



УДК 548.55:762

© 2008

Член-корреспондент НАН України Ю. М. Солонин, В. Ф. Горбань,
Е. А. Грайворонская

Получение структуры и определение механических характеристик монокристаллического фуллерита C_{60}

The structure and mechanical properties of single crystals of fullerite C_{60} obtained by sublimation of a powder are investigated. The structure is studied by X-ray methods. The mechanical characteristics of the crystals are determined on the basis of microindentation with the use of the diagrams of loading and unloading.

Исследование физических свойств фуллеритов вызывает большой интерес. Фуллерит C_{60} представляет собой молекулярный кристалл, который при комнатной температуре и нормальном давлении имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), в узлах которой расположены молекулы C_{60} . В настоящее время получают монокристаллы фуллерита C_{60} размером порядка нескольких миллиметров.

Исследованию механических свойств монокристаллического фуллерита C_{60} ГЦК-фазы посвящен целый ряд работ. Н. П. Кобелев с соавторами [1] исследовали упругие и диссипативные свойства фуллерита, измеряя затухание и скорости звука в нем. Упругие модули материала определяли из соотношений, которые связывают их с плотностью образца, продольной и поперечной скоростью звука. В работе [2] систематизируются данные зависимости микротвердости от температуры для монокристаллов C_{60} . Показано, что микропластичность кристаллов имеет дислокационную природу. Микротвердость H_V определяли по микроиндентированию, при комнатной температуре она составила примерно 200 МПа, что сопоставимо со значениями H_V для графита, золота, кристаллов NaCl. Исследование особенностей микротвердости монокристаллического фуллерита C_{60} при проведении склерометрических испытаний описано в работе [3]. Микротвердость, по данным склерометрических испытаний, также составила 200 МПа.

Интересно отметить поведение монокристаллов во время нагружения, а также при выдержке под действием какой-то определенной нагрузки. Индентирование, при котором автоматически записывается диаграмма внедрения пирамидки, может быть очень информативным. Для исследования механических свойств монокристаллического фуллерита было решено воспользоваться именно этим методом с учетом получения дополнительной информации.



Рис. 1. Монокристаллы фуллерита C_{60}

Получение монокристаллов. Для проведения экспериментов по исследованию структуры и свойств фуллерита C_{60} монокристаллы синтезировали. Ранее, в работе [4], исследовались структуры тонких пленок фуллерита C_{60} . Однако следует отметить, что температура получения пленок на несколько сотен градусов ниже, чем температура получения монокристаллов. В связи с этим сравнение кристаллической структуры пленок и монокристаллов представляет интерес. Кристаллы получали методом сублимации и осаждения (рост происходит из пара) порошка C_{60} в вакууме. Начальный продукт — порошок фуллерита C_{60} чистотой 99%, свободный от загрязнения растворителем. Порошок помещали в кварцевую ампулу, после чего проводили вакуумирование до 10^{-5} мм рт. ст. при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин, затем ампулу запаивали. Подготовленную таким образом ампулу помещали в горизонтальную печь с двумя зонами. Выращивание монокристаллов проходило в двухзонной трубчатой печи при следующих условиях: в зоне I поддерживалась температура, необходимая для кристаллизации ($540\text{ }^{\circ}\text{C}$), а в зоне II — поддерживалась температура сублимации ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$). В процессе роста ампулу несколько раз переворачивали. При этом мелкие кристаллы подвергались сублимации. Время выдержки роста кристаллов приблизительно 20 ч.

Результаты и их обсуждение. Морфологию синтезированных монокристаллов иллюстрирует рис. 1. Исследование структуры полученных монокристаллов проводили, используя метод вращающегося кристалла, так как он является наиболее информативным. Этот метод основан на применении пучка рентгеновских монохроматических лучей. Узлы обратной решетки последовательно выводят на сферу отражения, для этого кристалл вращают во время съемки вокруг оси, которая располагается перпендикулярно падающему пучку [5].

Для съемки рентгенограммы вращения (рис. 2) был выбран монокристалл практически прямоугольной формы (кристалл № 1; см. рис. 1). Съемку производили в камере диаметром 0,075 м. Кристалл первоначально при помощи гониометрической головки юстировали так, чтобы ось вращения совпадала с кристаллографическим направлением [110]. Использовалось излучение хрома ($\lambda_{Cr} = 0,2291\text{ нм}$); время выдержки съемки 8 ч.

