

# Микромеханические свойства монокристаллов фуллерита $C_{70}$ в интервале температур 77–350 К

С.В. Лубенец<sup>1</sup>, В.Д. Нацик<sup>1,2</sup>, Л.С. Фоменко<sup>1</sup>, А.В. Русакова<sup>1</sup>, Ю.А. Осипьян<sup>3</sup>,  
В.И. Орлов<sup>3</sup>, Н.С. Сидоров<sup>3</sup>, А.Н. Изотов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И.Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: lubenets@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН, пр. Институтский, 15, г. Черноголовка, 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 3 августа 2011 г., после переработки 12 октября 2011 г.

Выращены ГПУ монокристаллы фуллерита  $C_{70}$  размером до 1–2 мм, что позволило впервые исследовать их низкотемпературные механические свойства. Методами оптической микроскопии и микроиндентирования изучены морфология кристаллов  $C_{70}$ , анизотропия микропластичности и температурная зависимость микротвердости по Виккерсу  $H_V(T)$  в интервале температур 77–350 К, включающем все известные фазовые переходы в этих кристаллах. Проанализирована связь особенностей на зависимости  $H_V(T)$  с ориентационными фазовыми превращениями. Предполагается, что анизотропия микропластичности в кристаллах  $C_{70}$  коррелирует с активными системами скольжения.

Вирощені ГЦП монокристали фулериту  $C_{70}$  розміром до 1–2 мм, що дозволило вперше дослідити їх низькотемпературні механічні властивості. Методами оптичної мікроскопії та мікроіндентування вивчено морфологію кристалів  $C_{70}$ , анізотропію мікропластичності та температурну залежність микротвердості по Віккерсу  $H_V(T)$  в інтервалі температур 77–350 К, що включає всі відомі фазові переходи в цих кристалах. Проаналізовано зв'язок особливостей на залежності  $H_V(T)$  з орієнтаційними фазовими перетвореннями. Припускається, що анізотропія мікропластичності в кристалах  $C_{70}$  корелює з активними системами ковзання.

PACS: 81.05.Tr Фуллерены и родственные материалы;  
81.40.Lm Деформация, пластичность и ползучесть;  
**62.25.-g** Механические свойства наномасштабных систем.

Ключевые слова: монокристаллы фуллерита  $C_{70}$ , микротвердость, анизотропия микропластичности.

## 1. Введение

Молекула фуллерена  $C_{70}$  имеет симметрию  $D_{5h}$  и форму, близкую к вытянутому эллипсоиду вращения. Поверхность эллипсоида составлена из правильных шести- и пятиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода. Высота молекулы вдоль длинной оси эллипсоида равна примерно 0,78 нм. Диаметр экваториальной окружности, проходящей через центры атомов углерода, составляет 0,694 нм, а диаметр окружности, отстоящей от экваториальной плоскости на один слой, немного больше — 0,699 нм. Это означает, что структура молекулы  $C_{70}$  характеризуется слабой перетяжкой в экваториальной плоскости. Строение молекулы  $C_{70}$  подробно изучено в работе [1], ее детальное описание приведено в обзоре [2]. О полу-

чении фуллерита  $C_{70}$  (твердотельное состояние этой модификации углерода) подробно сообщено в 1990 г. в работе [3], а первые кристаллы миллиметровых размеров были выращены из паровой фазы в 1996 г. [4].

Эллипсоидальная форма молекулы определяет существенное отличие кристаллогеометрических и физико-механических свойств фуллерита  $C_{70}$  от ранее изученного фуллерита  $C_{60}$ , молекула которого имеет икосаэдрическую симметрию  $Ih$  и близкую к сферической форму [2].

При достаточно высокой температуре молекулы в фуллерите  $C_{70}$  находятся в состоянии почти свободного вращения относительно своих центров масс. В этой ориентационно разупорядоченной фазе реализуются две возможные структуры плотно упакованных шаров: ГЦК решетка ( $Fm\bar{3}m$ ) с последовательностью упаков-

ки АВСАВС... и «идеальная» ГПУ решетка ( $P6_3/mmc$  с соотношением параметров  $c/a = 1,63$ ) с последовательностью упаковки АВАВ... Небольшая разница в энергиях этих двух структур обуславливает их возможное сосуществование или отдельный рост в виде кристаллов малых размеров [5,6].

При охлаждении в обеих структурах фуллерита  $C_{70}$  происходят два фазовых превращения первого рода, связанных с ориентационным упорядочением молекул. Вращение молекул вымораживается в два этапа: сначала прекращается вращение вокруг короткой оси при его сохранении относительно длинной оси (промежуточная фаза); при низкой температуре вращение вымораживается полностью и формируется ориентационно упорядоченная структура.

Для высокотемпературной ГЦК фазы при понижении температуры наблюдается такая последовательность решеточных превращений: ГЦК ( $\gamma$ -фаза)  $\rightarrow$  ромбоэдрическая ( $\beta$ -фаза)  $\rightarrow$  моноклинная ( $\alpha$ -фаза). По данным работы [7], температуры переходов  $\alpha$ - $\beta$  и  $\beta$ - $\gamma$  при нагревании образца с исходной моноклинной структурой следующие:  $T_{\alpha-\beta} = 295$  К,  $T_{\beta-\gamma} = 345$  К. Значения температур переходов зависят от термической предыстории, степени чистоты и структурного совершенства исследуемого материала. В [8] показано, что примесь  $C_{60}$  сильно смещает оба перехода в сторону низких температур. В номинально чистом фуллерите  $C_{70}$  переходы наблюдали при следующих температурах:  $T_{\alpha-\beta} = 282$  К, а  $T_{\beta-\gamma} = 361$  К. Промежуточная  $\beta$ -фаза образуется, когда начальная кубическая решетка испытывает ромбоэдрическое искажение: происходит вытягивание кубической элементарной ячейки вдоль одного из диагональных направлений  $\langle 111 \rangle$  в результате ориентирования вдоль этого направления длинных осей молекул  $C_{70}$ . Каждая ГЦК элементарная ячейка с  $a = 14,943$  Å трансформируется в одну из четырех ромбоэдрических ячеек в тригональной пространственной группе ( $R\bar{3}m$ ) с параметром решетки 14,96 Å и уменьшением угла между ребрами до  $85,7^\circ$ . Наличие в ГЦК решетке четырех равноправных направлений  $\langle 111 \rangle$  приводит к формированию четырех по-разному ориентированных ромбоэдрических доменов [9]. При более низких температурах исчезает также тепловое вращение молекул вокруг длинных осей и происходит переход фуллерита в моноклинную структуру ( $P2_1$  или  $C2$ ). Порядок укладки плотно упакованных слоев молекул при этих фазовых переходах сохраняется. При медленном изменении температуры все три фазы обратимо равновесны [7].

Определенный остаточный беспорядок в фуллерите  $C_{70}$  может существовать даже при температурах ниже 280 К [7]. В [10] наблюдалась тепловая аномалия при температуре 50 К, которая связывается с фазовым переходом второго рода типа ориентационного стеклования.

