

## О подвижности дислокаций в кристаллах фуллерита $C_{60}$

© Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, Ю.А. Осипьян\*, В.И. Орлов\*, А.Н. Изотов\*, Н.С. Сидоров\*

Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, 61103 Харьков, Украина

\* Институт физики твердого тела Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: fomenko@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 24 июля 2006 г.)

В кристаллах фуллерита  $C_{60}$  изучена зависимость пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки укола индентора от нагрузки на индентор, времени нагружения и температуры в интервале  $260 < T \leq 373$  К. Проведена оценка параметров подвижности дислокаций: показателя степени  $m$ , характеризующего зависимость скорости дислокаций от напряжения ( $m$  зависит от структурного совершенства кристалла и изменяется в пределах от 2.3 до 24.5), энергии активации движения дислокаций  $\Delta H_0 \simeq (0.4-0.5)$  eV и скорости лидирующих дислокаций в лучах розеток укола  $v_l \simeq 10^{-5}-10^{-4}$  cm/s. Показано, что данные микро- и макроскопических экспериментов согласуются между собой. Предполагается, что подвижность дислокаций лимитируется их взаимодействием с локальными барьерами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы научных исследований „Наноструктурные системы, материалы, нанотехнологии“ НАН Украины (проект 37/05-Н) и проекта РАН „Электрофизические и термодинамические свойства ударно-сжатых конденсированных сред“.

PACS: 61.72.Ff, 62.25.+g

Динамические свойства дислокаций определяют механическое поведение кристаллических твердых тел, их сопротивление пластическому деформированию. По этой причине изучение подвижности дислокаций занимает одно из центральных мест в физике пластичности кристаллов. В настоящее время существует несколько прямых и косвенных методов экспериментального измерения параметров движения индивидуальных дислокаций или дислокационных ансамблей в различных материалах в широком диапазоне внешних условий [1]. Прямое измерение скорости индивидуальных дислокаций является наиболее информативным, но, к сожалению, по разным причинам применимо лишь в редких случаях. Более доступным является метод изучения движения лидирующих дислокаций в лучах дислокационной розетки укола, которая образуется в окрестности отпечатка индентора и выявляется с помощью химического травления кристалла. Применение этого метода получило надежное обоснование в работе [2], в которой была проанализирована подвижность дислокаций в условиях локализованного нагружения при индентировании кристаллов.

Механические свойства нового молекулярного кристалла — фуллерита  $C_{60}$  — изучаются с тех пор, как были выращены первые кристаллы, сначала из раствора [3,4], а затем, более совершенные, из газовой фазы [5,6]. Получение крупных кристаллов позволило применять не только метод индентирования для определения микромеханических свойств, но и активное деформирование с постоянной скоростью нагружения на сжатие для измерения предела текучести и других параметров пластичности [7–10]. Сведения об экспериментах по изучению поведения дислокаций в кристаллах фуллерита  $C_{60}$  в литературе практически отсутствуют.

В [11] приведены данные о зависимостях длины дислокационных лучей розетки укола от нагрузки на индентор  $l(P)$  и отношения  $\frac{l}{d}(P)$ , где  $d$  — диагональ отпечатка индентора. Об исследовании подвижности дислокаций было заявлено в докладе на конференции ICIFMS-14 (Киото, Япония) в 2005 г. [12].

В настоящей работе сообщаются результаты изучения в кристаллах фуллерита  $C_{60}$  кинетики удлинения дислокационных лучей розетки укола  $l(t)$  и влияния на длину лучей нагрузки  $P$  на индентор и температуры  $T$  индентирования. Для анализа экспериментальных результатов использованы соотношения, описывающие зависимости  $l(P, t, T)$ , полученные в [2].

