

Кинетика абсорбции и десорбции водорода в монокристаллах фуллерита C_{60} . Низкотемпературные микромеханические и структурные характеристики твердого раствора внедрения $C_{60}(H_2)_x$

Л.С. Фоменко¹, С.В. Лубенец¹, В.Д. Нацик¹, Ю.Е. Стеценко¹,
К.А. Яготинцев¹, М.А. Стржемечный¹, А.И. Прохвятилов¹, Ю.А. Осипьян²,
А.Н. Изотов², Н.С. Сидоров²

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: fomenko@ilt.kharkov.ua*

²*Институт физики твердого тела РАН, Институтский пр., 15, г. Черноголовка, 142432, Россия*

Статья поступила в редакцию 31 июля 2007 г.

При комнатной температуре измерены зависимости микротвердости H_V и параметра решетки a монокристаллов C_{60} от времени насыщения водородом t при нескольких значениях температуры насыщения (250, 300 и 350 °С) и фиксированном давлении водорода $p = 30$ атм. Кинетика абсорбции водорода согласно измерениям H_V и a описывается простым экспоненциальным законом с одним зависящим от температуры характеристическим временем. В сильно насыщенных образцах микротвердость повышалась в 4 раза, а параметр решетки увеличивался на 0,2 % по сравнению с исходным кристаллом C_{60} . В интервале температур 77–300 К изучены температурные зависимости микротвердости H_V и параметра решетки a кристаллов $C_{60}(H_2)_x$. Внедрение водорода существенно понижает температуру ГЦК–ПК фазового перехода, а сам переход становится сильно растянутым по температуре. Зависимость микротвердости насыщенного образца от времени выдержки на воздухе при комнатной температуре описывается суммой двух экспонент с разными значениями характеристического времени. Такая кинетика предположительно обусловлена двумя процессами: десорбцией водорода из образца, что вызывает падение микротвердости, и одновременным вхождением в образец газовых примесей из окружающего воздуха, что сопровождается упрочнением. Обсуждаются влияние молекул H_2 на характер межмолекулярного взаимодействия в фуллерите C_{60} и обусловленные интеркаляцией процессы дислокационного скольжения и микроразрушения.

При кімнатній температурі виміряно залежності микротвердості H_V і параметра ґратки a монокристалів C_{60} від часу насичення воднем t при декількох значеннях температури насичення (250, 300 та 350 °С) і фіксованому тиску водню $p = 30$ атм. Кінетика абсорбції водню згідно з вимірюваннями H_V та a описується простим експоненціальним законом з одним характеристичним часом, який залежить від температури. В сильно насичених зразках микротвердість збільшувалась в 4 рази, а параметр ґратки змінювався на 0,2 % у порівнянні з вихідним кристалом C_{60} . В інтервалі температур 77–300 К вивчено температурні залежності микротвердості H_V та параметра ґратки a кристалів $C_{60}(H_2)_x$. Проникнення водню суттєво знижує температуру ГЦК–ПК фазового переходу, а сам перехід стає сильно растянутим по температурі. Залежність микротвердості насиченого зразка від часу витримки на повітрі при кімнатній температурі описується сумою двох експонент з різними значеннями характеристичного часу. Така кінетика за припущенням обумовлена двома процесами: десорбцією водню із зразка, що викликає зниження микротвердості, і одночасним входженням у зразок газових домішок із оточуючого повітря, що супроводжується зміцненням. Обговорюється вплив молекул H_2 на характер міжмолекулярної взаємодії в фуллериті C_{60} та обумовлені інтеркаляцією процеси дислокаційного ковзання та микроруйнування.

PACS: 81.05.Tr Фуллерены и родственные материалы;
62.20.Qr Трибология и твердость;
81.40.Cd Упрочнение твердых растворов, упрочнение выделениями, дисперсионное упрочнение, старение.

Ключевые слова: микротвердость, параметр решетки, фуллерит C_{60} , дислокационное скольжение, микроразрушения.

Введение

Фуллерит C_{60} способен обратимо поглощать различные атомы и молекулы малого размера, такие как He, H_2 , Ne, Ar, Kr, Xe, O_2 , N_2 , CO, CO_2 , NO, CH_4 (см., например, [1]). Изучение взаимодействия фуллерита с этими частицами актуально с точки зрения фундаментальной физики молекулярных кристаллов, кроме того, оно также имеет интересные и важные прикладные аспекты. Для обоснования данного утверждения можно привести несколько соображений. Во-первых, в настоящее время еще не разработаны удовлетворительные представления о микроскопических механизмах диффузии простых атомов и молекул в сложных молекулярных кристаллах, подобных фуллериту. Во-вторых, исследование поведения примесей внедрения в решетке фуллерита создает предпосылки для более полного понимания структуры и свойств кристаллического поля в сложных молекулярных кристаллах и его влияния на состояние внедренных частиц [2]. И, наконец, специальный интерес представляет проблема влияния ван-дер-ваальсовых примесей на физико-механические свойства фуллерита, в частности, на упругость, пластичность, прочность и внутреннее трение.

