

C_{60} 固体结构的变温 X 射线衍射测量*

余朝文** 何丕模 徐亚伯 张宣嘉 程本培 陈 莉 李 勇

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

关键词 相变 C_{60} 变温 X 射线衍射 电阻测量

C_{60} 由于其奇特的结构和众多奇特的物理化学性质, 吸引了人们的极大注意. 在 C_{60} 固体的结构研究过程中, 发现了 250 K 处的一阶相变和 90 K 处的“玻璃态”转变, 并对这两个温度处的结构变化作了比较多的研究^[1~4]. 但对 C_{60} 固体在室温以上结构的研究却较少. 我们先前的 C_{60} 单晶的电阻测量^[5], 发现了 425 K 处的电阻反常, 这说明在室温以上, 随着温度的变化, C_{60} 固体的结构也许会有所变化, 对这些变化的了解, 有助于对 C_{60} 固体结构的进一步了解. 本文报道了 C_{60} 固体室温以上结构的变温 X 射线测量和 C_{60} 单晶的电阻测量, 实验观测到了 C_{60} 固体结构变化在 450 K 处的反常.

1 实验方法

变温 X 射线衍射测量所用的仪器是荷兰 Philips 公司生产的 APD1700 全自动粉末变温 X 射线衍射仪, 衍射的角度扫描、数据采集和分析由计算机完成, 温度调节是手控的. 为了减少样品中的杂质, 变温 X 射线衍射所用的 C_{60} 粉末是由 C_{60} 单晶研磨而成的. 在开始具体测量前, 对样品进行了退火处理, 消除了应力的影响. 在实验过程中, 样品室的真空维持在 0.01 Pa. 所用的 X 射线是 Cu $K\alpha_1$, 波长 0.154 060 nm, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA.

C_{60} 单晶的电阻测量采用的是二电极法. 二电极采用银浆和 C_{60} 单晶连接, 为了击穿电极和单晶间的 Schottky 势垒, 实验时所用电压为 75 V. 实验前测量了击穿 Schottky 势垒的电压值, 是 40 V. 整个实验过程中, C_{60} 单晶都处在真空中, 真空度为 0.1 Pa.

2 结果和讨论

在变温 X 射线衍射实验中, 首先判定了样品在室温下的结构是 fcc, 样品中加入 SiO_2 定标, 得到的晶格常数 $a = 1.4154$ nm, 没有观测到 (H00) 衍射峰, 其中 H 为偶数, 这同目前公认结果符合. 为了判定 425 K 前后是否发生了一阶相变, 测量了 C_{60} 固体从室温到 530 K 的变温 X 射线衍射谱. 之所以只测量到 530 K, 是因为 C_{60} 在真空条件下, 570 K 就可缓慢升华, 温度过高, C_{60} 发生蒸发, 影响测量结果, 实验得到的结果如图 1 所示.

从图 1 可见衍射谱中没有随温度升高而出现新的峰. 峰的信噪比也是好的. 为了慎重起

1994-04-08 收稿, 1994-11-15 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在地址: 中国科学院物理研究所, 北京 100080