Если при высокой температуре исходной является «идеальная» ГПУ структура, то при охлаждении наблюдается следующая последовательность решеточных превращений: ГПУ ( $\gamma'$ -фаза)  $\rightarrow$  деформированная ГПУ (ДГПУ  $\gamma''$ -фаза)  $\rightarrow$  моноклинная ( $\alpha$ -фаза). Согласно данным [5], температуры переходов имеют следующие значения:  $T_{\alpha-\gamma'} = 276$  К,  $T_{\gamma''-\gamma'} = 337$  К. Промежуточную ДГПУ структуру можно описать как «деформированную» ГПУ структуру, вытянутую вдоль оси  $c$  ( $c/a \approx 1,82$ ) в результате ориентирования длинных осей молекул в этом направлении. Прекращение теплового вращения молекул вокруг длинных осей при температуре перехода  $T_{\gamma''-\alpha}$  превращает ДГПУ структуру в моноклинную [5,8].

При термодиклировании все перечисленные выше структурные превращения сопровождаются температурным гистерезисом. Переходы структур ГЦК  $\rightarrow$  ромбоэдрическая ( $\gamma$ - $\beta$ ) и ГПУ  $\rightarrow$  ДГПУ ( $\gamma'$ - $\gamma''$ ) характеризуются значительным переохлаждением  $\Delta T$  до 50 К и 15 К соответственно. Для переходов ромбоэдрическая  $\rightarrow$  моноклинная ( $\beta$ - $\alpha$ ) и ДГПУ  $\rightarrow$  моноклинная ( $\gamma''$ - $\alpha$ ) температурный гистерезис мал (1–2 К). Эти данные были получены в калориметрических измерениях на двухфазных образцах, состоявших преимущественно из ГЦК фазы, но содержавших небольшое количество ГПУ фазы [8]. В работах [11,12] фазовый переход ДГПУ  $\rightarrow$  ГПУ ( $\gamma''$ - $\gamma'$ ) наблюдался при температурах 340 К [11] и 348 К [11,21] с переохлаждением  $\Delta T = 35$  К и  $\Delta T = 40$  К при обратном переходе ГПУ  $\rightarrow$  ДГПУ ( $\gamma'$ - $\gamma''$ ), т. е.  $T_{\gamma'-\gamma''} = 305$  К [11] и близкое к этому значение  $T_{\gamma'-\gamma''} = 308$  К [12].

Критический обзор данных о структуре и фазовых переходах в фуллерите  $C_{70}$  приведен в статье [13].

Структура фуллерита  $C_{70}$  и ее изменение с температурой влияют на физические, в том числе и на механические свойства кристаллов. Данная статья посвящена исследованию микромеханических свойств монокристаллов  $C_{70}$  и влияния на них структурных фазовых превращений. Особое внимание уделено области температур ниже комнатной, для которой полностью отсутствовали какие-либо сведения о механических характеристиках этих кристаллов.

## 2. Образцы фуллерита $C_{70}$ и методика эксперимента

Монокристаллы  $C_{70}$  выращены из газовой фазы. Исходный порошок фуллерита  $C_{70}$  чистотой 99,5% дополнительно очищали в два этапа в кварцевой ампуле в динамическом вакууме  $\sim 10^{-3}$  Торр. На первом этапе при температуре 300–400 °С в течение 2–3 часов проходила очистка от следов органических растворителей. На втором этапе при температуре 630–680 °С порошок испарялся и конденсировался на холодной

части ампулы. При этом происходила очистка от других примесей, в частности от кислорода.

После описанной процедуры навеску порошка массой 1–2 г помещали в кварцевую ампулу диаметром 9–10 мм, откачивали до остаточного давления  $\sim 10^{-4}$  Торр и ампулу запаивали. Ампулу помещали в горизонтальную печь сопротивления, нагретую до температуры 680 °С. В печи создавали температурный градиент 2–3° на длине 100–120 мм (длина ампулы). Продолжительность процесса роста монокристаллов составляла четверо суток. После охлаждения до комнатной температуры кристаллы извлекали из ампулы, визуально сортировали по качеству и размерам, помещали в новые стеклянные ампулы, которые вакуумировали. Кристаллы хранили защищенными от света до проведения экспериментов.

Выращенные и исследованные в данной работе кристаллы  $C_{70}$  имели ГПУ морфологию и линейные размеры до 2 мм. Внешний вид одного из кристаллов с размерами порядка  $1 \times 1 \times 1$  мм показан на рис. 1,а: верхняя грань кристалла отвечает кристаллографической плоскости (0001), а боковые грани — плоскостям пирамиды  $\{1\bar{1}01\}$  с углом  $\alpha \approx 75^\circ$  между ребрами. На горизонтальной плоскости (0001) виден нарост паразитного кристалла. Развертка поверхности другого кристалла  $C_{70}$  показана на рис. 1,б; здесь четко различаются три типа габитусных плоскостей кристалла: плоскость базиса (0001), плоскость пирамиды  $\{1\bar{1}01\}$  и плоскость призмы  $\{10\bar{1}0\}$ . Часть выращенных кристаллов имела не объемную, а пластинчатую форму с основной гранью (0001). Измерение микротвердости проводили на кристаллах обоих типов.