### 1. Методика экспериментов

В работе использованы монокристаллы  $C_{60}$  размером в несколько миллиметров, выращенные в ИФТТ РАН (Черноголовка) из газовой фазы из сырья чистотой 99.95%. Методика выращивания кристаллов описана в [9]. Изучены монокристаллы трех серий: 1) кристаллы SC-1 — достаточно крупные, размером примерно  $3 \times 4 \times 6$  mm, которые расщепляли на две части для получения свежих плоскостей спайности (111) [9,10]; 2) кристаллы SC-2 — пластинчатые толщиной до 1 mm и 3) кристаллы SC-3 разной формы и размеров. По величине микротвердости кристаллы первых двух серий почти не отличались ( $H_V \simeq 145$  МПа как на плоскости спайности кристаллов SC-1, так и на габитусной плоскости (111) кристаллов SC-2), но при одинаковой нагрузке на индентор длины дислокационных лучей розетки укола на габитусной плоскости (111) пластинчатых образцов были почти в 2 раза больше,

чем на плоскости спайности объемных образцов. Соответственно отличались и отношения  $\frac{2l}{d}$ , характеризующие подвижность дислокаций в кристаллах [2,11]. Они имели следующие значения:  $\frac{2l}{d} \simeq 4.5$  в кристалле SC-1,  $\frac{2l}{d} \simeq 8.5$  в кристалле SC-2. Кристаллы SC-3 в измерениях на габитусной плоскости (111) имели твердость  $H_V \simeq 126$  МПа, а отношение  $\frac{2l}{d} \simeq 12.5$ . Указанные различия, по-видимому, обусловлены особенностями режима выращивания и процесса роста кристаллов, что приводит к формированию разной дефектной структуры.

Эксперимент на каждом образце занимал не больше 6–8 часов, чтобы избежать заметного влияния окружающей среды и освещения на свойства приповерхностного слоя кристалла [11,13,14]. Индентирование образцов SC-1 и SC-2 при комнатной температуре проводили на приборе ПМТ-3, а при температурах ниже комнатной на твердомере со свободно подвешенным индентором [15] в камере, охлаждаемой газообразным азотом, испаряемым из сосуда Дьюара и поступающим в камеру через устройство для переливания жидкого газа. Температурная зависимость пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки укола на габитусной плоскости (111) была изучена в кристаллах SC-3 в интервале повышенных температур от комнатной до 373 К с помощью приставки к оптическому микроскопу Neophot-2 и в пластинчатых кристаллах типа SC-2 при температурах ниже комнатной. Для низкотемпературных измерений был выбран интервал между комнатной температурой 290 К и температурой ориентационного фазового перехода ГЦК → ПК  $T_c = 260$  К.

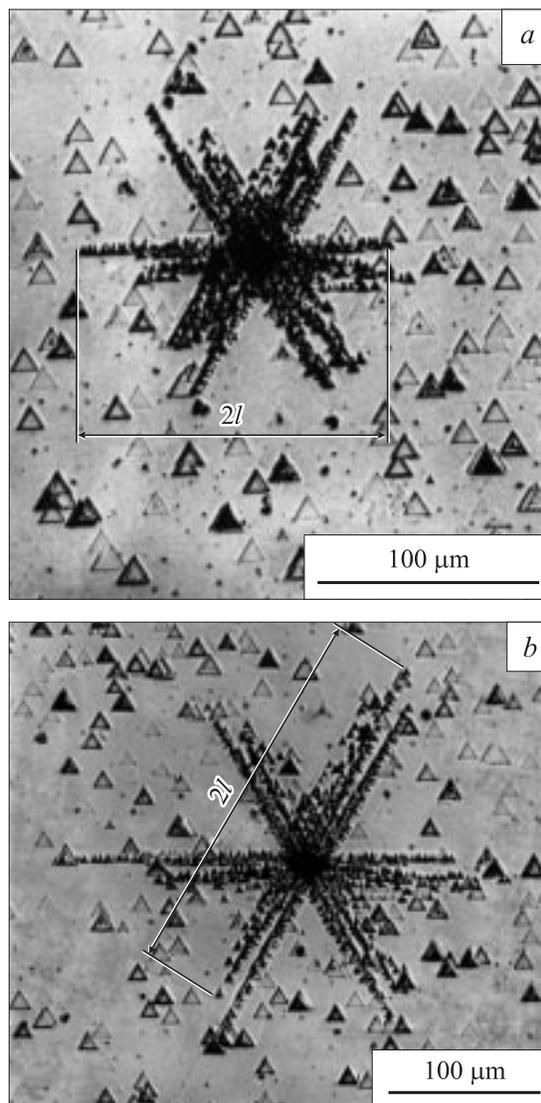
Дислокации, формирующие лучи розетки укола, выявляли травлением кристалла в толуоле по методике, разработанной в [14]. Типичный вид розеток укола в кристаллах C<sub>60</sub> на фоне исходной дефектной структуры показан на рис. 1. На графиках приведены средние значения длин дислокационных лучей по результатам измерений не менее чем 12 дислокационных лучей. Стандартная ошибка выборки не превышала 2–3%.