Прикладное значение исследований такого типа обусловлено перспективами использования фуллерита и других твердотельных углеродных структур (нанотрубок, графенов) для аккумуляции, хранения и транспортировки водорода. Собственно фуллерит C_{60} имеет относительно малую емкость как аккумулятор водорода, но изучение взаимодействия водорода с кристаллами фуллерита, которые могут быть выращены достаточно совершенными, весьма полезно для разработки представлений о поведении водорода в нанотрубках, которые более эффективны в этом отношении, но менее удобны для экспериментального изучения [3].

Отметим, что качественные представления о механизмах диффузии водорода в решетке фуллерита C_{60} можно получить на основе простых кристаллографических соображений. Естественно предположить, что молекулы H_2 с диаметром 2,4 Å перемещаются в этой решетке путем диффузионных перескоков между октаэдрическими пустотами с диаметром около 4,12 Å, в которых молекула водорода занимает относительно стабильное положение. Промежуточной стадией тако-

го перескока является менее стабильное положение молекулы H_2 в тетраэдрических пустотах с диаметром 2,24 Å. Согласно предложенной в работе [4] модели, возможно также образование короткоживущих димеров, когда две молекулы H_2 занимают одну и ту же октаэдрическую пустоту, при этом отталкивание между молекулами водорода приведет к уменьшению энергии, требуемой для выхода из пустоты одной из них. Эта модель, в частности, предсказывает возрастание коэффициента диффузии водорода в C_{60} с увеличением его концентрации.

Экспериментальное исследование кинетики десорбции водорода из порошка фуллерита C_{60} со средним размером частиц 50 мкм показало [3], что предложенная в [4] модель является разумной. Наши исследования [5] кинетики абсорбции водорода при комнатной температуре частицами фуллерита в 5 раз меньшего размера также не противоречат выводам авторов работы [3]. Однако абсорбция и десорбция газовых примесей в мелкокристаллическом порошке существенно усложняется процессами, происходящими на поверхности порошинок, поэтому отмечалась необходимость аналогичного исследования на крупном монокристалле [3]. Эти соображения были учтены при формулировке задач, которые решались в нашем исследовании. В настоящей работе проведено изучение кинетики абсорбции и десорбции водорода в достаточно крупных монокристаллах C_{60} по измерениям микротвердости и параметра кристаллической решетки. Использование этих методов для изучения кинетики диффузии базировались на ранее установленных фактах существенного влияния атомарных примесей на кристаллогеометрические и механические характеристики фуллерита [6,7]. Изучение кинетики диффузии H_2 в фуллерите C_{60} мы дополнили также экспериментами при более низких температурах: исследованы микротвердость и тепловое расширение насыщенных водородом монокристаллов фуллерита в интервале температур 77–300 К, а также влияние степени насыщения на аномалию температурной зависимости этих характеристик в области фазового перехода ГЦК→ПК.

1. Методика эксперимента

Монокристаллы чистого C_{60} выращивали из газовой фазы. Методика подготовки сырья и выращивания

кристаллов подробно описана в [8]. Образцы имели размеры порядка нескольких миллиметров.

Монокристаллы C_{60} с целью дегазации предварительно отжигали в вакууме при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10–15 часов. Насыщение монокристаллов водородом проводили при температурах 250, 300 и $350\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм. Реально процесс насыщения по времени занимал несколько месяцев, поскольку на ночь и в нерабочие дни нагрев отключали. При этом образец выдерживали под давлением в охлажденной ячейке. Через определенное время образец вынимали из ячейки для измерений твердости и параметра решетки. Максимальное суммарное время насыщения составляло 900 часов. Степень заполнения водородом октаэдрических пустот не определяли. Последующие эксперименты были проведены на пяти насыщенных монокристаллических образцах $C_{60}(H_2)_x$ с различными значениями x , отвечающими разным временам насыщения при соответствующей температуре.

Параметр решетки чистого фуллерита и твердых растворов $C_{60}(H_2)_x$ определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре в излучении никелевого анода. Временную зависимость параметра изучали с использованием стандартной приставки к дифрактометру, а температурную — при помощи специального рентгеновского криостата.

Микротвердость по Виккерсу при комнатной температуре измеряли на стандартном приборе ПМТ-3, а в интервале 77–300 К — на приборе со свободно подвешенным индентором. Измерения проводили на габитусной плоскости типа (111). Величина нагрузки на индентор составляла $P = 0,05\text{--}0,2\text{ Н}$, а время приложения нагрузки $t = 10\text{ с}$. Микротвердость вычисляли по формуле $H_V = 1,854P/(2a)^2$, где $2a$ — диагональ отпечатка индентора. Измерения температурной зависимости микротвердости проводили в процессе охлаждения. При каждой температуре на поверхность образца наносили не менее 10 уколов индентора, и вычисленные значения микротвердости усредняли по всем отпечаткам.

