

Спайность кристаллов фуллерита C_{60}

© С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.Н. Изотов*, Р.К. Николаев*, Ю.А. Осипьян*, Н.С. Сидоров*

Физико-технический институт низких температур Национальной академии наук Украины,
61103 Харьков, Украина

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

E-mail: lubenets@it.kharkov.ua

Обнаружено, что кристаллы фуллерита C_{60} в определенных условиях могут быть расколоты по плоскостям спайности, которыми являются плотноупакованные плоскости типа {111}. Достаточная спайность наблюдалась в жестких кристаллах, выращенных из газовой фазы. В экспериментах по активной деформации на сжатие эти кристаллы показали высокий предел текучести $\tau_y = 2.65$ МПа, „параболическую“ кривую деформации и хрупкое разрушение после достижения сдвиговой деформации около 8%. На разрушенных фрагментах хорошо видны участки поверхности, параллельные плоскости (111). Приведены типичные микроструктуры, наблюдаемые на плоскости спайности: кристаллографические ступени скола, фигура вдавливания и дислокационная розетка укола. Малая величина активационного объема $V \simeq 60b^3$ (b — вектор Бюргера дислокации) и его независимость от деформации могут указывать на пайерлсовский характер деформации фуллерита либо на торможение дислокаций в сетке локальных дефектов высокой плотности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда УНТЦ (проект № 2669).

Физические свойства кристаллов фуллерита C_{60} зависят от способа выращивания и чистоты исходного сырья, чувствительны к наличию в кристалле примесей и протяженных структурных дефектов, могут изменяться в результате воздействия окружающей среды и освещения. Кристаллы, выращенные из раствора, содержат следы растворителя, молекулы C_{70} , большое число дефектов упаковки. В исходном состоянии после выращивания микротвердость таких кристаллов была низкой ($H_V \lesssim 20$ МПа), а после длительной выдержки на воздухе при комнатной температуре повышалась почти в 10 раз [1,2].

Кристаллы, выращенные из газовой фазы, имеют ГЦК-структуру и, как правило, отличаются высокой чистотой и совершенством. На таких кристаллах при измерениях на плоскости (111) при комнатной температуре обычно регистрируют хорошо воспроизводимое значение твердости по Виккерсу $H_V \simeq 150\text{--}200$ МПа [3–5]. Возможность получения довольно крупных кристаллов C_{60} способствовала началу исследований механических свойств методами стандартных испытаний на сжатие [1,6–8]. В работах [7,8] показано, что при $T = 295$ К кривая деформации монокристалла C_{60} характеризуется стадийностью, типичной для ГЦК-металлов, а предел текучести (критическое сдвиговое напряжение τ_y в системе скольжения [110](111)) составляет примерно 0.7 МПа. Кристалл деформировался без разрушения почти до 30% сдвиговой деформации [8].

Значительное влияние на механические свойства фуллерита C_{60} оказывает окружающая среда [1,2,9–11]. При выдержке в атмосфере аргона или кислорода происходит сильное упрочнение кристалла [10] в результате внедрения газовых примесей в октаэдрические пустоты ГЦК-решетки.

Освещение кристалла C_{60} приводит к повышению твердости [10,11] и образованию трещин на поверхно-

сти [12–14]. Эффект упрочнения зависит от длины волны падающего света, его интенсивности и длительности освещения [10,15,16]. Природа фоточувствительности фуллерита обусловлена образованием в приповерхностном слое ковалентно-связанных димеров или цепочек в молекулярной решетке кристалла [17]. Длительное хранение фуллерита на воздухе в условиях естественного освещения вследствие полимеризации и окисления приводит к заметной поверхностной деградации даже при комнатной температуре [18].

Таким образом, на механические свойства фуллерита C_{60} влияет множество факторов, в результате чего кристалл чаще всего упрочняется. Существующие модификации методов выращивания из газовой фазы и особенности процесса роста [12,13,19–21] позволяют получить кристаллы, которые, по-видимому, уже в исходном состоянии могут заметно различаться по степени структурного совершенства, а следовательно, и по прочностным характеристикам.