## 2. Результаты экспериментов и обсуждение

Рассмотрение [2] движения лидирующей дислокации луча розетки длиной  $l$  в поле напряжений, создаваемых локальной силой  $P$  и линейным скоплением дислокаций в луче, привело к выражению

$$l = CP^{m/(2m+1)} t^{1/(2m+1)} \exp\left[-\frac{\Delta H_0}{kT(2m+1)}\right], \quad (1)$$

где  $C$  — постоянная, зависящая от параметров материала;  $t$  — время нагружения;  $\Delta H_0$  — энергия активации движения дислокаций. При этом предполагалось, что зависимость скорости дислокаций от эффективного



**Рис. 1.** Дислокационные розетки укола на габитусной плоскости (111) кристалла C<sub>60</sub> при температурах 295 (а) и 373 К (б). Нагрузка на индентор  $P = 0.03$  Н, время нагружения  $t = 15$  с, кристалл SC-3.

напряжения  $\tau^*$  описывается степенной функцией

$$v = B \left(\frac{\tau^*}{\tau_0^*}\right)^m \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right), \quad (2)$$

где коэффициент  $B$ , показатель степени  $m$ , характеризующий подвижность дислокаций, и напряжение  $\tau_0^*$  — параметры материала. Эмпирическая зависимость (2) использовалась для представления экспериментальных данных по подвижности дислокаций в различных кристаллах и удобна для качественного анализа результатов измерений или модельных расчетов.

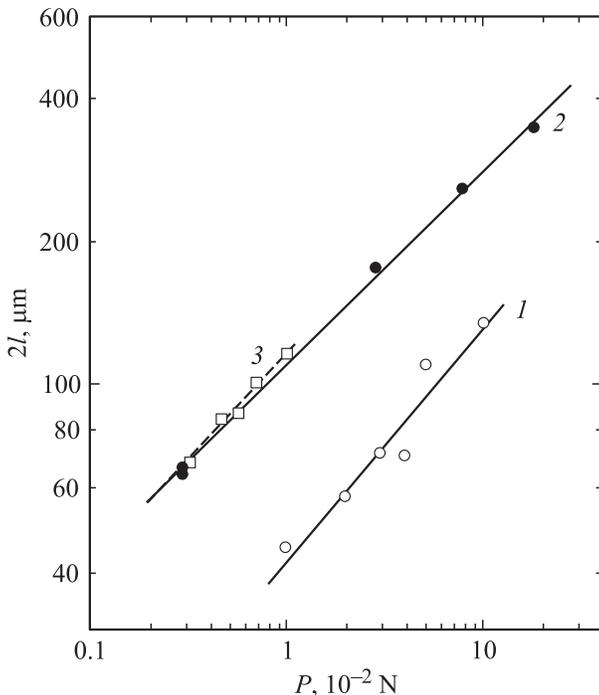
Эксперименты показывают, что для полупроводниковых кристаллов Si и Ge, где подвижность дислокаций контролируется потенциальным рельефом Пайерлса, показатель степени  $m = 1$ , а для щелочно-галогидных

кристаллов типа NaCl, где основными препятствиями для движения дислокаций являются локальные барьеры,  $m = 20-30$  [1]. Из (1) видно, что в последнем случае зависимости длин лучей розеток укола от времени нагружения и температуры индентирования должны быть очень слабыми, но, как показали эксперименты на кристаллах фуллерита  $C_{60}$ , они вполне измеримы. Поскольку  $m \geq 1$ , показатель степени  $n = m/(2m + 1)$  в зависимости  $l(P)$  удовлетворяет неравенству  $\frac{1}{3} \leq n \leq \frac{1}{2}$ .