2. Результаты экспериментов и обсуждение

2.1. Абсорбция водорода

Наш опыт, приобретенный ранее при изучении влияния атомарных примесей внедрения на параметр решетки и микромеханические характеристики фуллерита C_{60} , свидетельствовал о весьма существенном характере такого влияния [6,7]. Эксперименты, выполненные в данном исследовании на монокристаллах твердых растворов $C_{60}(H_2)_x$, также подтверждают этот вывод. На рис. 1,а показана зависимость микро-

твердости монокристаллов C_{60} от времени выдержки образца в атмосфере водорода при температурах 250, 300 и $350\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 30 атм. Измерения микротвердости проведены при комнатной температуре. Видно, что по мере насыщения водородом кристаллов C_{60} микротвердость H_V сильно возрастает по сравнению с ее значением H_{V0} в чистом фуллерите. Зависимость приращения микротвердости от времени насыщения t хорошо аппроксимируется двухпараметрической функцией:

$$H_V(t) = H_{V0} + \delta_H[1 - \exp(-t/\tau_H)]. \quad (1)$$

Эмпирические значения параметров аппроксимации равны: $H_{V0} \approx 140\text{ МПа}$; $\delta_H \approx 430\text{ МПа}$, $\tau_H \approx 175\text{ час}$ при $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta_H \approx 487\text{ МПа}$, $\tau_H \approx 28\text{ час}$ при $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$. Графики функции (1) при этих значениях параметров показаны на рис. 1,а сплошными линиями. На рис. 1,а приведена также одна точка для температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$ и времени насыщения 95 ч ($H_V = 480\text{ МПа}$), она занимает промежуточное положение между зависимостями, отвечающими температурам 250 и $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Отметим некоторые наиболее существенные особенности полученных результатов:

- резкое увеличение микротвердости наблюдается при малых временах насыщения, в дальнейшем H_V асимптотически стремится к предельному значению $H_{V0} + \delta_H$;
- влияние водорода на микротвердость фуллерита весьма велико в количественном отношении, $H_{V0} + \delta_H \approx 4H_{V0}$;

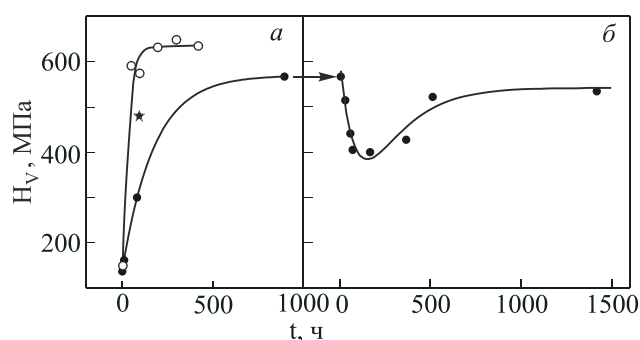


Рис. 1. Зависимость микротвердости фуллерита C_{60} от времени выдержки при абсорбции и десорбции водорода, измерения H_V проведены при комнатной температуре: процесс абсорбции в атмосфере водорода при давлении $p = 30\text{ атм}$, $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (●), $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ (★), $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$ (○), сплошными линиями показаны графики аналитической аппроксимации (1) (а); процесс десорбции при выдержке насыщенных водородом образцов в атмосфере воздуха, сплошная кривая является графиком аналитической аппроксимации (3) (б). Стрелка показывает, что десорбцию изучали на образце, насыщенном водородом при $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$.

– второе слагаемое в (1) характеризует кинетику насыщения (абсорбции водорода фуллеритом), оно свидетельствует об одностадийном характере этого процесса с одним характеристическим временем τ_H , зависящим от температуры.

Естественно предположить, что кинетика абсорбции определяется термически активированными скачками молекул H_2 между октаэдрическими пустотами, и температурная зависимость характеристического времени процесса описывается законом Аррениуса:

$$\tau_H(T) = \tau_{H0} \exp\left(\frac{E}{kT}\right).$$

Имея значения τ_H при двух температурах насыщения, можно грубо оценить величины активационных параметров этого процесса: $E \approx 0,52$ эВ, $\tau_{H0} \approx 7$ с.

Диффузия водорода, направленная с поверхности вглубь образца, должна привести к градиенту степени заполнения октаэдрических пустот и неоднородности механических свойств в приповерхностном слое. Эту неоднородность можно, в принципе, зарегистрировать в измерениях микротвердости при разных нагрузках, обеспечивающих разную глубину проникновения индентора в образец. Оказалось, однако, что величина микротвердости в наших экспериментах не зависела от нагрузки при глубинах внедрения до 2 мкм. Это означает, что слой такой толщины имеет достаточно однородную концентрацию примеси, а влияние возможной неоднородности находится за пределами чувствительности метода измерений.

Выявленные при изучении микротвердости особенности абсорбции водорода монокристаллами фуллерита качественно коррелируют с характером изменения параметра решетки в процессе насыщения образцов водородом (рис. 2). Параметр решетки a после каждого цикла насыщения измеряли рентгеновским методом при комнатной температуре. Зависимость $a(t)$ также имеет одностадийный характер и достаточно хорошо аппроксимируется аналогичным (1) выражением:

$$a(t) = a_0 + \delta_a[1 - \exp(-t/\tau_a)]. \quad (2)$$

Эмпирические значения параметров аппроксимации равны: $a_0 \approx 14,16$ Å, $\delta_a \approx 0,0312$ Å, $\tau_a \approx 49$ ч при температуре насыщения 250 °С. График функции (2) при этих значениях параметров показан сплошной линией.