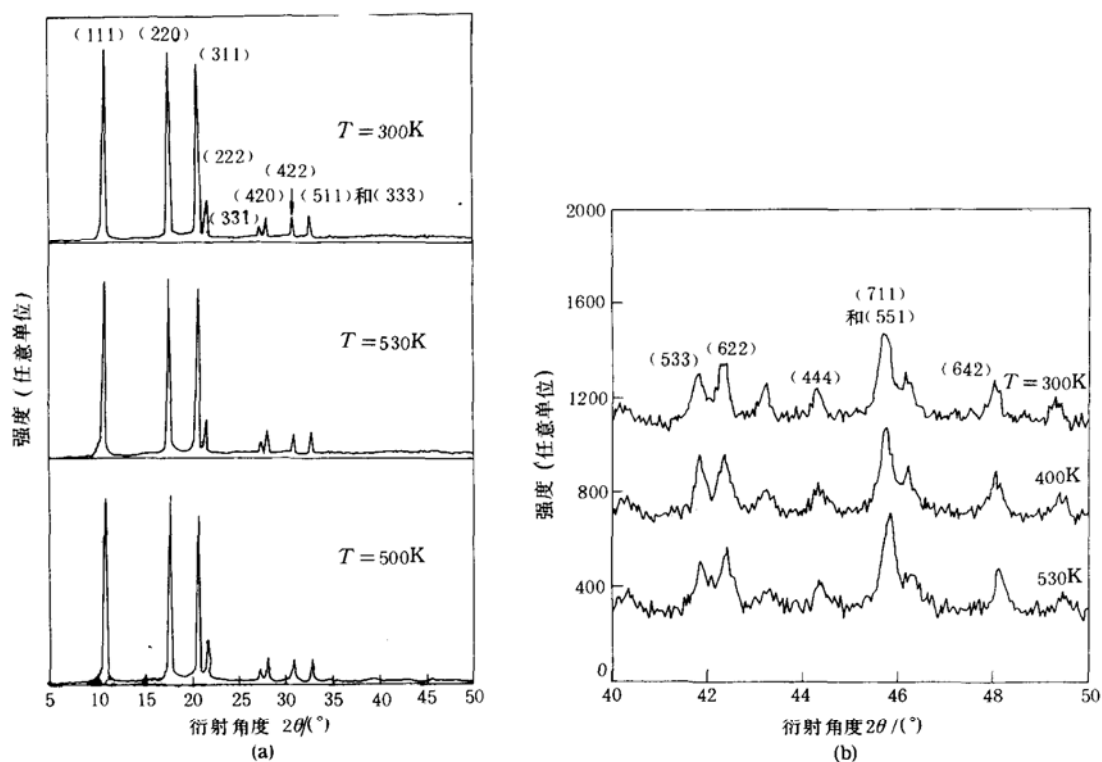


图 1

(a) 变温 X 射线衍射谱, (b) X 射线衍射谱的高指数峰

见,我们反复了几次,延长了采样时间,从而提高了分辨率,依旧没有观测随温度升高而出现新的峰,在室温到 530 K 温度间, C_{60} 固体的结构始终是 fcc, 从而认为在室温到 530 K 之间没有一阶相变. 那么是否存在二阶相变呢? 从变温 X 射线衍射结果可以得到峰强、晶格常数与温度的关系,从这些关系可以判定二阶相变的存在. 第一次测量只是试探性的,在 260 ~ 530 K 之间每隔 10 K 测量一个点,得到的峰强、晶格常数与温度的关系如图 2 所示.

测量峰强采用 (220) 峰,因 (220) 峰的峰强和峰形较好. 峰强随温度的升高基本保持不变,虽然有点起伏,但总体趋势是略有下降,符合 Debye-Waller 规律,晶格膨胀系数在 440 K 处出现突然增大,这次测量虽是试探性的,测量比较粗糙,但已显示出了晶格常数随温度变化的反常. 换了一个样品,初步测量得到了相似的结果. 为了减少测量的误差,再次测量时,每个温度点测量 3 次求平均,升温实验得到的结果如图 3 所示. 至于降温实验,结果和升温实验是相似的. 在这次仔细的测量中没有测量峰强与温度的关系,这是考虑到:前两次测量没有观测到峰强变化的异常,而且在这次测量时,换了一个分析程序,提高了晶格常数分析的精确性.

在图 3 中,从实验点的跳变很小可以推断实验的偶然误差是很小的. 若用有拐点的光滑曲线拟合实验点,则实验点离曲线的最大偏差只有 0.000 1 nm,均方根偏差只有 0.000 03 nm,晶格膨胀系数在 450 K 处发生突变;而若用直线拟合实验点,则实验点离直线的偏差就要大得多,且为系统的偏离,这显然不符合最佳拟合原则. 我们用了 3 个样品,做了 4 次独立的实验,每次都得到了相似的结果. 因此我们认为所观测到的晶格常数反常变化和膨胀系数在 450 K 的突变