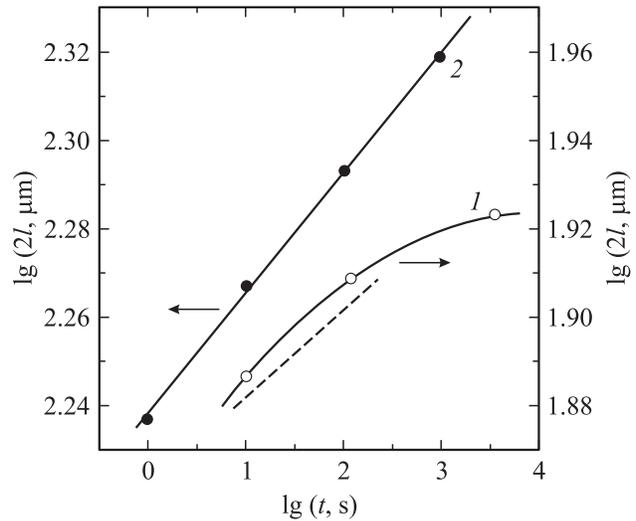
На рис. 2 показана зависимость средней длины луча розетки укола от нагрузки на индентор при постоянном времени нагружения при комнатной температуре (кристаллы SC-1 и SC-3). Линейная зависимость в логарифмических координатах отвечает соотношению

$$l \sim P^n, \quad (3)$$

где для кристаллов SC-1  $n \approx 0.49$  (зависимость 1 на рис. 2) откуда получаем  $m \approx 24.5$ , а для кристаллов SC-3  $n \approx 0.41$  (зависимость 2 на рис. 2) соответственно  $m \approx 2.3$ . Согласно данным, приведенным в работе [11], при индентировании габитусной плоскости (111) довольно чистых кристаллов  $C_{60}$  (выращены из сырья чистотой 99.9%, микротвердость  $H_V = 165$  МПа, характеризуются отношением  $\frac{2l}{d} \approx 12.5$ ) в области малых нагрузок (3.2–10 мН) получается величина  $n \approx 0.46$ , что отвечает значению  $m \approx 5.8$  (соответствующий график показан на рис. 2, зависимость 3).



**Рис. 2.** Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от нагрузки на индентор; 1 — кристалл SC-1, время нагружения  $t = 10$  s, температура  $T = 295$  K, плоскость спайности (111); 2 — кристалл SC-3, время нагружения  $t = 15$  s, температура  $T = 298$  K, плоскость габитуса (111); 3 — данные [11].



**Рис. 3.** Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от времени нагружения. Нагрузка на индентор  $P = 0.05$  N, температура  $T = 295$  K; 1 — кристалл SC-1, плоскость спайности (111); 2 — кристалл SC-2, габитусная плоскость (111). Наклон штриховой прямой отвечает показателю степени  $m \approx 24.5$ .

Кинетика движения лидирующих дислокаций в лучах розетки укола в кристаллах  $C_{60}$  также соответствует выражению (1). На рис. 3 показаны зависимости длины дислокационных лучей от времени нагружения при комнатной температуре при нагрузке на индентор  $P = 0.05$  N для кристаллов SC-1 и SC-2. Видно, что для кристалла SC-1 первые две точки графика дают наклон, согласующийся с показателем степени  $m \approx 24.5$ . При увеличении времени нагружения наблюдается ослабление зависимости  $l(t)$  в соответствии с выводами теории [2]. Для пластинчатого кристалла SC-2 наблюдается линейная зависимость в координатах  $\lg(2l) - \lg t$  в интервале времен от 1 до  $10^3$  s с наклоном, отвечающим меньшему значению  $m \approx 18$ .