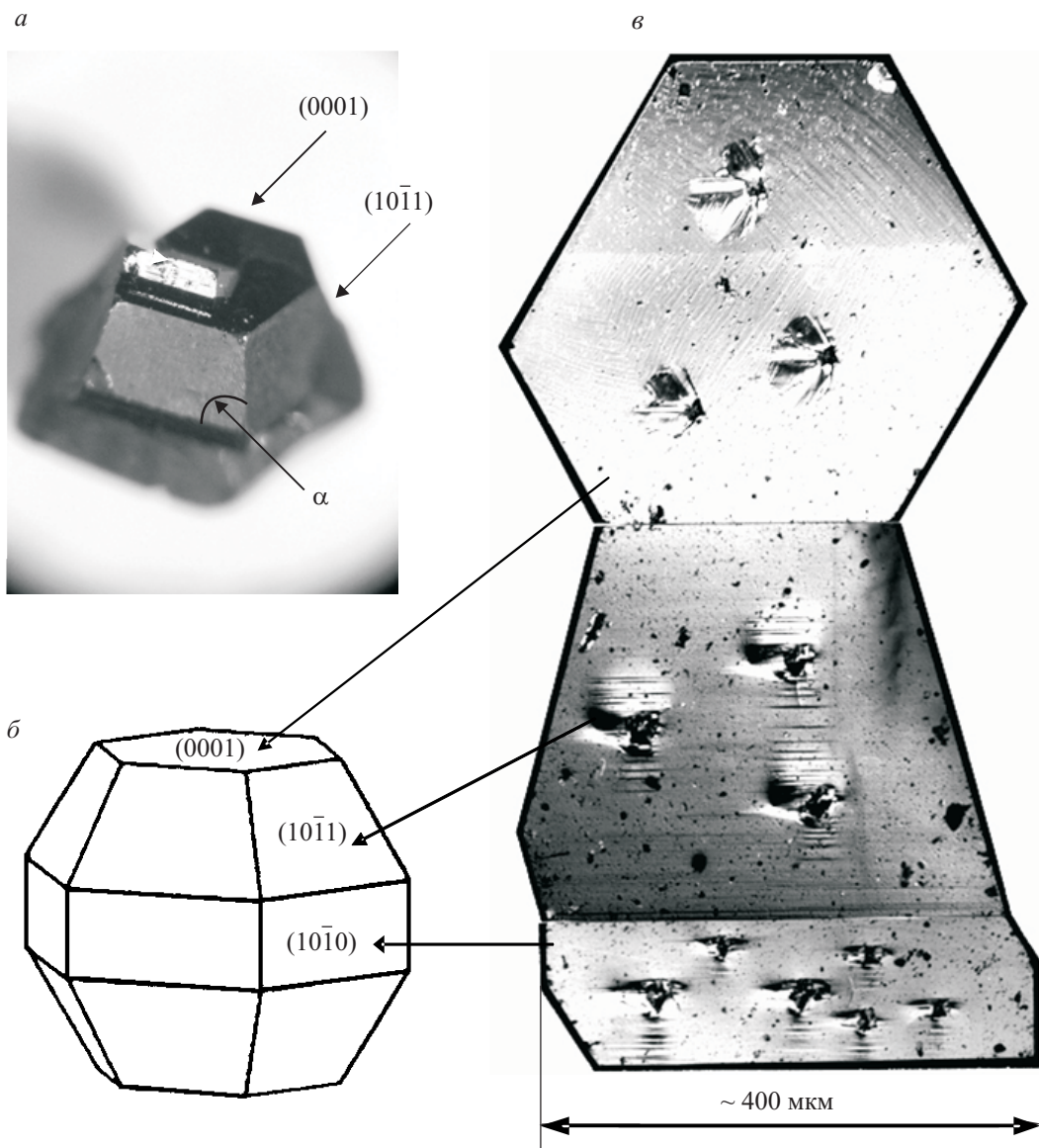


Рис. 1. Реальная (а) и теоретическая (б) морфология кристаллов  $C_{70}$ . На развертке одного из кристаллов (в) показаны отпечатки индентора на базисной (0001), пирамидальной  $\{10\bar{1}1\}$  и призматической  $\{10\bar{1}0\}$  плоскостях; на двух последних плоскостях вблизи отпечатков индентора, нанесенных при  $P = 0,05$  Н, видны ступени скольжения, параллельные линиям пересечения плоскостей наблюдения с базисной плоскостью.

Известно, что габитус кристаллов определяется кристаллографическими плоскостями с минимальной поверхностной энергией. Возможная морфология кристаллов  $C_{70}$  теоретически рассчитана в работе [6] с использованием потенциала Леннарда–Джонса для описания межмолекулярного взаимодействия и показана на рис. 1,б для кристаллов  $C_{70}$ , имеющих ГПУ решетку. Сравнение предсказанной морфологии с формой кристаллов, выращенных в данной работе, показывает их хорошее согласие.

Оптические исследования габитусных поверхностей наших монокристаллов  $C_{70}$  показали, что они не являются такими ровными и зеркально-гладкими, как габитусные плоскости  $\{100\}$  и  $\{111\}$  кристаллов фуллерита  $C_{60}$ , выращенных из газовой фазы [4]. На плоскости (0001) кристаллов  $C_{70}$  наблюдались кристаллографически ориентированные шероховатости (рис. 2,а), которые имели тонкую структуру (рис. 2,б). По-видимому, эти шероховатости и их тонкая структура возникли при охлаждении выращенного кристалла. Они устойчивы, на них не влияет даже значительная внешняя деформация, локализованная около отпечатка индентора, как видно на рис. 2,б. Рельеф на плоскости  $\{1\bar{1}01\}$  (рис. 2,в) имеет одну четкую ориентацию, параллельную следу плоскости базиса (0001) (направление типа  $\{11\bar{2}0\}$ ).

Кроме того, на обеих габитусных плоскостях наблюдались зигзагоподобные линии, особенно густо расположенные на плоскости пирамиды (рис. 2,в). Они, вероятно, представляют собой поверхностные микротрещины. Такие трещины могли появиться при охлаждении как способ релаксации внутренних напряжений, возникающих в результате фазового перехода ГПУ→ДГПУ ( $\gamma'-\gamma''$ ), при котором существенно увеличивается параметр решетки в направлении оси  $c$ . Природа шероховатостей, зигзагообразных линий, их структурных особенностей и влияние их на физико-механические свойства кристаллов требуют дальнейшего исследования.

Разрушительное влияние внутренних напряжений, обусловленных фазовым переходом ДГПУ→ГПУ, мы наблюдали в области повышенных температур при измерении температурной зависимости микротвердости кристаллов  $C_{70}$ . Морфология поверхности кристалла, который нагревался до температуры, превышающей температуру фазового превращения, показана на рис. 2,г.

Изучение механических свойств фуллеритов, особенно при низких температурах, сопряжено с целым рядом методических трудностей. Малые размеры и форма этих кристаллов ограничивают использование таких стандартных методов, как деформация сжатием