В настоящее время известно несколько примеров существенного влияния газовых примесей на параметр решетки и термодинамику фуллерита C_{60} (Xe [7], He [9], Ne [10,11], изученный в настоящей работе H_2). Во всех этих случаях маловероятно химическое взаимодействие примесей с молекулами C_{60} , а диаметры атомов или молекул примесей меньше размеров занимаемых ими октаэдрических пустот в ре-

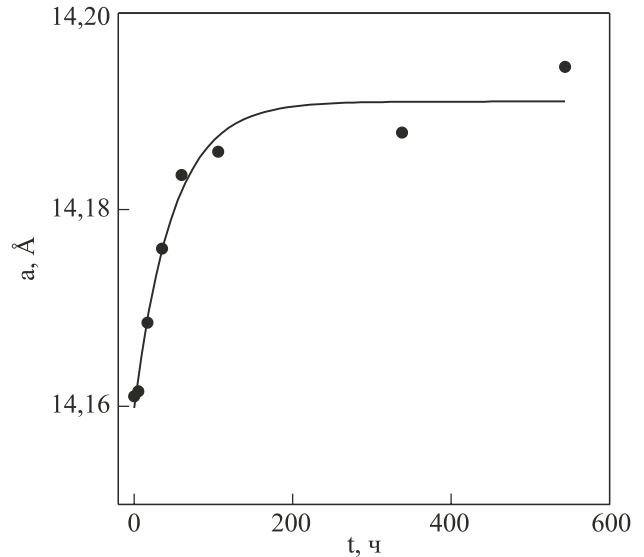


Рис. 2. Зависимость параметра решетки фуллерита C_{60} от времени насыщения в атмосфере водорода при давлении $p = 30$ атм и температуре $T = 250$ °С, измерения выполнены при комнатной температуре. Сплошная линия — график аналитической аппроксимации (2) при оптимальных значениях параметров.

шетке фуллерита. Поэтому искажение решетки при внедрении примесей в октаэдрические пустоты нельзя объяснить тривиальным размерным эффектом, который имеет место в обычных твердых растворах [12]. Один из вероятных механизмов такого влияния был предложен при анализе параметра решетки интеркалированного фуллерита $C_{60}(He)_x$ [9]. Расчеты показали, что для обеспечения наблюдаемого в эксперименте расширения решетки ($\delta_a/a \approx 0,18$ % при комнатной температуре) достаточно внутреннего давления, которое создают атомы гелия, совершая тепловое движение в октаэдрической пустоте. Так как атомные параметры He и H_2 сопоставимы, то эти соображения применимы, по крайней мере частично, и для интерпретации эффектов, обусловленных интеркаляцией водорода ($\delta_a/a \approx 0,2$ %).

Обращает на себя внимание количественное различие характеристических времен τ_H и τ_a . По-видимому, это связано с разной природой измеряемых величин и различной их зависимостью от степени заполнения пустот водородом. Следует также учитывать, что при измерении микротвердости в формировании отпечатка участвует поверхностный слой глубиной примерно 1–2 мкм, в то время как рентгеноструктурные исследования охватывают большой объем материала глубиной до 5 мм и, следовательно, дают среднюю величину параметра a неоднородно насыщенного образца.

Отметим, что кинетика абсорбции водорода в случае порошковых образцов фуллерита C_{60} существен-

но отличается от таковой для монокристаллов. Она имеет двухстадийный характер с двумя характеристическими временами [2]: одно время описывает быстрый процесс насыщения поверхностного слоя гранул, где высока подвижность вакансий, а второе время — более медленный процесс диффузии в объеме гранулы. Это отчетливо видно на полученной в [2] кинетической кривой: после окончания первой (быстрой) стадии скорость насыщения резко увеличивалась. Двухстадийная кинетика наблюдалась также в случае диффузии кислорода в пленку фуллерита C_{60} [13].

2.2. Кинетика десорбции водорода из C_{60} в условиях окружающей среды

При выдержке длительностью t максимально насыщенных водородом образцов на воздухе при комнатной температуре происходила десорбция водорода, что приводило к изменению их микротвердости. Микротвердость сначала быстро уменьшалась от своего предельного значения $H_{VS} = H_{V0} + \delta_H$, достигала минимума за время порядка 100–170 ч, затем падение сменялось ее ростом (рис. 1,б). Для исключения возможного влияния процессов фотополимеризации на поверхности образцов [14] принимались специальные меры предосторожности: образцы находились в темноте и подвергались непродолжительному освещению только в процессе измерения на микротвердоме. Зависимость изменения H_V от времени выдержки t , зарегистрированная в этих экспериментах, может быть описана суммой двух экспоненциальных функций с разными характеристическими временами τ_{H1} и τ_{H2} :

$$H_V(t) = H_{VS} - \delta_{H1}[1 - \exp(-t/\tau_{H1})] + \delta_{H2}[1 - \exp(-t/\tau_{H2})]. \quad (3)$$

Удовлетворительное соответствие результатов измерений формуле (3) достигается при выборе значения микротвердости в начальный момент времени $H_{VS} = (570 \pm 30)$ МПа, что соответствует исходной твердости насыщенных образцов с учетом естественного разброса. Остальные параметры аппроксимации (3) имеют эмпирические значения: $\delta_{H1} = 813$ МПа, $\delta_{H2} = 755$ МПа, $\tau_{H1} = 100$ ч, $\tau_{H2} = 188$ ч. График функции (3) при этих значениях параметров показан на рис. 1,б сплошной линией.