В [9,10] приведено значение активационного объема  $V = 6 \cdot 10^{-20}$  cm<sup>3</sup> =  $60 b^3$  (вектор Бюргера дислокации  $b = 10.02$  Å), полученное из релаксационной кривой вблизи предела текучести в эксперименте на сжатие с постоянной скоростью при комнатной температуре крупного кристалла  $C_{60}$  типа SC-1. В рамках термоактивационной модели движения дислокаций по определению активационный объем  $V = -\frac{\partial \Delta H}{\partial \tau^*} \Big|_T = kT \frac{\partial \ln v}{\partial \tau^*} \Big|_T$ , где энергия активации  $\Delta H$  есть функция эффективного напряжения. Используя параметры эмпирического уравнения (2), активационный объем можно записать следующим образом:

$$V = \frac{mkT}{\tau^*}. \quad (4)$$

Воспользуемся этим соотношением для вычисления эффективного напряжения  $\tau^*$ , при котором был определен активационный объем в эксперименте по актив-

ной деформации кристалла. Предел текучести испытанного кристалла имел величину  $\tau_y = 2.65$  МПа. Приведенные выше значения активационного объема  $V$  и показателя степени  $m$  дают разумную величину эффективного напряжения  $\tau^* = 1.65$  МПа. Это означает, что величина внутренних дальнедействующих напряжений, которые можно рассматривать как характеристику структурного совершенства кристалла, составляет  $\tau_i = \tau_y - \tau^* = 1$  МПа. Отметим, что кристаллы C<sub>60</sub>, испытанные в [8], были, очевидно, более совершенными, так как имели предел текучести  $\tau_y = 0.7$  МПа, что меньше, чем внутренние напряжения  $\tau_i$  в наших кристаллах.

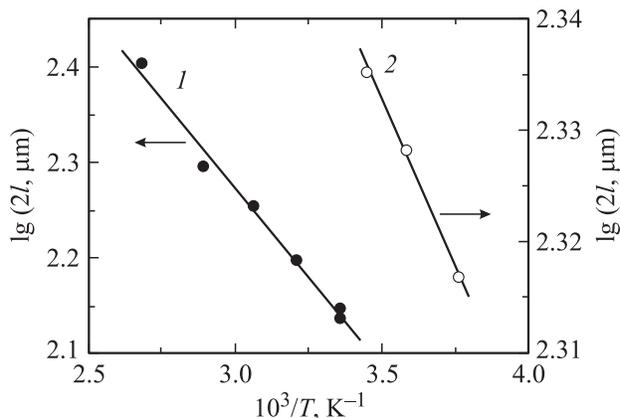
Результаты измерений температурной зависимости пробега лидирующих дислокаций от температуры показаны на рис. 4. Видно, что для кристалла SC-2 (кривая 1 на рис. 4) зависимость  $\lg(2l)$  от обратной температуры слабая, но в соответствии с формулой (1) между пробегами  $l$  и  $1/T$  достаточно хорошо выполняется экспоненциальная зависимость. Вычисленная величина энергии активации с учетом показателя степени  $m = 18$  равна  $\Delta H_0 \simeq 0.43$  эВ. На других образцах эта величина была не выше 0.5 эВ. Для образцов SC-3 (кривая 2 на рис. 4) температурная зависимость пробегов лидирующих дислокаций более сильная, но вычисленная энергия активации с учетом значения  $m = 2.3$  практически такая же  $\Delta H_0 \simeq 0.4$  эВ. Различие длин лучей розетки укола при комнатной и повышенной температурах в этом кристалле хорошо видно на рис. 1.