Анализ рентгенограммы показал, что исследуемый кристалл хорошо отъюстирован. На снимке видны пять слоевых линий: 0, +1, -1, +2, -2, линии расположены симметрично относительно нулевой линии, отмечается также хорошая симметрия левой и правой части рентгенограммы. Отражения на нулевой линии проиндицированы (результаты расче-

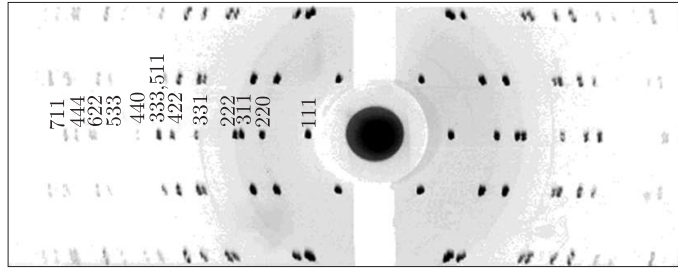


Рис. 2. Рентгенограмма монокристалла фуллерита C_{60}

тов приведены в табл. 1). Кристалл имеет ГЦК структуру. Наблюдается характерное для структуры фуллерита C_{60} отсутствие рефлекса 200. Период идентичности вдоль направления $[110]$ составил 1,0037 нм. Параметр решетки равен 1,4194(5) нм.

Для определения механических характеристик, был выбран один из полученных нами монокристаллов (кристалл № 2; см. рис. 1). Он был подвергнут микроиндентированию, которое проводилось по методике, описанной в статье [6]. Особенность данного исследования по сравнению с методами измерения твердости, применявшимися в упомянутых выше работах, заключалась в том, что можно было проследить динамику процесса: зависимость глубины внедрения индентора при изменении нагрузки. Для индентирования применяли трехгранную алмазную пирамидку — индентор Берковича с углом заточки 65° . Такой индентор имеет заостренную вершину, что позволяет повышать точность измерений. Нагружение происходило автоматически при комнатной температуре со скоростью 0,05 Н/с до 1Н, при этом записывалась диаграмма нагружения и разгрузки. Из диаграммы были получены следующие характеристики индентирования: P — нагрузка; h — глубина внедрения индентора; h_1 — глубина внедрения индентора при максимальной нагрузке; h_2 — глубина внедрения индентора после снятия нагрузки; h_p — расчетная глубина внедрения индентора при контакте между ним и материалом до полного нагружения P_{\max} . На рис. 3 показаны линии нагружения и разгрузки при индентировании монокристалла фуллерита C_{60} индентором Берковича.

Величину h_p [4] определяли по формуле

$$h_p = h_1 - 0,75 \cdot \frac{P_{\max}}{dP/dh_1}. \quad (1)$$

Таблица 1. Данные по индентированию рентгенограммы фуллерита C_{60}

Номер линии	L , мм	θ , град	d , нм	hkl
1	21,4	8,1748	0,8056	111
2	34,6	13,2172	0,5011	220
3	40,5	15,4710	0,4294	311
4	42,5	16,2350	0,4097	222
5	54,0	20,6280	0,3252	331
6	61,0	23,3020	0,2896	422
7	64,8	24,7536	0,2736	333,511
8	71,0	27,1220	0,2513	440
9	83,8	32,0116	0,2161	533
10	84,8	32,3936	0,2138	622
11	89,0	33,9980	0,2048	444
12	92,0	35,1440	0,1990	711

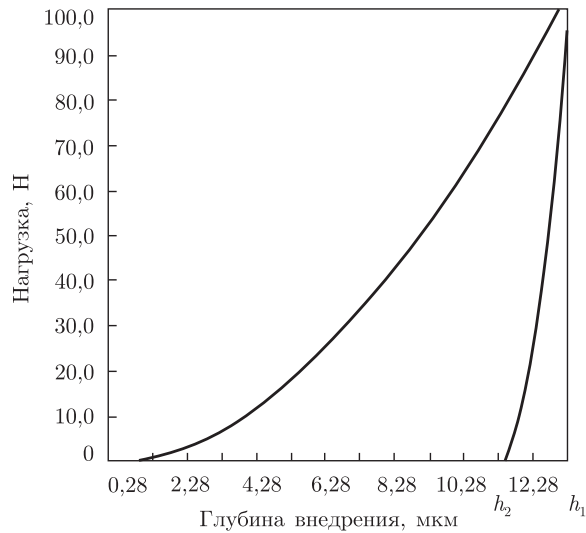


Рис. 3. Диаграмма индентирования монокристалла фуллерита C_{60}

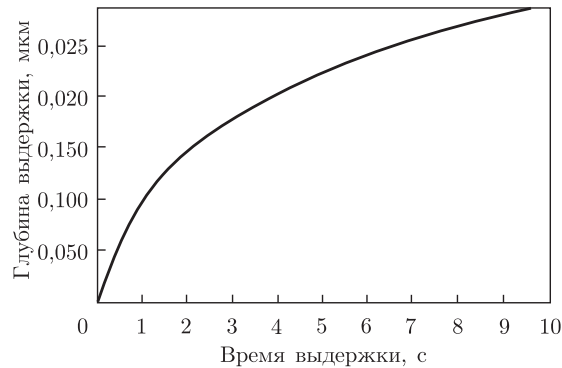


Рис. 4. График выдержки при максимальной нагрузке

По данным диаграммы для монокристалла фуллерита C_{60} величины h_1 , h_2 , h_p , равны соответственно 13,28, 11,28, 12,48 мкм.