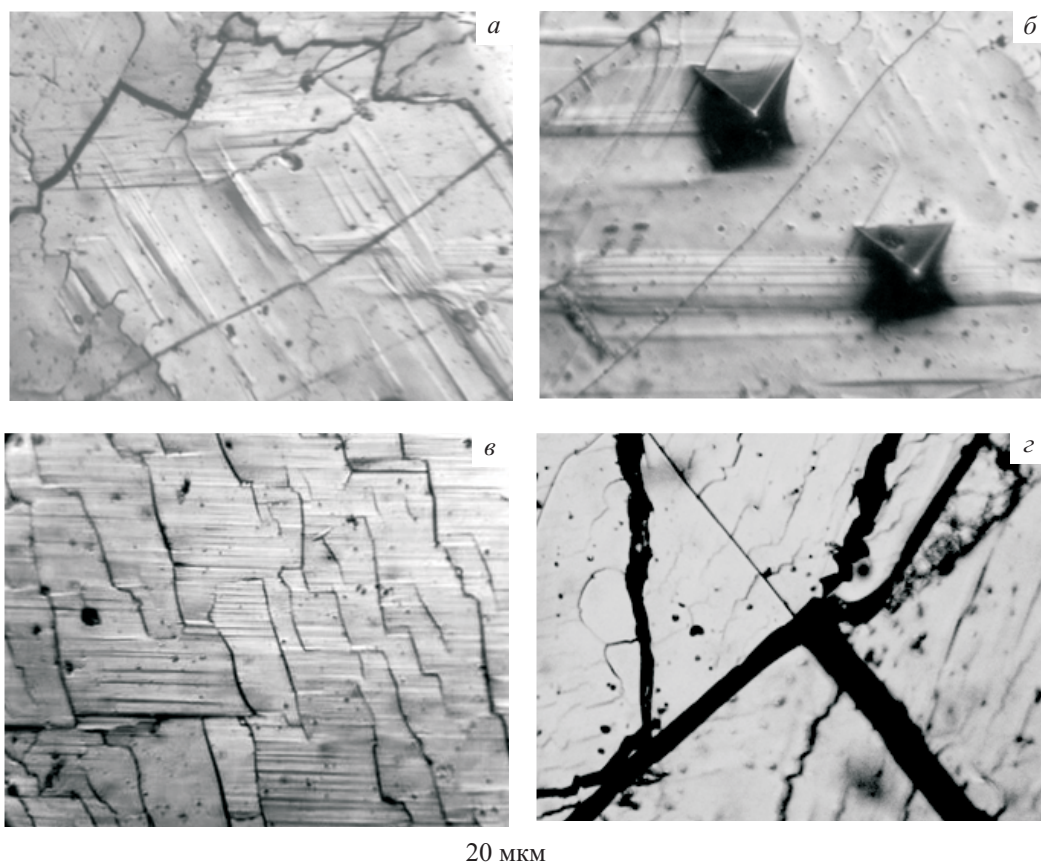


Рис. 2. Микроструктура габитусных базисной (0001) (а, б, в) и пирамидальной  $\{1\bar{1}01\}$  (г) плоскостей кристаллов  $C_{70}$  до (а, б, в) и после (г) нагревания до температуры, превышающей температуру фазового превращения ДГПУ → ГПУ  $T_{\gamma''-\gamma'} = 348$  К.

или растяжением с постоянной скоростью, релаксация напряжений или ползучесть. В исследовании механических свойств таких малых объектов наиболее подходящим является метод микроиндентирования. Его эффективность продемонстрирована ранее при изучении монокристаллов фуллерита  $C_{60}$  [14] такого же небольшого размера, как и кристаллы  $C_{70}$ . Этот метод отличается не только своей простотой. Он полезен при сравнении механического поведения различных материалов, позволяет проводить локальные измерения твердости отдельных фаз, зерен и межзеренных границ, исследовать анизотропию механических свойств. Наличие высокого гидростатического давления под тупым индентором обеспечивает пластическую деформацию при более низких температурах, чем это возможно в случае других методик, а также в материалах, хрупких по своей природе. Этот метод также чрезвычайно удобен при изучении влияния фазовых переходов на механические свойства, поскольку позволяет получить на одном образце очень подробную температурную зависимость такой механической характеристики, как микротвердость; изменение температуры можно проводить с шагом 1–2 К.

Эксперименты по индентированию при комнатной и более высоких температурах были выполнены в среде атмосферного воздуха на приборе ПМТ-3 и на микроскопе Neophot, снабженных специальными высокотемпературными приставками. В интервале температур 77–290 К индентирование проводили в парах азота и в жидком азоте на приборе со свободно подвешенным индентором [15]. При комнатной температуре нагрузку на индентор  $P$  варьировали в пределах 0,005–0,5 Н, а при низких температурах измерения проводили при  $P \approx 0,05$  Н. Время опускания и подъема индентора составляло  $\sim 5$  с, время статического действия нагрузки  $\sim 10$  с. При каждой температуре (нагрузке) на поверхность монокристалла наносили 5–10 уколов.

Микротвердость по Виккерсу определяли по формуле

$$H_V = 1,854 \frac{P}{(2a)^2},$$

где  $P$  — нагрузка на индентор,  $2a$  — длина диагонали отпечатка. Вычисленные значения микротвердости усредняли по всем отпечаткам. Зависимости  $H_V(P)$  и  $H_V(T)$  построены по средним значениям микротвердости.

Эксперименты показали, что для ГПУ кристаллов  $C_{70}$  в условиях действия сосредоточенной силы характерна анизотропия микропластической деформации. В связи с этим подобные опыты по индентированию были проведены на кристаллах Zn, которые имеют такую же ГПУ структуру с соотношением параметров  $c/a = 1,82$ , как и  $C_{70}$  при комнатной температуре. Сопоставление результатов исследования позволило частично прояснить причину наблюдаемой анизотропии.

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

#### 3.1. Анизотропия микротвердости

Анизотропия упругопластической деформации в экспериментах по микроиндентированию проявляется, во-первых, в зависимости величины микротвердости от азимутальной ориентации пирамидального индентора по отношению к осям симметрии кристалла и, во-вторых, в различии значений микротвердости для разных плоскостей индентирования. Эти два типа проявления анизотропии микротвердости принято для краткости называть анизотропией первого рода и анизотропией второго рода соответственно [16–18].

При индентировании плоскости базиса монокристаллов  $C_{70}$  не обнаружено заметного влияния азимутальной ориентации индентора на величину микротвердости, форма отпечатка была близка к квадратной, но с вогнутыми сторонами (рис. 2, б). В то же время на плоскостях пирамиды (рис. 3, а) и призмы (рис. 3, б) формировались отпечатки ромбической формы независимо от величины нагрузки на индентор. На этих плоскостях выделенным было направление типа  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (след плоскости базиса). Длина диагонали отпечатка в этом направлении существенно меньше, чем длина другой диагонали. Количественные характеристики

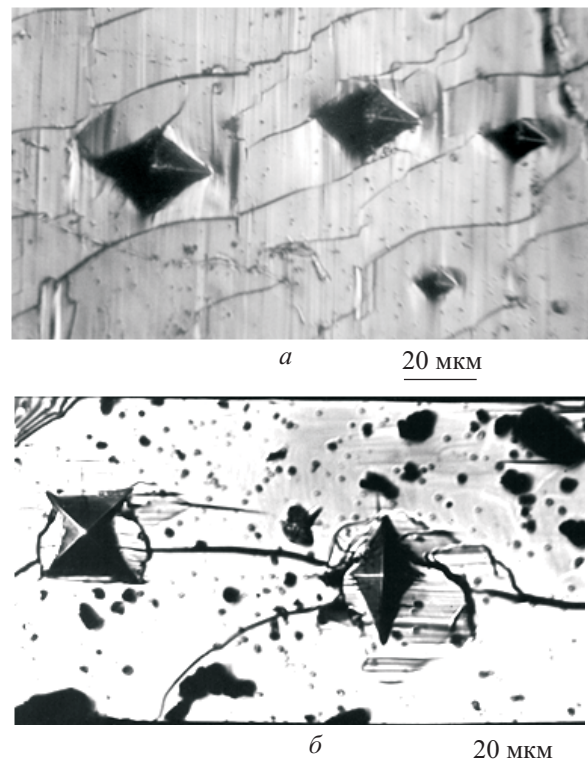


Рис. 3. Отпечатки индентора на габитусных плоскостях монокристаллов  $C_{70}$ : плоскость пирамиды  $(1\bar{1}01)$  ( $P = 0,05; 0,02$  и  $0,01$  Н для трех верхних отпечатков) (а), плоскость призмы  $(10\bar{1}0)$  ( $P = 0,05$  Н) (б).  $T \approx 290$  К. Меньшая диагональ ромбических отпечатков параллельна следу плоскости базиса  $(0001)$ .

анизотропии (см. ниже) получены как раз в такой геометрии при индентировании плоскости пирамиды. При повороте диагонали индентора на  $45^\circ$  относительно направления  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  отпечаток приобретал форму бабочки, т.е. квадрата с вогнутыми в этом направлении сторонами, что наглядно демонстрирует рис. 3,б.