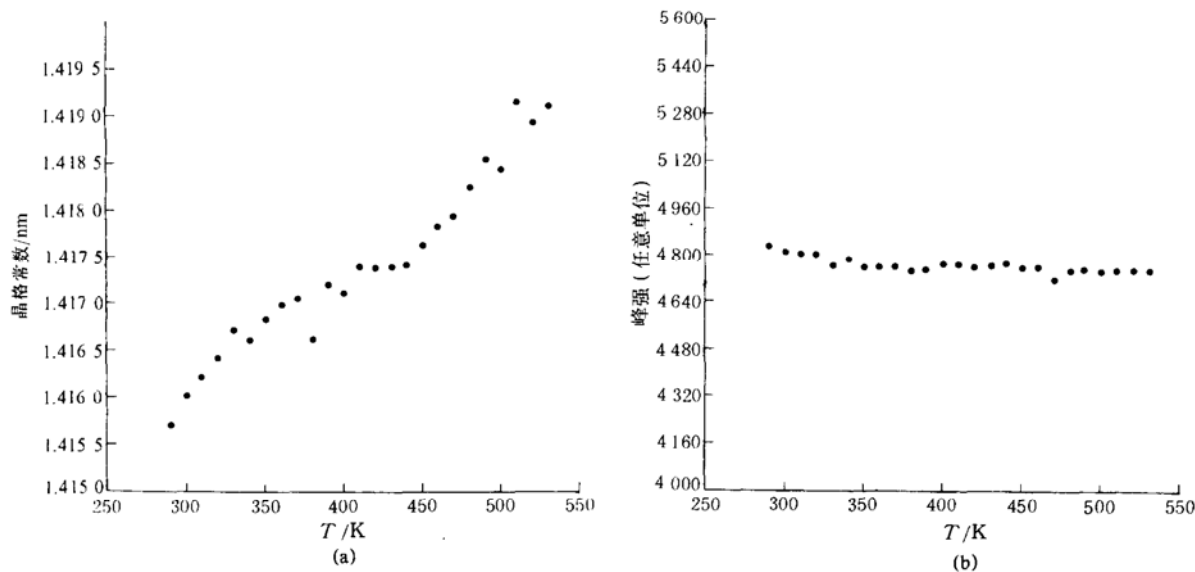


图 2

(a) 晶格常数随温度的变化, (b) 峰强随温度的变化

是可靠的, 而膨胀系数的突变是二级相变的特征.

为旁证 450 K 附近 C_{60} 单晶是否有相变可能, 我们测量了其电阻随温度的变化. 在以前的 C_{60} 单晶电阻测量中^[5], 虽然观测到了电阻变化的反常, 但由于仪器的原因, 只测量了 425 K 以下的情况. 这次得到电阻从室温到 480 K 范围内变化的全程如图 4 所示.

从室温到 400 K, 电阻随温度的升高而降低, 这可用 C_{60} 固体是半导体的性质来解释; 在 400 K 和 430 K 之间, 电阻随温度的上升而上升, 呈现反常变化 (对这一现象的讨论将在另文给出); 在 430 K 以后, 电阻又开始随温度的上升而下降, 即电阻变化又为正常, 450 K 是电阻变化的最陡的温度, 这同变温 X 射线衍射测量中膨胀系数的突变点正好一致. 因此我们认为 450 K 很可能是 C_{60} 晶体的一个二级相变点.

C_{60} 单晶的同步辐射 X 射线衍射实验^[6]、中子相干准弹性散射实验^[2] 和核磁共振测量^[3,4] 等表明: 在室温下, 固体中的 C_{60} 分子没有确定的取向, 而是在不断的转动之中, 而且其取向分布也不是各向同性的, 即转动是受势垒阻碍的. 本文的变温 X 射线衍射实验表明: 从室温到 530 K, C_{60} 固体的晶体结构一直是 fcc. 因此室温以上 C_{60} 固体结构的变化除了晶格常数的渐变以外只能是固体中 C_{60} 取向分布函数的变化, 即转动情况的变化.

根据相变理论^[7], 晶体结构连续变化而对称性发生突变时发生的是二阶相变. 一般来说, 相变前后的晶体对称性是相互联系的, 温度高时的晶体对称性包含温度低时的晶体对称性. 在分子取向存在无序的情况下, 对称性应指几率分布函数的对称性. 固体中 C_{60} 分子在低温时为有阻碍转动, 如果到高温时变为自由转动, (各种取向几率相等), 取向分布函数的对称性显然是提高了, 且包含低温时的取向分布函数的对称性, 这是一种二阶相变的图象. 在这样的变化中, C_{60} 固体的结构保持为 fcc 不变. 从 C_{60} 分子间的相互作用看, 当温度升高时, 一个 C_{60} 分子周围诸分子的振动和转动加剧, 该 C_{60} 分子势能对取向的依赖会减弱, 这促使分子取向分布趋于各向同性. 因此当温度升到某一较高值时, 分子转动变为自由转动不是没有可能.