При изучении механизмов пластичности и прочности кристаллов недостаточно измерений микротвердости, так как эта характеристика слабо чувствительна к дефектной структуре кристалла в целом. Более информативным является метод регистрации деформационных кривых в экспериментах на сжатие или растяжение образцов с вариациями скорости деформации и температуры. В [7,8] такие кривые были получены при комнатной температуре на мягком монокристалле фуллерита C_{60} . В данной работе предпринято сравнительное исследование пластических и прочностных свойств жесткого кристалла C_{60} при $T = 293$ К с помощью методов микро- и микромеханических испытаний: определены предел текучести τ_y , предел прочности τ_f , активационный объем V и микротвердость H_V . Обнаружена спайность кристалла и установлена плоскость спайности.

1. Методика эксперимента

Кристаллы C_{60} выращивались из газовой фазы. Исходный порошок фуллерита C_{60} чистотой 99.95% помещался в кварцевую ампулу и подвергался двухстадийной очистке в динамическом вакууме $\sim 10^{-3}$ Торр. На первой стадии при температурах 300–400°C в течение 2–3 h происходила очистка от следов органических растворителей. На второй стадии при температурах 600–650°C порошок испарялся и конденсировался на холодной части ампулы. При этом происходила очистка от других примесей, в частности от кислорода.

После описанной процедуры навеска порошка массой 1–2 g помещалась в кварцевую ампулу диаметром 9–10 mm, которая откачивалась до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Торр и запаивалась. Ампула помещалась в горизонтальную печь сопротивления, нагретую до температуры 650°C. В печи создавался температурный градиент 2–3°C на длине 100–120 mm (длина ампулы). Продолжительность процесса роста монокристаллов составляла 5–7 суток. После охлаждения до комнатной температуры кристаллы извлекались из ампулы, визуально сортировались по качеству и размерам, помещались в новые стеклянные ампулы, которые вакуумировались и в которых кристаллы хранились защищенными от света до проведения экспериментов.

Для экспериментов на сжатие отбирались монокристаллы длиной до 6 mm. Ось кристаллов была параллельна направлению $\langle 110 \rangle$, боковые грани образованы плоскостями $\{100\}$ и $\{111\}$. Торцы образцов шлифовались с помощью тонкой наждачной бумаги с незначительным нажимом, боковые грани не обрабатывались. Для защиты от возможного разрушения при деформировании торцы предохранялись наклеенными на них (БФ-2) тонкими стальными пластинками. Подготовленный образец фиксировался клеем на нижней опоре деформационной машины.

Сжатие образцов осуществлялось со скоростью порядка 10^{-5} s^{-1} на машине МРК-1, разработанной и изготовленной в ФТИНТ НАН Украины [22]. Коэффициент Шмида для четырех систем скольжения $\langle 110 \rangle \{111\}$ равен 0.408. После начала пластического течения до появления первых трещин были записаны кривые релаксации напряжений для определения величины активационного объема.

Для измерений твердости использовался микротвердомер ПМТ-3, а для изучения структуры поверхности — оптический микроскоп МИМ-7.

Все операции, за исключением оптических исследований, проводились в условиях естественного освещения.

2. Результаты и обсуждение

При измерениях на габитусной плоскости (111) одного из выбранных для исследований кристаллов в исходном состоянии при нагрузке 0.05 N были получены

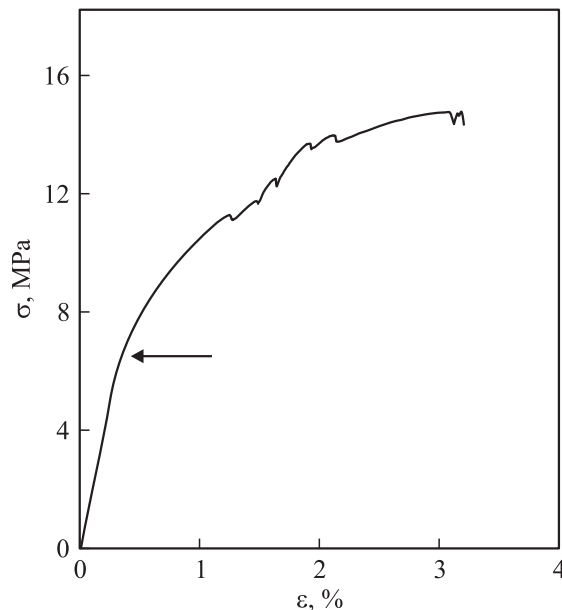


Рис. 1. Кривая деформации кристалла фуллерита C_{60} при комнатной температуре. Скорость деформации $\dot{\epsilon} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, высота образца 3.98 mm, площадь поперечного сечения 5.73 mm^2 .