Сложная зависимость микротвердости от времени выдержки предположительно обусловлена двумя процессами: десорбцией водорода из образца, что вызывает падение микротвердости, и одновременным вхождением в образец газовых примесей из окружающего воздуха, что сопровождается упрочнением. Различие характеристических времен τ_H при абсорбции в атмосфере чистого водорода (175 ч) и при десорбции в атмосфере воздуха (100 ч), по-видимому, тоже связа-

но с конкуренцией процессов выхода водорода из образца и поглощением молекул воздуха. Это дополнительно усложняется тем, что кислород взаимодействует электрохимически с поверхностью полупроводника C_{60} . Оба указанных фактора приводят к тому, что десорбция водорода происходит лишь частично, так что величина микротвердости далеко не восстанавливается и в минимуме более чем в три раза превышает значение для чистого фуллерита. Насыщение частицами воздуха при комнатной температуре происходит намного медленнее, чем абсорбция водорода при температуре 250 °С. Это видно из сравнения характерных времен τ_H в (1) и τ_{H2} в (3).

Согласно результатам работы [2], кинетические зависимости, описывающие процессы абсорбции водорода под давлением и десорбции при откачке в порошковых образцах, существенно не отличались и имели одинаковые особенности, главная из них — двухстадийность, обусловленная конкуренцией поверхностных и объемных эффектов.

2.3. Особенности микротвердости и теплового расширения кристаллов $C_{60}(H_2)_x$ в области умеренно низких температур

Выполненные ранее исследования микромеханических свойств поликристаллов твердого раствора $C_{60}Xe_x$ [6] выявили не только увеличение микротвердости фуллерита в 2–3 раза в результате интеркалирования, но и существенное влияние примеси на характер температурной зависимости микротвердости в интервале 77–300 К, особенно в области фазового перехода ГЦК→ПК, который в чистом фуллерите происходит при $T \simeq 260$ К. Проведенное в данной работе исследование монокристаллов твердого раствора $C_{60}(H_2)_x$ привело к аналогичным результатам.

На рис. 3 показаны температурные зависимости микротвердости монокристаллов $C_{60}(H_2)_x$, имеющих разную степень насыщения водородом: кривая 1 — чистый монокристалл [15], кривые 2 и 3 отвечают временам насыщения порядка 80 и 900 ч соответственно. Отметим основные отличия в микромеханических свойствах данных кристаллов:

- при комнатной температуре микротвердость сильно зависит от степени насыщения водородом, и после насыщения в течение 900 ч она увеличилась в 4 раза по сравнению с твердостью чистого монокристалла;

- на зависимости $H_V(T)$ чистого C_{60} отчетливо фиксируется ступенчатообразная особенность при фазовом переходе ГЦК→ПК ($T = 260$ К), где увеличение H_V в ПК фазе составляет порядка 30–50 % от величины микротвердости в ГЦК фазе. Однако картина резко меняется по мере абсорбции водорода: ступенька исчезает, и для слабо насыщенных образцов отмечается

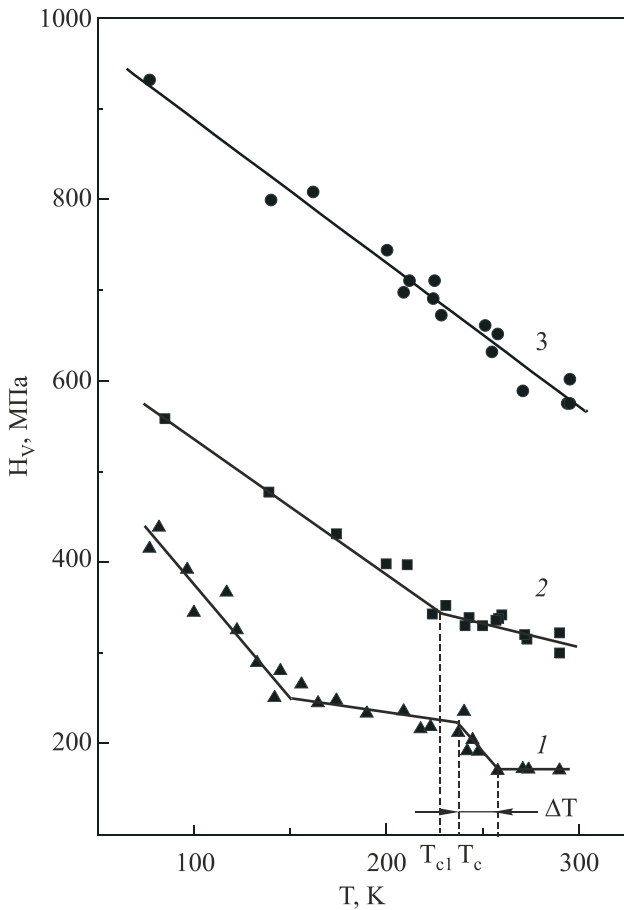


Рис. 3. Температурные зависимости микротвердости кристаллов чистого C_{60} и твердых растворов $C_{60}(H_2)_x$ при различных значениях времени насыщения в атмосфере водорода при давлении $p = 30$ атм и температуре $T = 250$ °С: монокристалл чистого C_{60} (\blacktriangle); монокристалл после насыщения в течение 80 ч (\blacksquare); монокристалл после насыщения в течение 900 ч (\bullet). Сплошные линии проведены через точки с минимальным среднеквадратичным отклонением.