Полученные данные позволяют оценить скорость лидирующей дислокации  $v_l$  в луче розетки для пластинчатых кристаллов фуллерита C<sub>60</sub>. Из (1) следует [2]

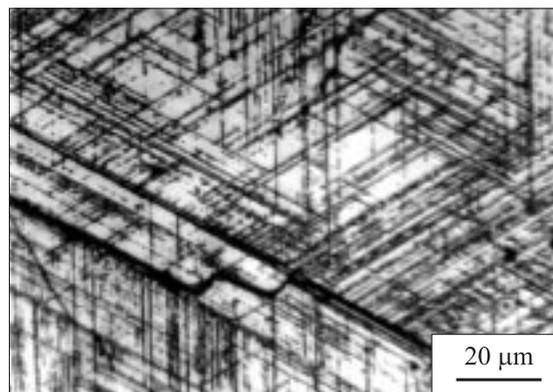
$$v_l = \frac{dl}{dt} = \frac{l_0}{2m+1} \cdot \frac{1}{t} \exp\left[-\frac{\Delta H_0}{kT(2m+1)}\right], \quad (5)$$

где через  $l_0$  обозначен предэкспоненциальный множитель в (1). Из рис. 4 для кристаллов SC-2 получаем  $l_0 = 1.75 \cdot 10^{-2}$  см. Тогда при комнатной температуре, времени нагружения 10 с,  $m = 18$  и энергии активации  $\Delta H_0 = 0.43$  эВ имеем значение скорости  $v_l \simeq 3 \cdot 10^{-5}$  см/с. В случае кристаллов SC-3 получаем  $l_0 \simeq 0.13$  см, что для значений времени нагружения 15 с,  $m = 2.3$  и энергии активации  $\Delta H_0 = 0.4$  эВ дает  $v_l \simeq 10^{-4}$  см/с. Эти значения скорости находятся в области термоактивированного движения дислокаций и согласуются с более подробными исследованиями кинетики развития дислокационных лучей розетки в кристалле LiF [16]. Измерения на кристаллах LiF показали, что скорость  $v_l$  уменьшается с увеличением времени нагружения в соответствии с (5) [2,16].

Из полученных данных можно сделать вывод, что подвижность дислокаций в изученных кристаллах фуллерита C<sub>60</sub> контролируется взаимодействием с локальными барьерами, по-видимому, обусловленными примесями и дислокациями роста. Этот вывод следует из таких фактов: 1) показатель степени  $m$ , характеризующий чувствительность скорости дислокаций к изменению



**Рис. 4.** Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от температуры: 1 — кристалл SC-2, нагрузка на индентор  $P = 0.05$  Н, время нагружения  $t = 10$  с, габитусная плоскость (111); 2 — кристалл SC-3, нагрузка на индентор  $P = 0.03$  Н, время нагружения  $t = 15$  с, габитусная плоскость (111).



**Рис. 5.** Трещины и линии скольжения, возникшие в результате фазового перехода ГЦК  $\leftrightarrow$  ПК при охлаждении ниже температуры  $T_c = 260$  К; кристалл SC-2, габитусная плоскость (111).

напряжения, больше или значительно больше единицы; 2) практически отсутствует зависимость отношения  $\frac{l}{d}$  от нагрузки на индентор (это установлено и в работе [11]), что, согласно [2], отвечает случаю больших значений показателя степени  $m$ ; в кристаллах SC-3 зависимость  $\frac{l}{d}(P)$  хотя и обнаруживается, но она очень слабая; 3) размеры дислокационных розеток укола при одинаковых нагрузках на индентор и временах нагружения и кинетика их развития очень чувствительны к качеству кристалла. Эти особенности характерны для кристаллов типа NaCl, где многими экспериментами установлен примесный механизм торможения дислокаций в области умеренно низких температур [1].

Как видно из рис. 1, дефектная структура исходного кристалла не содержит линий скольжения и трещин. После фазового перехода ГЦК  $\leftrightarrow$  ПК поверхность кристалла покрывается сеткой трещин и линий скольжения по

трем системам типа  $\langle 111 \rangle$  (рис. 5). Это обстоятельство не позволило провести измерения подвижности дислокаций в ПК фазе. Образование трещин в кристаллах  $C_{60}$  при ориентационном фазовом переходе наблюдалось ранее в [17], а линий скольжения по плоскостям  $(111)$  — в [18].