значения микротвердости, типичные для кристаллов C_{60} , выращенных из газовой фазы, но изменяющиеся в зависимости от места интентирования в довольно широких пределах (от 150 до 250 МПа).

Диаграмма деформации показана на рис. 1 в координатах нормальное напряжение σ — деформации сжатия ϵ . Сравнивая эту диаграмму с полученной в работе [8], отметим следующие отличия в поведении испытанных образцов. Мы не обнаружили стадийности деформации, кривая σ — ϵ имеет практически „параболическую“ форму, характерную для множественного скольжения. Действительно, оптические исследования показали, что в образце активное скольжение проходило по двум системам. Возможно, этим объясняются появление трещин после небольшой пластической деформации и малый запас пластичности до разрушения образца. Края полос скольжения очень четко очерчены, ветвление полос скольжения отсутствует. Такая картина типична для хрупких кристаллов и в том случае, если затруднено поперечное скольжение дислокаций. Электронно-микроскопические наблюдения [23], теоретический анализ [24] и компьютерное моделирование [25] показывают, что в фуллерите C_{60} дислокации сильно расщеплены, что затрудняет их выход в поперечные плоскости скольжения.

В [8] выявлены стадия легкого скольжения, вторая стадия упрочнения и пластическое течение до 30% сдвиговой деформации без разрушения при одной активной системе скольжения. В нашем случае разрушение образца произошло при напряжении $\tau_f = 6.4 \text{ МПа}$ ($\tau_f/G = 1.2 \cdot 10^{-3}$, где $G = 5.28 \text{ GPa}$ — модуль сдвига

фуллерита C_{60} [26]) и сдвиговой деформации около 8%. Предел текучести τ_y , определенный по диаграмме деформации как напряжение, отвечающее началу отклонения кривой от упругого поведения (на рис. 1 отмечено стрелкой), составил 2.65 МПа ($\tau_y/G = 5 \cdot 10^{-4}$), что почти в 4 раза больше, чем в работе [8]. Для второго испытанного образца примерно тех же размеров получена немного меньшая величина предела текучести, но он разрушился почти сразу же за упругим участком деформации. Активационный объем, определенный для первого образца, $V \simeq 60b^3$ ($b = 10.02 \text{ \AA}$ — вектор Бюргера дислокации) в узком интервале деформации до 2% не зависел от ее величины.

Таким образом, испытанные образцы фуллерита C_{60} при активной деформации вели себя так же, как жесткие и хрупкие кристаллы. Разрушение происходило постепенно по мере увеличения напряжения. На завершающей стадии образец расщеплялся вдоль оси сжатия по поверхности, почти параллельной габитусной плоскости {111}, и разделялся на фрагменты разной величины, для которых возможно оптическое исследование.

Причины повышенной жесткости и хрупкости наших кристаллов неясны. Возможно, это связано с особенностями способа выращивания. Обратим внимание на следующий факт. На одном из плоских образцов, выращенных по описанной выше методике, с толщиной примерно 1 мм и площадью около 6 мм² было обнаружено значительное различие величин твердости при измерении на противоположных габитусных поверхностях кристалла (111): 135 и 264 Па [25]. Как указывалось выше, примерно в таком же интервале изменялись значения твердости даже в пределах одной грани испытанного на сжатие кристалла. Такое различие свидетельствует о сильной структурной неоднородности кристаллов, формирующейся в процессе роста. С этой неоднородностью могут быть связаны значительные внутренние напряжения, ответственные за высокий предел текучести.

Определенное влияние на повышение жесткости образцов, конечно, должны были оказать освещение и взаимодействие с окружающей атмосферой в процессе подготовки. Однако при этом упрочнение может произойти в тонком приповерхностном слое, что лишь в малой степени скажется на пластических свойствах образца в целом [27,28]. Освещение, как и механическая обработка торцов, скорее всего, могло привести к образованию приповерхностных микротрещин и соответственно к преждевременному разрушению образца. В конечном счете все эти факторы, по-видимому, и определяют поведение образца при деформации.