Анизотропию микротвердости I рода характеризуют параметром  $K_I = (a_2/a_1)^2$ , где  $2a_1$  и  $2a_2$  — длина меньшей и большей диагоналей отпечатка соответственно. Оказалось, что для плоскости пирамиды кристаллов  $C_{70}$  коэффициент  $K_I$  существенно зависит от нагрузки на индентор и температуры. Эти зависимости показаны на рис. 4. Видно, что при повышении величины нагрузки на индентор и понижении температуры коэффициент анизотропии уменьшается, т.е. отпечаток становится более симметричным (см. вставку на рис. 4,б). В области температур жидкого азота наблюдались квадратные отпечатки индентора (см. вставку на рис. 4,б).

Отклонение формы отпечатка от задаваемой пирамидой Виккерса может быть обусловлено упругим восстановлением отпечатка после поднятия индентора [18]. Кроме того, следует учитывать формирование вблизи отпечатков навалов, связанных с неоднородностью локальной пластической деформации. Упругое восстановление отпечатка оказывается существенным только для твердых материалов, для которых  $H_V$  составляет порядка нескольких гигапаскалей. Для мягкого фуллерита  $C_{70}$  главная причина искажения формы отпечатка связана, очевидно, с анизотропией пластической деформации под индентором. Описанные выше наблюдения показывают, что в кристаллах  $C_{70}$  легким является базисное скольжение. Степень анизотропии деформации в области отпечатка, по-видимому, зависит от активности дей-

ствующих систем скольжения и уровня напряжений под индентором, что в свою очередь определяется величиной нагрузки на индентор и температурой. Сильная зависимость формы отпечатков от азимутальной ориентации пирамидального индентора свидетельствует о значительной анизотропии пластических и упругих свойств кристаллов  $C_{70}$  ГПУ симметрии.

Описанные выше наблюдения анизотропии микропластической деформации фуллерита  $C_{70}$  были сопоставлены с данными исследования формы отпечатков индентора на плоскости призмы ГПУ монокристаллов Zn. По величине отношения  $c/a$  при комнатной температуре кристаллы Zn близки к  $C_{70}$ . Эксперименты не выявили влияния величины нагрузки на индентор на коэффициент анизотропии микротвердости в Zn, как это видно на рис. 5,а. Такое различие в поведении данных материалов может быть связано с тем, что, в отличие от кристаллов Zn, в фуллерите  $C_{70}$  вблизи отпечатков, нанесенных на плоскость пирамиды при больших нагрузках, образуются трещины (см. ниже), которые являются одним из механизмов релаксации напряжений. При понижении температуры анизотропия микротвердости в кристаллах Zn усиливалась: в интервале 300–77 К коэффициент анизотропии увеличился почти в два раза (рис. 5,б). Это может быть связано с повышением роли базисного скольжения в низкотемпературной деформации Zn, поскольку сопротивление пирамидальному скольжению, контролируемому преодолением дислокациями барьеров Пайерлса, при понижении температуры сильно возрастает [19]. В кристаллах  $C_{70}$  коэффициент анизотропии  $K_I$  уменьшается при понижении температуры и при 77 К становится равным 1: такое поведение естественно считать следст-

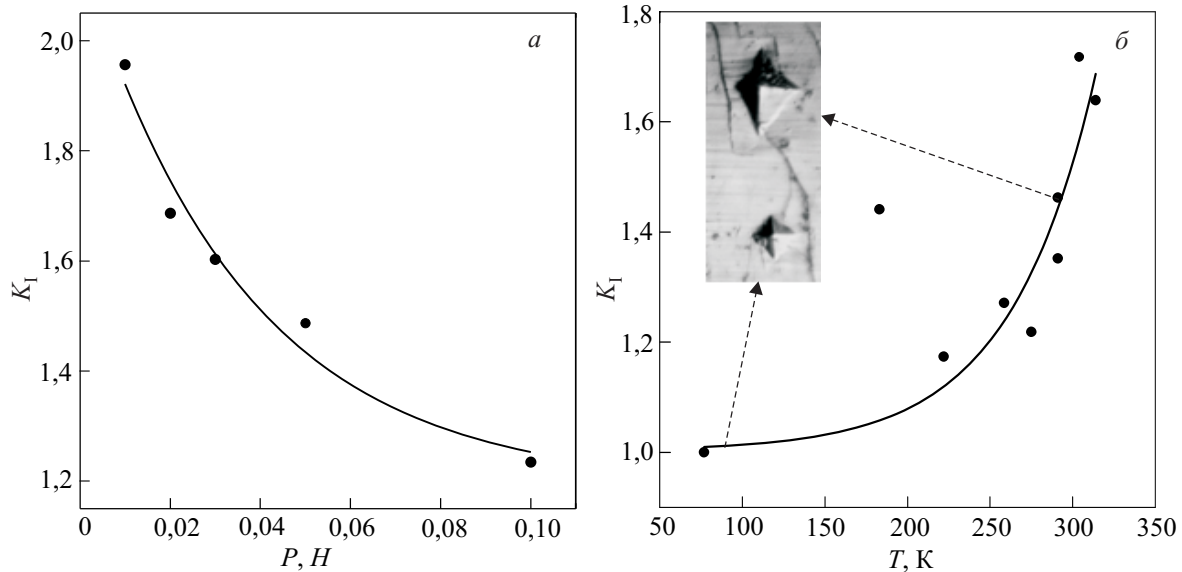


Рис. 4. Зависимость коэффициента анизотропии микротвердости первого рода  $K_I = (a_2/a_1)^2$  для плоскости пирамиды  $(1\bar{1}01)$  монокристалла фуллерита  $C_{70}$  от нагрузки на индентор при  $T = 291$  К (а) и от температуры при  $P = 0,05$  Н (б);  $2a_1$  и  $2a_2$  — длина меньшей и большей диагоналей отпечатка. На вставке к рис. 4,б — отпечатки, полученные при  $P \approx 0,05$  Н при температурах  $T = 291$  К и  $T = 77$  К; горизонтальная диагональ отпечатка параллельна следу плоскости базиса  $(0001)$ .