Из диаграммы, представленной на рис. 3, можно определить работу по упругому оттеснению индентора при разгрузке — $A_{упр}$ (площадь, ограниченная линиями h_20 и h_p0), т.е. работу, которую производит индентор при внедрении по вытеснению объема материала $A_{выт}$ (площадь, ограниченная линиями $A0$ и $0h_p$), а также работу, которую выполняет индентор по упругому прогибу материала — $A_{пр}$ (площадь, ограниченная линиями h_p0 и $0h_1$).

Глубина отпечатка после полного нагружения при дальнейшей выдержке продолжает увеличиваться, после чего наступает прекращение внедрения индентора, т.е. прекращается ползучесть материала (рис. 4). Для наших монокристаллов фуллерита время, которое необходимо для прекращения ползучести, составляет примерно 10 мин. Глубина отпечатка (h_{max}) составила 0,3 мкм. При этом, зная величины h_{max} и P_{max} , можно получить информацию о деформации материала.

Используя данные, полученные из диаграммы индентирования, нами определены следующие величины, которые позволили охарактеризовать твердость и некоторые упругие характеристики монокристалла фуллерита C_{60} :

для определения твердости материала применяли выражение

$$H = \frac{\alpha P_{\max}}{h_p^2}, \quad (2)$$

где α — коэффициент, учитывающий форму индентора;

для определения модуля Юнга материала использовали формулу

$$E = \frac{0,96E^*}{1 - 0,000858E^*}, \quad (3)$$

где E^* — эффективный модуль Юнга, который учитывает упругое взаимодействие материала с индентором;

$$E^* = \frac{(dP/dh_{\max})\sqrt{\pi}}{2\sqrt{F}} \quad (4)$$

(здесь F — площадь проекции отпечатка).

Коэффициент пластичности материала $K_{\text{пл}}$ можно рассчитать, зная работу по упругому оттеснению индентора при разгрузке ($A_{\text{упр}}$) и работу по вытеснению материала при внедрении индентора ($A_{\text{выт}}$),

$$K_{\text{пл}} = 1 - \frac{A_{\text{упр}}}{A_{\text{выт}}}, \quad (5)$$

коэффициент релаксации материала находим по формуле

$$K_{\text{рел}} = (h_{\max} - h_p) \frac{P}{A_{\text{общ}}}, \quad (6)$$

где $A_{\text{общ}}$ — равно сумме работ по вытеснению ($A_{\text{выт}}$) и упругому прогибу материала ($A_{\text{упр}}$).

Для исследуемого нами кристалла фуллерита рассчитанная твердость составила 0,265 ГПа, величина модуля Юнга 12 ГПа, коэффициент пластичности оказался равным 0,880, а коэффициент релаксации составил 471,79.

Важной характеристикой материала при индентировании является отношение твердости материала к модулю нормальной упругости (E). Эта величина дает информацию о структурном состоянии материала. В нашем случае H/E равно 0,022. Величинами такого порядка обладают материалы, которые находятся в крупнозернистом состоянии, также это типично для монокристаллов. Что касается коэффициента пластичности, то $K_{\text{пл}} = 0,880$ — это значение близко к тому, которое имеют металлы, т. е. кристалл достаточно пластичен. По величине коэффициента релаксации можно говорить о том, что монокристаллы фуллерита характеризуются высокой склонностью к ползучести.

Таким образом, нами исследованы структуры и механические свойства монокристаллов фуллерита C_{60} . Монокристаллы для исследований получены методом сублимации порошка C_{60} в вакууме. Структурные рентгеновские исследования монокристаллов, проведенные методом вращающегося кристалла, показали, что кристалл фуллерита имеет ГЦК решетку.

При определении механических характеристик отношение твердости материала к модулю нормальной упругости составило 0,0222, что характерно для монокристаллов. На основании проведенных расчетов был сделан вывод о том, что кристаллы достаточно пластичны и обладают высокой склонностью к ползучести.

1. Кобелев Н. П., Моравский А. П., Сойфер Я. М. и др. Упругие и диссипативные свойства фуллерита // Физика тверд. тела. – 1994. – **36**, № 9. – С. 2732–2737.
2. Нацик В. Д., Лубенец С. В., Фоменко Л. С. Влияние ориентационного упорядочения молекул на подвижность дислокаций в фуллерите C_{60} // Физика низк. температур. – 1996. – **22**, № 3. – С. 337–344.
3. Мелентьев А. Г., Классен Н. В., Кобелев Н. П. и др. Об особенностях микротвердости монокристаллического фуллерита C_{60} при склерометрических испытаниях // Физика тверд. тела. – 1999. – **41**, № 6. – С. 1119–1123.
4. Солонін Ю. М., Грайворонська К. О., Непійко С. О., Кліменков М. Дослідження структури тонких плівок фулериту C_{60} методом високороздільної електронної мікроскопії // Зб. наук. праць. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – Київ: Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2005. – Т. 3, № 2. – С. 313–319.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – С. 222–226.
6. Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А. Микроиндентирование наноламинатов Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 инденторами с углами заточки 45–85 градусов // Металлофиз. нов. технологии. – 2006. – **28**, № 1. – С. 67–82.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 07.09.2007