Оптическое исследование фрагментов испытанных образцов показало, что разрушение часто происходит по кристаллографическим плоскостям. Это было несколько неожиданно, поскольку попытки расщепить образец с помощью лезвия или скальпеля оказывались безуспешными, что отмечено также в работах [8,21]. Хотя, учитывая ван-дер-ваальсовский тип связей, можно было

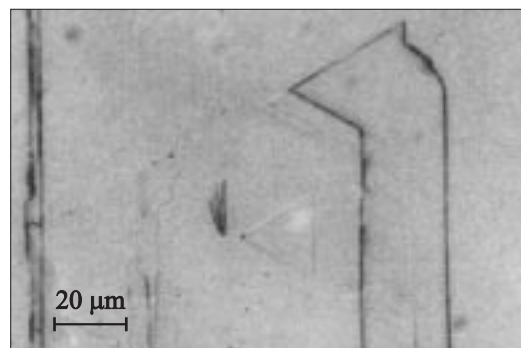


Рис. 2. Ступени скола на плоскости спайности (111) кристалла фуллерита C_{60} .

предполагать существование спайности в кристаллах C_{60} по аналогии с графитом, который легко расщепляется по базисной плоскости, но, по-видимому, реализовать эту возможность в случае C_{60} стандартным способом сложно из-за слабой анизотропии ГЦК-решетки.

Раскалывание кристалла C_{60} по плоскостям спайности легко происходит, если приклеенный плоскостью {111} образец отделить от подложки. Прикладываемое при этом усилие весьма незначительно, хотя, как известно, соответствующее напряжение должно быть сопоставимым с теоретической прочностью $\sim (0.1-0.2)G$ [29]. Внутренние напряжения такого порядка могут возникать на концентраторах, образующихся, например, при шлифовке торцов образца. Но легкое раскалывание возможно и при отсутствии привнесенных поверхностных дефектов, например, в случае сильно неоднородного по структуре кристалла или в хрупких материалах, где пластическая релаксация затруднена или вовсе не происходит. Проявлению спайности кристаллов способствует их упрочнение вследствие введения примесей, облучения, а также понижение температуры в случае высоких барьеров Пайерлса.

Как и следовало ожидать, плоскостями спайности кристаллов C_{60} являются плотноупакованные плоскости {111} потому, вероятно, что их поверхностная энергия меньше по сравнению с другими кристаллографическими плоскостями.

Явление спайности можно использовать для исследования характера разрушения и пластической деформации. Несколько возможных типов микроструктур, наблюдаемых на плоскости спайности изученных кристаллов фуллерита, показано на рис. 2–4.

На рис. 2 видны ступени скола, которые в основном расположены вдоль плотноупакованных направлений {011}, образуя в отдельных случаях замкнутые фигуры. Иногда они могут иметь криволинейную форму. Интересно отметить, что основная плоскость скола, параллельная поверхности рисунка, практически сохраняла свое положение, по-видимому вследствие сильной анизотропии прочностных свойств образца, связанной с условиями роста кристалла.

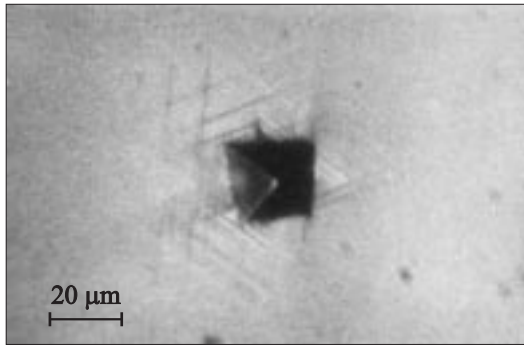


Рис. 3. Фигура вдавливания в окрестности отпечатка индентора на плоскости спайности (111) кристалла фуллерита C_{60} . Нагрузка на индентор 5 г.

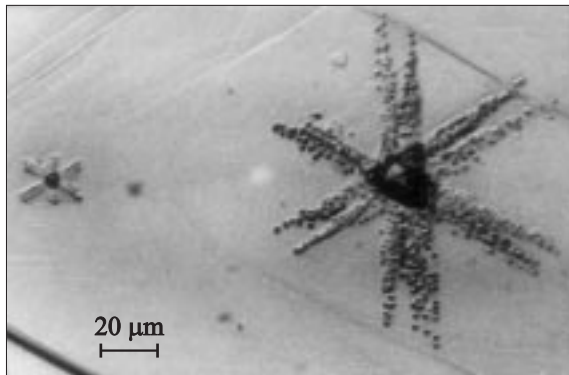


Рис. 4. Дислокационные розетки в окрестности отпечатка индентора и внутреннего дефекта, выявленные на плоскости спайности (111) кристалла фуллерита C_{60} при травлении в толуоле. Нагрузка на индентор 2 г.