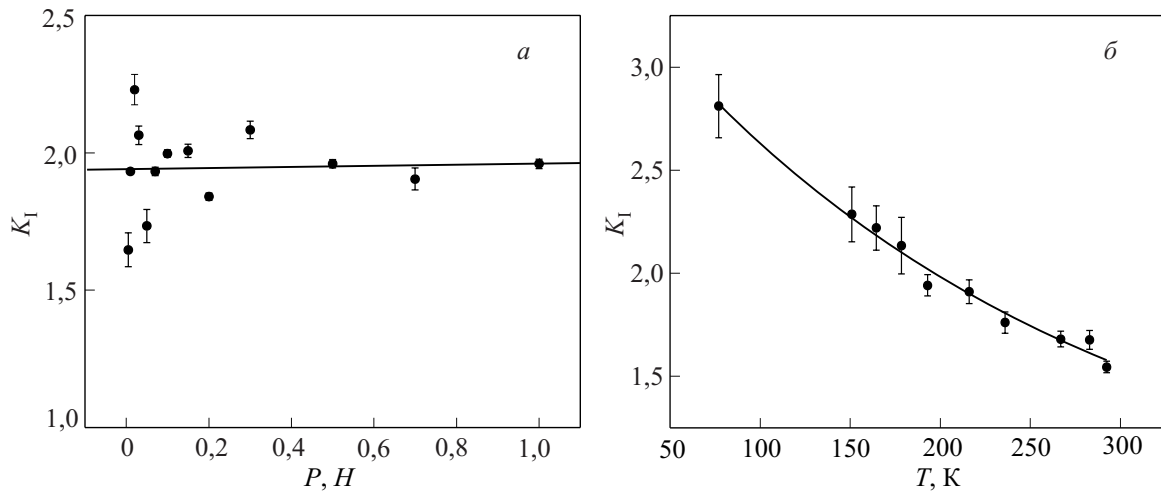


Рис. 5. Зависимость коэффициентов анизотропии микротвердости первого рода  $K_I = (a_2/a_1)^2$  на плоскости призмы  $(10\bar{1}0)$  монокристалла Zn от нагрузки на индентор при комнатной температуре (а) и от температуры при  $P = 1$  Н (б), угол между меньшей диагональю и следом плоскости базиса  $(0001)$  равен нулю и  $25^\circ$  для данных приведенных на рис. 5,а и б соответственно;  $2a_1$  и  $2a_2$  — длина меньшей и большей диагоналей отпечатка.

вием фазового перехода от ГПУ к моноклинной решетке при температуре  $T_{\gamma'-\alpha} \approx 276$  К. Симметричная форма отпечатка при низких температурах определяется, по-видимому, действием систем скольжения, которые свойственны моноклинной решетке.

Анизотропия микротвердости второго рода проявилась в том, что значения  $H_V$  кристаллов  $C_{70}$ , измеренные на плоскости базиса, оказались примерно в 1,4 (при температуре 220 К) и 1,8 (при температуре 350 К) раза ниже, чем полученные при индентировании плоскости пирамиды (см. рис. 8).

### 3.2. Влияние нагрузки на индентор

На рис. 6 показаны зависимости квадрата диагонали отпечатков  $(2a)^2$  от нагрузки на индентор  $P$ , полученные при комнатной температуре при индентировании двух габитусных плоскостей монокристаллов  $C_{70}$ : плоскости базиса (рис. 6,а) и плоскости пирамиды (рис. 6,б). Линейное соотношение между  $(2a)^2$  и  $P$ , соответствующее постоянству  $H_V(P) = 1,854 dP/d(2a)^2$ , наблюдалось в довольно широком интервале нагрузок ( $P \leq 0,20$  Н) при индентировании плоскости базиса.

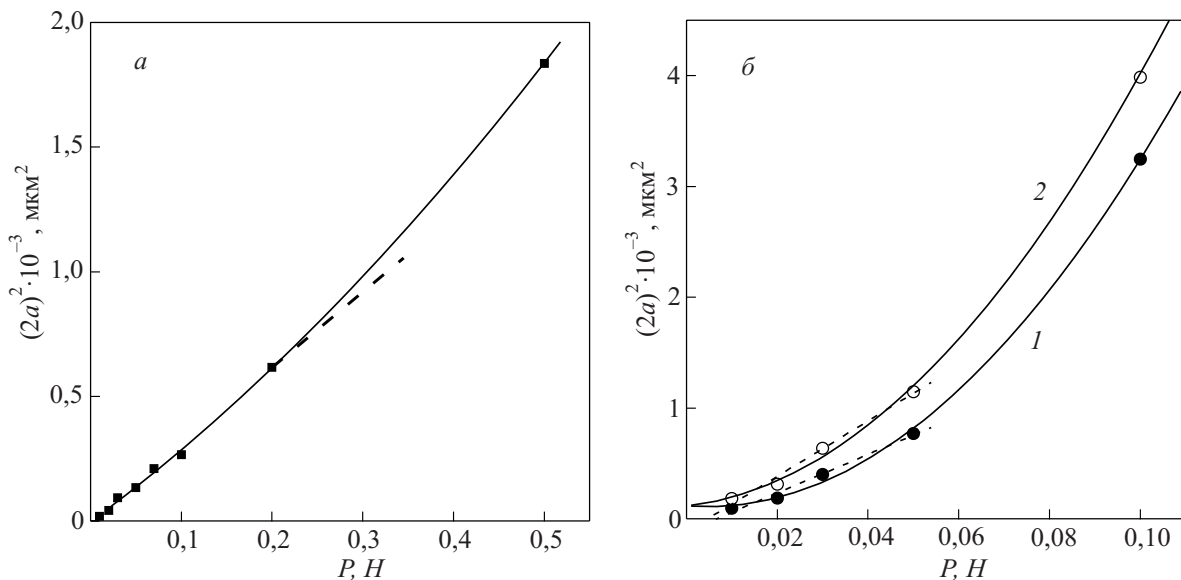


Рис. 6. Зависимость квадрата длины диагонали отпечатка на плоскости базиса  $(0001)$  (а) и плоскости пирамиды  $(1\bar{1}01)$  (б), 1 и 2 — меньшая и большая диагонали соответственно от величины нагрузки на индентор.  $T \approx 290$  К. Пунктиром показана линейная аппроксимация начального участка зависимостей. Величина микротвердости, определенная по начальному участку кривой, равна  $H_V \approx 65$  МПа (плоскость базиса  $(0001)$ ),  $H_V \approx 80$  МПа (плоскость пирамиды  $(10\bar{1}1)$ , кривая 2, большая диагональ).

Что касается плоскости пирамиды, то линейная аппроксимация оказалась возможной только при малых нагрузках  $P \leq 0,05$  Н. При больших нагрузках наблюдалось разрушение материала. Латеральные и радиальные трещины в окрестности отпечатков, как это видно на рис. 3,б, не имели строго кристаллографического направления, как в некоторых хрупких кристаллах. Шероховатость исходных поверхностей монокристаллов  $C_{70}$  способствовала трещинообразованию.

### 3.3. Температурная зависимость микротвердости монокристаллов фуллерита $C_{70}$

Исследования температурной зависимости микротвердости фуллерита  $C_{70}$  были выполнены в интервале температур 77–350 К. В низкотемпературной области 77–291 К измерения проводили при понижении температуры, а в высокотемпературной области — при ее повышении. Нижняя граничная температура обусловлена методикой получения низких температур в измерительном приборе [15], а верхняя близка к температуре фазового превращения ДГПУ  $\rightarrow$  ГПУ  $T_{\gamma''-\gamma'} = 348$  К [12].

Измерения микротвердости проводили при нагрузках, которые отвечали условию  $H_V(P) \approx \text{const}$ : при  $T \leq 300$  К это была минимально возможная нагрузка  $P = 0,05$  Н (вес индентора), а при  $T > 300$  К нагрузка составляла 0,02 Н.