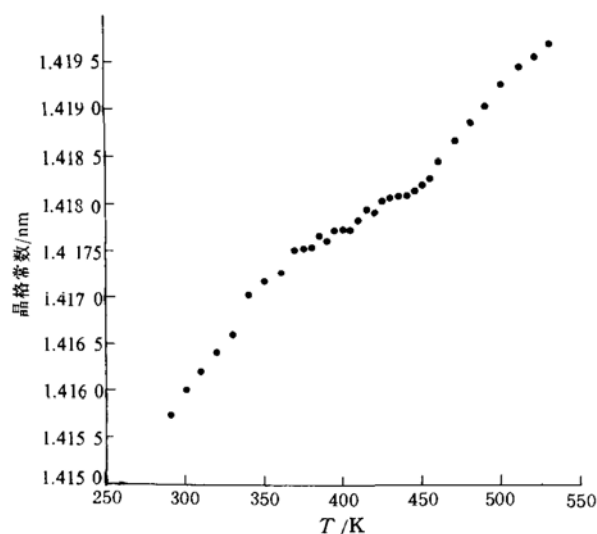
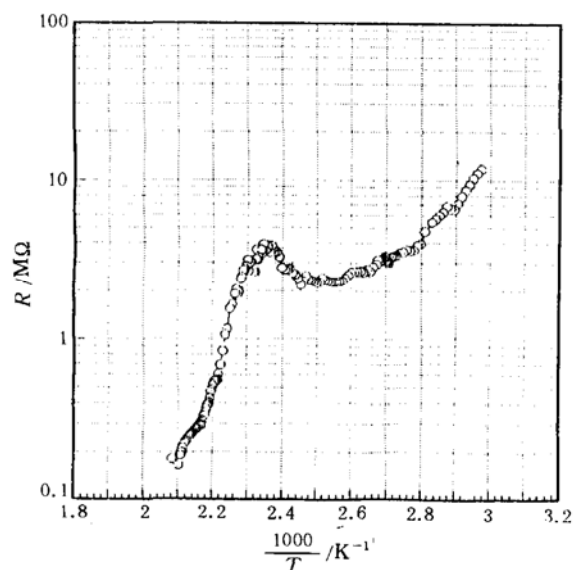


图3 晶格常数随温度的变化

图4 C₆₀单晶电阻随温度的变化

从中子相干准弹性散射^[2]和核磁共振^[3,4]求出的C₆₀分子的激活能(室温下)约为30~60 meV. 因此在室温下分子转动的平均幅度已相当大,一个C₆₀分子中平均的原子分布已近似可看成较均匀地分布在球壳上^[6]. 如果到450 K附近分子变为自由转动,原子只是完全均匀地分布在球壳上,无序度的增加不明显. 这可以解释X射线衍射峰强随温度升高只略呈下降的趋势.

为进一步确定是否存在相变,我们将对C₆₀单晶体在450 K附近的比热进行测量.

综上所述,我们用变温X射线衍射,观察到C₆₀单晶450 K附近的反常变化:晶体热膨胀系数有突变. 此外,直流电阻率也有相对应的反常. 我们认为该温度下C₆₀单晶体很可能经历了一次(二级)相变,其分子从有阻碍转动变为无阻碍的转动.

参 考 文 献

- 1 Heiney P A, Fischer J E, McGhie A R *et al.* Orientational Ordering Transition in solid C₆₀. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 2 911
- 2 Neumann D A, Copley J R D, Cappelletti R L *et al.* Coherent quasielastic neutron scattering study of the rotation dynamics of C₆₀ in the orientationally disordered phase. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 3 808
- 3 Johnson R D, Yannoni C S, Dorn H C *et al.* C₆₀ rotation in the solid state. Dynamics of faceted spherical top. *Science*, 1992, 255: 1 235
- 4 Tycko R, Dabbagh G, Fleming R M *et al.* Molecular dynamics and the phase transition in solid state C₆₀. *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 1 886
- 5 He Peimo, Xu Yabo, Zhang Xuanjia, Anomaly of high temperature conductivity on C₆₀ single crystal. *Solid State Commun*, 1994, 89: 373
- 6 Chow P C, Jing X, Peiter G *et al.* Synchrotron X-Ray study of orientational order in single crystal C₆₀ at room temperature. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 2 943
- 7 Landau L D, Lifshitz E M. *Statistical physics*. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1980, 446