В окрестности отпечатка индентора на плоскости спайности наблюдается типичная для ГЦК-кристаллов фигура вдавливания, образованная следами плоскостей {111}, по которым произошли сильные пластические сдвиги (рис. 3). Один из треугольников фигуры вдавливания образован следами плоскостей, по которым скольжение шло в глубь кристалла, а другой — на поверхность. При выдержке на воздухе со временем плоскость спайности изменяет свои свойства, так что в области отпечатка индентора наблюдается не скольжение, а локальное разрушение. Отметим, что величина микротвердости кристалла, измеренная на плоскости спайности, не зависела от времени выдержки (порядка месяца) и сохраняла свое первоначальное значение ~ 135 МПа. Это означает, что изменения свойств происходят лишь в сравнительно тонком слое у поверхности.

На рис. 4 показана дислокационная розетка вблизи отпечатка индентора, выявленная на плоскости спайности кристалла C_{60} при травлении в толуоле по методике [14]. На этом рисунке видна также розетка дислокаций, образованных, по-видимому, вблизи какого-то включения. Картина скольжения в области локальной деформации

типична для ГЦК-кристаллов. Свежие дислокации можно наблюдать также при травлении полированной в бензоле поверхности. Интересно, что по какой-то причине старые (ростовые) дислокации и дислокации, которые могут присутствовать в области ступеней скола (как, например, в случае мягких щелочно-галоидных кристаллов), не наблюдались. Возможно, что последнее обстоятельство обусловлено быстрым распространением трещины, так что пластическая релаксация при переходе трещины в параллельную плоскость не успевала происходить. Это характерно для хрупких материалов. Спустя некоторое время (несколько часов) из-за влияния окружающей атмосферы и освещения плоскость спайности протравить не удастся.

Таким образом, мы утверждаем, что в определенных условиях можно наблюдать довольно совершенную спайность почти изотропных ГЦК-кристаллов фуллерита C_{60} при комнатной температуре. Это, очевидно, обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между молекулами, наличием плотноупакованных плоскостей и высокой сдвиговой прочностью образца, исключающей возможность релаксации напряжений в вершине трещины за счет дислокационного скольжения. Неоднородность структуры образца, выявляемая при индентировании, по-видимому, также должна быть учтена при анализе причин спайности.

В заключение отметим, что природа сил торможения дислокаций в кристаллах фуллерита до сих пор не выяснена. В работе [8] на основании сравнения нормированных на модуль сдвига значений предела текучести в меди и фуллерите высказано предположение, что их различие в 10 раз может указывать на то, что напряжение Пайерлса в C_{60} больше, чем в Cu. Однако является ли механизм движения дислокаций в рельефе Пайерлса контролирующим пластическую деформацию в фуллерите? Для ответа на этот вопрос нужны специальные исследования кинетики деформации. Мы с осторожностью можем привести два факта, свидетельствующих в пользу действия механизма Пайерлса: 1) малая величина активационного объема $\simeq 60b^3$; 2) отсутствие его зависимости от деформации. Оба факта требуют, однако, дополнительной проверки. Как отмечено в [29], материалы с высоким барьером Пайерлса характеризуются повышенной хрупкостью при низких температурах. По нашим наблюдениям фуллерит является скорее хрупким, чем пластичным материалом. В целом, нельзя отрицать, что кристаллы C_{60} могут быть отнесены к классу пайерлсовских при анализе их механических свойств. Последующие исследования позволят оценить вклады решеточных и локальных барьеров в торможение дислокаций.