лишь излом на зависимости $H_V(T)$ при температуре ~ 230 К, а для максимально насыщенных образцов исчезает даже эта особенность, и зависимость $H_V(T)$ приобретает линейный характер во всей изученной области температур.

При изучении температурной зависимости параметра решетки $a(T)$ монокристаллов $C_{60}(H_2)_x$ также выявлены коррелирующие с $H_V(T)$ особенности (рис. 4). В насыщенных водородом образцах (время насыщения 80 ч) фазовый переход ГЦК \rightarrow ПК сильно размывается по температуре, скачок параметра a , имеющий место в случае чистого фуллерита, отсутствует, поэтому температуру перехода можно условно определить только по точке перегиба на зависимости $a(T)$. Для данного образца точка перегиба (~ 200 К) ниже, чем температура излома на зависимости $H_V(T)$ (рис. 3) в умеренно насыщенном водородом кристалле фуллерита.

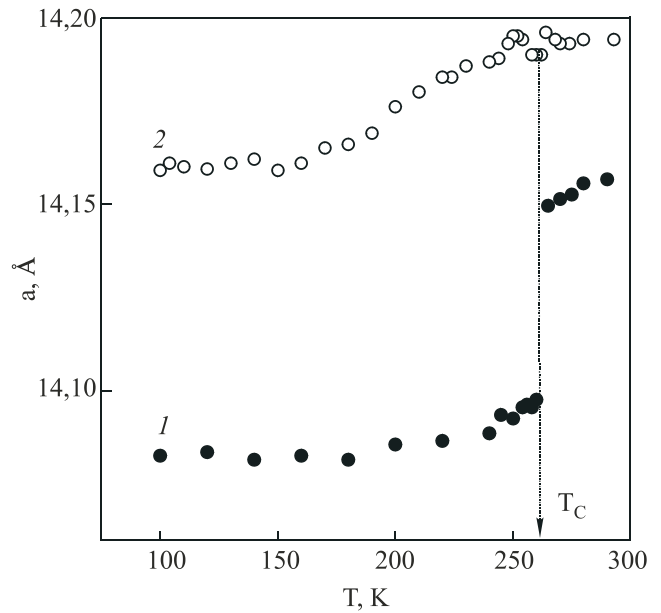


Рис. 4. Температурные зависимости параметра решетки кристаллов: чистого фуллерита C_{60} (\bullet); твердого раствора $C_{60}(H_2)_x$ после насыщения в атмосфере водорода при давлении $p = 30$ атм и температуре 250 °С в течение 80 ч (\circ).

Таким образом, при абсорбции водорода в поведении микротвердости и параметра кристаллической решетки монокристаллов фуллерита наблюдается качественное согласие. По мере насыщения значения величин H_V и a экспоненциально растут, а их температурные зависимости $H_V(T)$ и $a(T)$ в области температуры ГЦК \rightarrow ПК переходя сглаживаются.

2.4. Влияние абсорбции водорода на дефектную структуру кристаллов фуллерита C_{60}

Увеличение параметра решетки кристалла C_{60} при абсорбции H_2 приводит к изменению дефектной структуры образцов. Поскольку диффузия водорода идет с поверхности, то вглубь образца естественным образом формируются градиенты концентрации H_2 и параметра решетки. При этом возникают значительные внутренние напряжения в приповерхностном слое, и под их действием здесь образуются не только полосы скольжения, но и трещины. Процессы пластической деформации и разрушения идут тем быстрее и масштабнее, чем выше температура, при которой осуществляется насыщение. В качестве примера на рис. 5 показана микроструктура кристалла после насыщения при температуре 350 °С и давлении 30 атм в течение 50 ч.

Как известно, теоретическое напряжение на сдвиг в идеальной решетке достигается при упругой деформации порядка $\epsilon \simeq 0,03$. В реальном кристалле фуллерита пластическое течение наступает при напряжениях $\sim 5 \cdot 10^{-4} G$ (G — модуль сдвига) [8]. Относительное

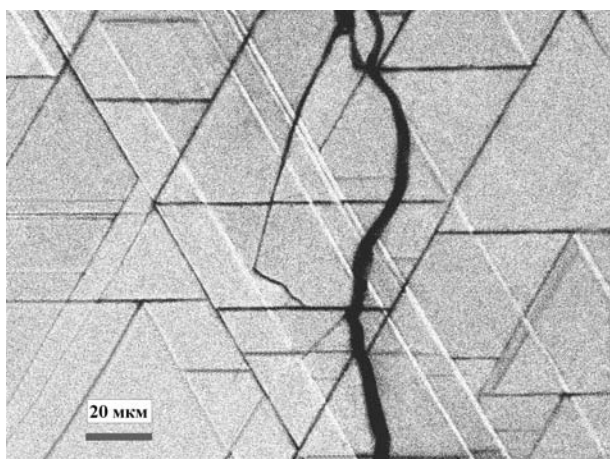


Рис. 5. Микроструктура монокристалла $C_{60}(H_2)_x$ на габитусной плоскости (111) после насыщения водородом при давлении $p = 30$ атм и температуре 350 °С в течение 50 ч. Видна большая трещина, идущая через весь кадр (темная полоса), и полосы скольжения по системам типа $\{111\}\langle 110\rangle$.