На рис. 7 и 8 приведены зависимости  $H_V(T)$ , полученные при индентировании плоскости базиса и плос-

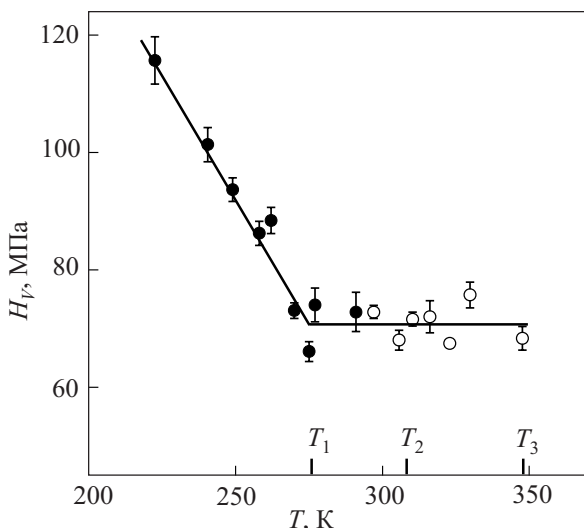


Рис. 7. Температурная зависимость микротвердости монокристалла  $C_{70}$ , полученная при индентировании плоскости базиса (0001) (нагрузка  $P = 0,05$  Н). Данные получены на низкотемпературном твердомере (темные значки) при понижении температуры и на микроскопе Neophot со специальной приставкой при повышении температуры (светлые значки).  $T_1 = T_{\gamma''-\alpha} = 276$  К — температура фазового перехода ДГПУ  $\rightarrow$  моноклинная решетка,  $T_2 = T_{\gamma''-\gamma'} = 308$  К — температура фазового перехода ГПУ  $\rightarrow$  ДГПУ (при охлаждении),  $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$  К — температура фазового перехода ДГПУ  $\rightarrow$  ГПУ (при нагревании).

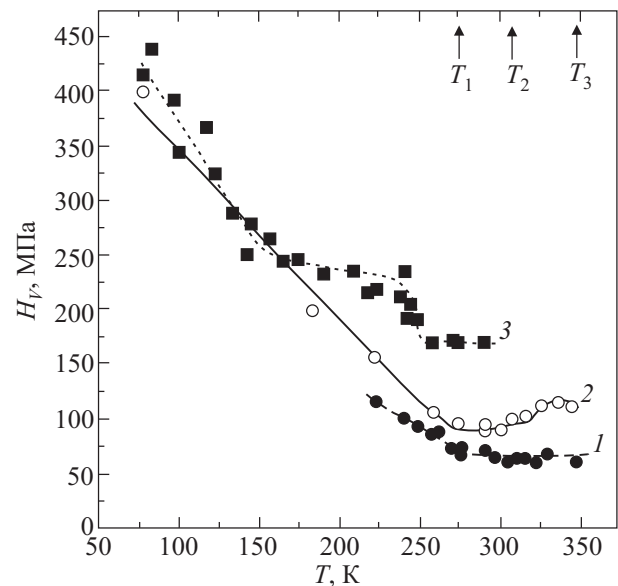


Рис. 8. Температурные зависимости микротвердости монокристаллов фуллеритов  $C_{70}$  (1 — базисная плоскость; 2 — пирамидальная плоскость, значения  $H_V$  рассчитаны по длинной диагонали отпечатка) и  $C_{60}$  (3 — плоскость куба (100)) [14]. Зависимость 1 совпадает с приведенной на рис. 7.  $T_1 = T_{\gamma''-\alpha} = 276$  К,  $T_2 = T_{\gamma''-\gamma'} = 308$  К,  $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$  К.

кости пирамиды; на оси температур символами  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  отмечены температуры фазовых переходов. Абсолютные значения микротвердости при комнатной температуре составили порядка 65–70 МПа для базисной плоскости и порядка 90–95 МПа для плоскости пирамиды. Эти значения в 1,5–2 раза ниже полученных в работах [4,12] на кристаллах  $C_{70}$ , а также измеренных нами на плоскости куба в кристаллах  $C_{60}$  и приведенных для сопоставления на рис. 8; при комнатной температуре в фуллерите  $C_{60}$   $H_V \approx 170$  МПа [14].

При переходе в высокотемпературную фазу наблюдалось сильное растрескивание поверхности, ее развороты, отклонение индентируемой грани от нормали к направлению индентирования. В результате при  $T > 350$  К отпечатки индентора становились недостаточно четкими, часто они были несимметричны из-за наклона поверхности, наблюдалось сильное растрескивание вокруг отпечатка. Таким образом, корректные измерения размеров отпечатков были затруднены. Лишь в нескольких случаях удалось выполнить измерения микротвердости высокотемпературной фазы. Эти измерения показали, что микротвердость в окрестности точки фазового перехода  $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$  К изменялась довольно слабо. Обратный переход в  $\gamma''$ -фазу происходил с переохлаждением примерно на 40 К при температуре  $T_2 = T_{\gamma''-\gamma'} \approx 308$  К, как и в [12].

Основные особенности температурной зависимости микротвердости воспроизводятся для всех испытанных образцов, они слабо чувствительны к типу плоскости



индентирования и обусловлены, очевидно, спецификой структуры фуллерита  $C_{70}$ . Первая из них — почти атермичность  $H_V$  в области  $T > T_1 = T_{\gamma''-\alpha} \approx 276$  К (или даже небольшой рост  $H_V$  при повышении температуры). Аналогичная особенность наблюдалась также в высокотемпературной (ГЦК) фазе кристаллов  $C_{60}$ . Она характерна для механических свойств высокосимметричных кристаллов и может быть признаком того, что ДГПУ фуллерит  $C_{70}$  ( $\gamma''$ -фаза) относится к пластичным молекулярным кристаллам.

Вторая особенность — излом на зависимости  $H_V(T)$  в окрестности низкотемпературного фазового перехода  $\gamma''-\alpha$ , который характеризуется значительным понижением симметрии кристаллической решетки (ДГПУ → моноклиная решетка). При температурах ниже 276 К наблюдается сильная температурная зависимость  $H_V$ , в результате микротвердость возрастает в несколько раз при понижении температуры от 276 К до 77 К.

Рост микротвердости в низкотемпературной моноклиной фазе может быть частично обусловлен ростом модулей упругости. К сожалению, в настоящее время отсутствуют сведения о температурной зависимости модулей Юнга в кристаллах  $C_{70}$ . Однако в любом случае этот рост не превышает нескольких десятков процентов, в то время как экспериментально наблюдаемый рост микротвердости составляет более 300%. Таким образом, нет сомнения в том, что основное приращение  $H_V$  при охлаждении обусловлено существенным влиянием на кинетику скольжения (подвижность дислокаций) термоактивационных процессов. Подобный сильный рост  $H_V$  наблюдался в кристаллах  $C_{60}$  при  $T < 160$  К (см. рис. 8): в этом случае он интерпретирован как следствие ориентационного стеклования и динамического взаимодействия дислокаций с заторможенным термически активированным вращением молекул в ПК фазе [14,20–22]. Аналогичный эффект возможен и в фуллерите  $C_{70}$  ниже температуры фазового перехода  $T_{\gamma''-\alpha} \approx 276$  К, где подвижность дислокаций может иметь особенность, обусловленную динамическим взаимодействием упругого поля краевых дислокаций с либрационным движением молекул относительно длинной оси.