### 3. Заключение

Таким образом, изучены зависимости пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки угла индентора в кристаллах  $C_{60}$  от нагрузки на индентор  $l(P)$ , времени нагружения  $l(t)$  и температуры индентирования  $l(T)$ . Результаты измерений соответствуют формуле (1) [2], что позволило оценить основные характеристики подвижности дислокаций: показатель степени ( $m \simeq 24.5$  для объемных кристаллов SC-1,  $m \simeq 18$  для пластинчатых кристаллов SC-2 и  $m \simeq 2.3$  для кристаллов SC-3) в зависимости скорости дислокаций от напряжения  $v(\tau)$ , величину энергии активации движения дислокаций  $\Delta H_0 \simeq (0.4-0.5)$  eV, скорость лидирующей дислокации  $v_l \simeq 10^{-5}-10^{-4}$  cm/s. Данные микро- и макромеханических измерений согласуются между собой. Можно сделать вывод о том, что фактором, определяющим подвижность дислокаций в изученных кристаллах  $C_{60}$ , является не торможение в рельефе Пайерлса, а взаимодействие дислокаций с локальными барьерами.

Авторы выражают благодарность В.Д. Назику и Ю.В. Мильману за конструктивные замечания и полезные советы.

### Список литературы

- [1] E. Nadgorny. Dislocation Dynamics and Mechanical Properties of Crystals. Progr. in Mater. Sci. / Eds J.W. Christian, P. Haasen, T.B. Massalski. Pergamon Press (1988). Vol. 31.
- [2] I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov, S.I. Chugunova. Phys. Stat. Sol. (a) **54**, 195 (1979).
- [3] Yu.A. Ossipyanyan, V.S. Bobrov, Y.S. Grushko, R.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, V.S. Shekhtman. Appl. Phys. A **56**, 413 (1993).
- [4] V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, L.S. Fomenko, M.A. Lebyodkin, S.V. Lubenets, V.I. Orlov. Solid State Phenom. **35-36**, 519 (1994).
- [5] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. Phys. Rev. B **49**, 14945 (1994).
- [6] Л.С. Фоменко, В.Д. Назик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменский, Р.С. Руофф. ФНТ **21**, 4665 (1995).
- [7] M. Tachibana, K. Nishimura, T. Komatsu, T. Sunakava, K. Kojima. Fullerenes and Photonics I. San Diego (1977). Proc. SPIE. **3142**, 229 (1997).
- [8] T. Komatsu, M. Tachibana, K. Kojima. Phil. Mag. A **81**, 659 (2001).
- [9] С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.Н. Изотов, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян, Н.С. Сидоров. ФТТ **47**, 865 (2005).

- [10] L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, A.N. Izotov, R.K. Nikolaev, N.S. Sidorov. Mat. Sci. Eng. A **400-401**, 320 (2005).
- [11] I. Manika, K. Maniks. Fullerenes Sci. Techn. **5** (1), 149 (1997).
- [12] T. Kuki, N. Aota, M. Tachibana, K. Kojima. ICIFMS-14. Program & Abstracts. Kyoto, Japan (2005). P. 105.
- [13] V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, I.N. Kremenskaya, M.A. Lebyodkin, V.I. Nikitenko, M.A. Nudelman, V.I. Orlov, Yu.A. Ossipyanyan, L.S. Fomenko, S.V. Lubenets. Mol. Mat. **4**, 159 (1994).
- [14] В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян. Письма в ЖЭТФ **59**, 667 (1994).
- [15] Б.Я. Фарбер, Н.С. Сидоров, В.И. Кулаков, Ю.А. Иунин, А.Н. Изотов, Г.А. Емельченко, В.С. Бобров, Л.С. Фоменко, В.Д. Назик, С.В. Лубенец. СФХТ **4**, 2394 (1991).
- [16] Л.М. Соيفер, М.Г. Буравлева, З.А. Щеголева. УФЖ **16**, 1107 (1971).
- [17] А.И. Изотов, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров. ЖЭТФ **114**, 2211 (1998).
- [18] M. Tachibana, H. Sakuma, M. Michiyama, K. Kojima. Appl. Phys. Lett. **67**, 2618 (1995).