Авторы выражают благодарность В.Д. Нацкину, М.А. Стржемечному и А.И. Прохвятилову за полезное обсуждение результатов и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Yu.A. Ossipyan, V.S. Bobrov, Y.S. Grushko, R.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, V.S. Shekhtman. *Appl. Phys. A* **56**, 413 (1993).
- [2] V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, L.S. Fomenko, M.A. Lebyodkin, S.V. Lubenets, V.I. Orlov. *Solid State Phenomena* **35–36**, 519 (1994).
- [3] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Kojima. *Phys. Rev. B* **49**, 14945 (1994).
- [4] Л.С. Фоменко, В.Д. Нацк, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф. *ФНТ* **21**, 4665 (1995).
- [5] С.В. Лубенец, В.Д. Нацк, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.А. Аксенова, Р.С. Руофф. *ФНТ* **23**, 338 (1997).
- [6] D.V. Dyachenko-Dekov, Yu.L. Iunin, A.N. Izotov, V.V. Kveder, R.K. Nikolaev, V.I. Orlov, Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, E.A. Steinman. *Phys. Stat. Sol. (b)* **222**, 111 (2000).
- [7] M. Tachibana, K. Nishimura, T. Komatsu, T. Sunakava, K. Kojima. *Fullerenes and Photonics IV. San Diego* (1997). *Proc. SPIE* **3142**, 229 (1997).
- [8] T. Komatsu, M. Tachibana, K. Kojima. *Phil. Mag. A* **81**, 659 (2001).
- [9] V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, L.S. Fomenko, Yu.L. Iunin, M.A. Lebyodkin, S.V. Lubenets, V.I. Orlov, Yu.A. Ossipyan. *J. Supercond.* **8**, 1 (1995).
- [10] M. Haluska, M. Zehetbauer, M. Hulman, H. Kuzmany. *Mat. Sci. Forum* **210–213**, 267 (1996).
- [11] M. Tachibana, H. Sakuma, K. Kojima. *J. Appl. Phys.* **82**, 4253 (1997).
- [12] J. Li, T. Mitsuki, M. Ozawa, H. Horiuchi, K. Kitazava, K. Kikuchi, Y. Achiba. *J. Cryst. Growth* **143**, 58 (1994).
- [13] M. Halushka, H. Kuzmany, M. Vybornov, P. Rogl, P. Fejdi. *Appl. Phys. A* **56**, 161 (1993).
- [14] В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян. *Письма в ЖЭТФ* **59**, 667 (1994).
- [15] M. Tachibana, K. Kojima, H. Sakuma, K. Komatsu. *J. Appl. Phys.* **84**, 1944 (1998).
- [16] I. Manika, J. Maniks, R. Pokulis, J. Kalnacs. *ФТТ* **44**, 417 (2002).
- [17] P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang. *Thin Solid Films* **257**, 185 (1995).
- [18] C. Sekar, A. Thamizhavel, C. Subramanian. *Physica C* **275**, 193 (1997).
- [19] R.L. Meng, D. Ramirez, X. Jiang, P.C. Chou, C. Diaz, K. Matsuishi, S.C. Moss, P.H. Hor, C.W. Chu. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3402 (1991).
- [20] J.Z. Liu, J.W. Dykes, M.D. Lan, P. Klavins, R.N. Shelton, M.M. Olmstead. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 531 (1993).
- [21] K. Kojima, M. Tachibana, Y. Maekawa, H. Sakuma, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba. In: *Conf. Proc. Ser. Crystal Growth of Organic Materials / Ed A.S. Myerson, D.A. Green, P. Meenan. American Chemical Soc.* (1996). P. 231.
- [22] М.В. Зиновьев, Г.С. Медько, В.П. Подкуйко. *Пробл. прочности* **7**, 95 (1997).
- [23] S. Muto, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx. *Phil. Mag. B* **67**, 443 (1993).
- [24] M.A. Stzhemechny, R.S. Ruoff. In: *Recent Advances in Chemistry & Physics of Fullerenes / Ed R. Kadish, R. Ruoff. Electrochemical Soc., Pennington* (1995). V. 2. P. 973.
- [25] Sh. Tamaki, N. Ide, I. Okada, K. Kojima. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 6115 (1998).
- [26] D. Fioretto, G. Garlotti, G. Socino, S. Modesti, C. Cepec, L. Giovannini, O. Donezelli, F. Nizzoli. *Phys. Rev. B* **52**, R 8707 (1995).
- [27] С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.Н. Изотов, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Э.А. Штейнман. *Физические явления в твердых телах. Материалы 6-й Международ. конф. Харьков* (2003). С. 41.
- [28] С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко. *ФТТ* **32**, 3144 (1990).
- [29] Ж. Фридель. *Дислокации. Мир, М.* (1967). 643 с.