Сопоставление температурных зависимостей микротвердости, полученных для кристаллов  $C_{70}$  и  $C_{60}$ , позволяет указать также их основные отличия: отсутствие ступеньки на зависимости  $H_V(T)$  для кристаллов  $C_{70}$ , отсутствие плато, примыкающего к указанной ступеньке со стороны низких температур. Причиной таких различий может быть, во-первых, отсутствие в кристаллах  $C_{70}$  аналога пентагональных и гексагональных конфигураций, присущих низкотемпературной фазе ПК  $C_{60}$ , наличие которых может обеспечить полочку на зависимости  $H_V(T)$  [20–22]. Во-вторых, процессы упорядочения молекул в кристаллах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , по-видимому, происходят по-разному и, соответственно, по-разному влияют на сопротивление движению дислокаций.

## Выводы

Проведенное исследование морфологии и микромеханических свойств монокристаллов фуллерита  $C_{70}$  позволяет сделать следующие выводы:

1. Установлено, что выращенные монокристаллы  $C_{70}$  имеют огранку, характерную для ГПУ кристаллов. Наиболее развитыми плоскостями огранки являются плоскость базиса (0001) и плоскость пирамиды (1  $\bar{1}$ 01).
2. Показано, что в кристаллах  $C_{70}$  фазовое превращение ДГПУ→ГПУ хорошо регистрируется методом оптической микроскопии, оно протекает с большим температурным гистерезисом (порядка 40 К) и сопровождается очень сильным растрескиванием поверхности. Не обнаружено заметного изменения микротвердости в точке этого фазового превращения.
3. Измерениями на габитусных плоскостях монокристаллов  $C_{70}$  (базисной и пирамидальной) установлена и подробно изучена анизотропия микротвердости. Обнаружено понижение анизотропии с ростом нагрузки на индентор и с понижением температуры.
4. Впервые установлена корреляция микротвердости с низкотемпературным структурным фазовым превращением в  $C_{70}$ . Обнаружен четкий излом на температурной зависимости микротвердости в области фазового перехода  $\gamma''-\alpha$  — слабая зависимость  $H_V(T)$  в ДГПУ фазе сменяется на сильную в моноклиной фазе. Эта особенность может быть обусловлена взаимодействием упругого поля краевых дислокаций с вращательными состояниями молекул  $C_{70}$ . Такое взаимодействие будет создавать дополнительный барьер для скольжения дислокаций.

Авторы выражают благодарность Ю.Г. Казарову за предоставление кристаллов Zn специальной ориентации для исследования анизотропии микропластической деформации и А.И. Прохватулову за ценные замечания по тексту статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы научных исследований «Наноструктурные системы, материалы, нанотехнологии» НАН Украины (проект 4/11 Nano) и Программы Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества».

1. D.R. McKenzie, C.A. Davis, D.J.H. Cockayne, D.A. Muller, and A.M. Vassallo, *Nature* **355**, 622 (1992).
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, *УФН* **163**, 33 (1993).
3. W. Kräthmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
4. K. Kojima, M. Tachibana, Y. Maekawa, H. Sakuma, M. Michijama, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *ASC Conf. Proc. Series Crystal Growth of Organic Materials*, A.S. Myerson, D.A. Green, and P. Meenan, (eds.) (1996), p. 231.

5. G. van Tendeloo, S. Amelinckx, J.L. de Boer, S. van Smaalen, M.A. Verheijen, H. Meekes, and G. Meijer, *Europhys. Lett.* **21**, 329 (1993).
6. M.A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer, P. Bennema, J.L. de Boer, S. van Smaalen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, S. Moto, and J. van Landuyt, *Chem. Phys.* **166**, 287 (1992).
7. G.B.M. Vaughan, P.A. Heiney, D.E. Cox, J.E. Fischer, A.R. McGhie, A.L. Smith, R.M. Strongin, M.A. Cichy, and A.B. Smith III, *Chem. Phys.* **178**, 599 (1993).
8. A.R. McGhie, J.E. Fischer, P.A. Heiney, P.M. Stephens, R.L. Cappelletti, D.A. Neumann, W.H. Mueller, H. Mohn, and H.U. Ter Meer, *Phys. Rev.* **B49**, 12614 (1994).
9. M.A. Verheijen, M.S. Couto, K.W.M. Koutstaal, and W.J.P. Van Enckevort, *Philos. Mag.* **A72**, 1141 (1995).
10. E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J.-P. Issi, C. Fabre, and A. Rassal, *Phys. Rev.* **B47**, 1705 (1993).
11. T. Mitsuki, Y. Ono, H. Horiuchi, J. Li, N. Kino, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6281 (1994).
12. M. Tachibana, T. Yamaguchi, K. Kojima, and H. Sakuma, *J. Appl. Phys.* **90**, 470 (2001).
13. А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **27**, 1406 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 1037 (2001)].
14. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.А. Аксенова, Р.С. Руофф, *ФНТ* **23**, 338 (1997) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **23**, 251 (1997)].
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. Нацик, С.В. Лубенец, *СФХТ* **4**, 2394 (1991).
16. С.Т. Лебедева, *Определение твердости минералов*, Изд-во АН СССР, Москва (1963).
17. В.К. Григорович, *Твердость и микротвердость металлов*, Наука, Москва (1976).
18. Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац, *Физика процессов микровдавливания*, Штиинца, Кишинев (1986).
19. И.В. Гектина, Ф.Ф. Лаврентьев, В.Д. Нацик, *ЖЭТФ* **79**, 1927 (1980).
20. В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, *ФНТ* **22**, 337 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 264 (1996)].
21. V.D. Natsik, S.V. Lubenets, and L.S. Fomenko, *Phys. Status Solidi A* **157**, 303 (1996).
22. В.Д. Нацик, А.В. Подольский, *ФНТ* **26**, 304 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 225 (2000)].

## Micromechanical properties of $C_{70}$ single crystals in the temperature range 77–350 K

S.V. Lubenets, V.D. Natsik, L.S. Fomenko,  
A.V. Rusakova, Yu.A. Osipyanyan, V.I. Orlov,  
N.S. Sidorov, and A.N. Izotov

Hexagonal single crystals of  $C_{70}$  up to a size down to 1–2 mm were grown which allowed for the first time to investigate their low-temperature mechanical properties. Morphology, microplasticity anisotropy and the temperature dependence of Vickers microhardness  $H_V(T)$  of the  $C_{70}$  crystals in the temperature range 77–350 K involving all known phase transitions have been studied with the aid of optical microscopy and microindentation. The association of the features of  $H_V(T)$  dependence with orientation phase transformations has been analyzed. It is suggested that anisotropy of microplasticity in the  $C_{70}$  crystals correlates with the active slip systems.

PACS: 81.05.Gp Fullerenes and related materials;  
81.40.Lm Deformation, plasticity, and creep;  
**62.25.-g** Mechanical properties of nanoscale systems.

Keywords: fullerite  $C_{70}$  single crystals, microhardness, anisotropy of microplasticity.