увеличение параметра решетки при абсорбции водорода $\delta_a/a \simeq \varepsilon \simeq 2 \cdot 10^{-3}$ приводит к появлению на стыке областей чистого C_{60} и насыщенного водородом $C_{60}(H_2)_x$ внутренних напряжений порядка $10^{-3}G$, что вполне достаточно для зарождения дислокаций и развития скольжения. При больших временах и температурах насыщения внутренние напряжения могут иметь и более высокие значения, превышающие даже предел теоретической прочности (деформации $\varepsilon \simeq \simeq 0,1$), о чем свидетельствует появление микротрещин и разрушение образца.

Упрочнение фуллерита при интеркаляции водорода, проявляющееся в увеличении микротвердости, имеет, по-видимому, несколько причин. Эти причины связаны как с непосредственным влиянием молекул H_2 на межмолекулярное взаимодействие в решетке C_{60} , так и с возникновением дополнительных более сложных решеточных дефектов. Прежде всего следует отметить, что обусловленное примесями изменение межмолекулярного взаимодействия должно сопровождаться изменением модулей упругости кристалла и вместе с ними величины H_V , которая пропорциональна некоторому эффективному модулю упругости [16]. Поскольку твердость растворов $C_{60}(H_2)_x$, так же как и $C_{60}(Xe)_x$ [6], значительно больше, чем твердость чистого C_{60} , то следует ожидать, что интеркаляция водорода и ксенона должна привести к увеличению упругих характеристик фуллерита. Здесь уместно упомянуть работу [17], в которой методом наноиндентирования было обнаружено обратимое увеличение почти на два порядка как модуля Юнга, так и микротвердости кристалла C_{60} при интеркаляции аргона.

Причиной упрочнения может также являться увеличение сил торможения дислокаций, движение которых определяет формирование отпечатка индентора. Во-первых, увеличение модуля сдвига при интеркаляции H_2 может привести к существенному повышению барьеров Пайерлса для дислокаций. Во-вторых, в твердых растворах внедрения с высокой концентрацией примесей существует широкий спектр локальных препятствий для дислокаций, которыми являются как отдельные примесные молекулы (H_2 в октаэдрических пустотах), так и примесные комплексы (области ближнего порядка) [12,18]. И, наконец, подвижность дислокаций в области отпечатка индентора может существенно понижаться в результате их взаимодействия с дислокациями, которые возникают в процессе насыщения фуллерита водородом в результате релаксации внутренних напряжений в зоне максимального градиента концентрации примесей. Для однозначной интерпретации эффекта сильного упрочнения кристаллов твердого раствора $C_{60}(H_2)_x$ требуются дополнительные исследования, в частности, упругих свойств и дефектной структуры этих кристаллов.

Важным является вопрос о влиянии интеркаляции на особенности температурных зависимостей микротвердости и параметра решетки в области ориентационного фазового перехода ГЦК→ПК. По-видимому, внедрение водорода (так же, как и Хе [6]) существенно влияет на особенности дислокационно-ориентационного взаимодействия в кристаллах фуллерита [19], и этим обусловлено изменение зависимости $H_V(T)$ в области фазового перехода.

В заключение небольшой комментарий по поводу оценок эффективной энергии активации диффузии водорода в кристалле фуллерита C_{60} . Полученную нами величину $E \simeq 0,52$ эВ сравним с имеющимися в литературе значениями энергии активации диффузии атомов благородных газов в порошковых образцах C_{60} : Ne — $E \simeq 0,12$ эВ [11], He — $E_1 \simeq 0,12$ эВ (значение E_1 принято равным E для неона) и $E_2 \simeq 0,4$ эВ [9] (в [9] получена оценка разности $(E_2 - E_1)$). Отметим, что в работе [9] процесс насыщения гелием рассматривается как двухстадийный, в котором первая (быстрая) стадия предположительно отвечает заполнению октаэдрических пустот и характеризуется меньшим значением энергии активации диффузии E_1 , а вторая (медленная) стадия связывается с заполнением тетраэдрических пустот с более высоким значением энергии активации диффузии E_2 . Приблизительная величина энергии активации, полученная в настоящей работе, близка к E_2 и может характеризовать объемную диффузию молекул водорода в решетке фуллерита C_{60} , однако этот вопрос требует более детального изучения.

Выводы

1. Абсорбция водорода при повышенных температурах и давлениях в монокристаллах фуллерита описывается простой экспоненциальной функцией от времени насыщения с одним значением характеристического времени, которое зависит от температуры и характеризует процесс объемной диффузии молекул водорода.

2. Зависимость изменения микротвердости интеркалированного образца $C_{60}(H_2)_x$ от времени выдержки в естественных условиях атмосферы воздуха может быть описана суммой двух экспоненциальных функций с разными характеристическими временами. Это обусловлено протеканием двух процессов: десорбцией водорода из образца, что вызывает падение микротвердости, и встречной абсорбцией частиц из окружающего воздуха, что сопровождается упрочнением.

3. Поглощение водорода монокристаллом C_{60} приводит к увеличению параметра кристаллической решетки в ГЦК фазе до 0,2 %, увеличению микротвердости при комнатной температуре в 4 раза. Происходит также изменение дефектной структуры кристалла, интенсивно развивается скопление в поверхностном слое, появляются трещины, а при больших временах насыщения образцы разрушаются.

