{60} 分子晶体结构的这种可变性引起了人们的兴趣，研究工作正在继续进行。

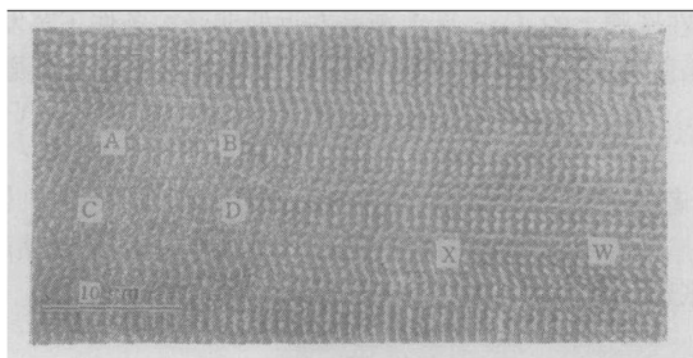


图4 C_{60} 晶体中的 $\{111\}$ 生长孪晶面 (XW) 和 $\{111\}$ 层错面 (AB, CD)

致谢 感谢中国科学院物理研究所解思深教授提供样品。

参 考 文 献

- [1] Krätschman, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. *et al.*, *Nature*, 1990, **347**: 354—358.
- [2] Fleming, R. M., Siegrist, T., Marsh, P. M., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1991, **208**: 691—694.
- [3] Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P., *Chem. Rev.*, 1991, **91**(6): 1213—1235.
- [4] Song, S. A., *5th Asia-Pacific Electron. Microscopy Conference*, Beijing, China, 1992, 482—483.
- [5] Wentzcovitch, R. M., Lam, P. K., *Phys. Rev.*, 1991, **B44**(17): 9155—9158.
- [6] 温树林、刘冉、D. Smith, *科学通报*, 1992, **37** (9): 850—852.
- [7] Dietz, P., Fostiropoulos, K., Krätschmer, W. *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 62—64.

1) Wang, S., Department of Geology and Chemistry, Arizona State University, USA. Private Conversation.