4. Высокие значения микротвердости твердого раствора $C_{60}(H_2)_x$ сохраняются и в области низких температур 77–300 К. Такое упрочнение может быть обусловлено изменением сил межмолекулярного взаимодействия (увеличением модулей упругости), образованием в процессе интеркаляции водорода широкого спектра потенциальных барьеров для движения дислокаций, увеличением плотности дислокаций леса (своеобразное деформационное упрочнение) вследствие релаксации внутренних напряжений в областях с большими значениями градиента концентрации молекул H_2 .

5. Интеркаляция водорода вызывает существенные изменения температурных зависимостей микротвердости и параметра кристаллической решетки в области фазового перехода ГЦК→ПК. Температура перехода понижается на несколько десятков градусов, а переход становится сильно растянутым по температуре. Данные по зависимости $H_V(T)$ свидетельствуют о значительном изменении характера дислокационно-ориентационного взаимодействия в кристалле $C_{60}(H_2)_x$ по сравнению с чистым фуллеритом C_{60} .

Исследования с украинской стороны частично финансировались в рамках совместного украинско-австрийского проекта (договор МОН Украины М/140–2007) и в рамках программы НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нано-

технологии» (договор 20/07-Н). Авторы выражают благодарность А.В. Долбину за полезные дискуссии.

1. B. Sundqvist. *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 590 (2003).
2. S.A. FitzGerald, S. Forth, and M. Rinkoski. *Phys. Rev.* **B65**, 140302 (2002).
3. S.A. FitzGerald, R. Hannachi, D. Sethna, M. Rinkoski, K.K. Sieber, and David S. Sholl. *Phys. Rev.* **B71**, 045415 (2005).
4. B.P. Uberuaga, A.F. Voter, K.K. Sieber, and D.S. Sholl. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105901 (2003).
5. К.А. Яготинцев, И.В. Легченкова, Ю.Е. Стеценко, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный (готовится в печать).
6. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist. *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 596 (2005).
7. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova. *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005).
8. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.Н. Изотов, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **47**, 865 (2005).
9. К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, Ю.Е. Стеценко, I.V. Legchenkova, and A.I. Prokhvatilov. *Physica* **B381**, 224 (2006).
10. B. Morosin, J.D. Jorgensen, Simine Short, G.H. Kwei, and J.E. Schriber. *Phys. Rev.* **B53**, 1675 (1996).
11. B. Morosin, Zhongbo Hu, J.D. Jorgensen, Simine Short, J.E. Schriber, and G.H. Kwei. *Phys. Rev.* **B59**, 6051 (1999).
12. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
13. E.A. Katz, A.I. Shames, D. Faiman, S. Shtutina, Y. Cohen, S. Coren, W. Kempinski, and L. Piekara-Sady. *Physica* **B273**, 934 (1999).
14. M. Tachibana, H. Sakuma, and H. Kojima. *J. Appl. Phys.* **82**, 4253 (1997).
15. Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Р.С. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995).
16. E.R. Petty and H. O'Neill. *Metallurg'a, January*, 25 (1961).
17. M. Haluska, M. Zehetbauer, M. Hulman, and H. Kuzmany. *Materials Science Forum* **210–213**, 267 (1996).
18. Дж. Кристиан, *Теория превращений в металлах и сплавах*, Мир, Москва (1978), ч. 1.
19. В.Д. Нацик, А.В. Подольский, *ФНТ* **26**, 304 (2000).

Hydrogen absorption and desorption kinetics in single crystals of fullerite C_{60} . Low-temperature micromechanical and structural characteristics of the solid solution $C_{60}(H_2)_x$

L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, Yu.E. Stetsenko, K.A. Yagotintsev, M.A. Strzhemechny, A.I. Prokhvatilov, Yu.A. Osipyanyan, A.N. Izotov, and N.S. Sidorov

The room temperature values of microhardness H_V and the lattice parameter a of C_{60} single crystals have been measured as a function of the hydro-

gen saturation time t at several saturation temperatures (250, 300, and 350 °C) and a fixed hydrogen pressure of 30 bar. Based on the measurements of both H_V and a the hydrogen absorption kinetics can be described by a simple exponential law with a single temperature-dependent characteristic time. In highly saturated samples the microhardness grew four-fold, while the lattice parameter increased by 0.2 % compared to the pristine C_{60} crystal. The temperature dependence of the microhardness H_V and the lattice parameter a of the $C_{60}(H_2)_x$ crystal was studied within the temperature range 77–300 K. Penetration of hydrogen considerably lowers the fcc-sc phase transition point, the transition becoming strongly extended in temperature. The dependence of the microhardness on the time of exposure to atmospheric air can be described by a sum of two exponential laws with appreciably different charac-

teristic times. Such a kinetics is supposedly controlled by two processes, namely, the hydrogen desorption from the sample, which entails a decrease in microhardness and a simultaneous penetration into the sample of gas impurities from the ambient air, which is accompanied by a hardening. The effect of H_2 molecules on the character of the molecular interaction in fullerite C_{60} and the intercalation-related processes of dislocation glide and microfracture are discussed.

PACS: 81.05.Tp Fullerenes and related materials;
62.20.Qp Tribology and hardness;
81.40.Cd Solid solution hardening, precipitation hardening, and dispersion hardening; aging.

Keywords: microhardness, lattice parameter, fullerite C_{60} , dislocation gliding, microfractures.