Физика низких температур, 1997, т. 23, № 3, с. 338–351

Структура, системы скольжения и микротвердость кристаллов C_{60}

С. В. Лубенец, В. Д. Нацик, Л. С. Фоменко, А. П. Исакина,
А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, Н. А. Аксенова

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47*
E-mail: lubenets@ilt.kharkov.ua

Р. С. Руофф

Department of Physics, cb. 1105, One Brookings Drive, Washington University, St Louis, MO 63130-4899, USA

Статья поступила в редакцию 1 июля 1996 г., после переработки 9 сентября 1996г.

Проведено комплексное исследование структуры и микропластичности особо чистого фуллерита C_{60}. Методом рентгеновской дифрактометрии изучены кристаллическая структура, параметры решетки и фазовые переходы в интервале температур 30–293 К. Установлена температура ориентационного фазового перехода порядок — беспорядок $T_c = 260$ К. В образцах обнаружено заметное количество областей с упаковочным беспорядком, которые приводят к размытию фазового перехода ГЦК→ПК в интервале $T_c \pm 3$ К. На зависимости параметра решетки $a(T)$ выявлены особенности при трех характерных температурах: T_c, при которой происходит скачок параметра решетки $\Delta a/a = 3{,}3\cdot10^{-3}$; $T_0 \simeq 155$ К и $T_g \simeq 95$ К, обусловленные началом и завершением процесса замораживания ориентаций молекул. Показано, что формирование ориентационного стекла сопровождается значительным увеличением ширины рентгеновских отражений. Изучены геометрия скольжения и температурная зависимость микротвердости H_V в интервале температур 81–293 К. Показано, что единственной системой скольжения в ГЦК и ПК фазах является система типа $\{111\}\langle110\rangle$. Величина H_V зависит от плоскости индентирования: $H_V^{111} > H_V^{100}$. Ниже T_c микротвердость довольно резко увеличивается (примерно на 30%). Температурный интервал этой особенности уменьшается после отжига кристалла в вакууме. При $T < T_0$ наблюдается существенное усиление зависимости $H_V(T)$. Показано, что нормированная на модуль упругости твердость C_{60} при сопоставимых гомологических температурах выше твердости типичных молекулярных кристаллов.

Проведено комплексне дослідження структури і мікропластичності особливо чистого фуллерита C_{60}. Методом рентгенівської дифрактометрії вивчено кристалічну структуру, параметри гратки і фазові переходи в інтервалі температур 30–293 К. Встановлено температуру орієнтаційного фазового переходу порядок — непорядок $T_c = 260$ К. В зразках виявлено помітну кількість областей з упакувальним непорядком, які призводять до розмивання фазового переходу ГЦК→ПК в інтервалі $T_c \pm 3$ К. На залежності параметра гратки $a(T)$ виявлено особливості при трьох характерних температурах: T_c, при якій відбувається стрибок параметра $\Delta a/a = 3{,}3\cdot10^{-3}$; $T_0 \simeq 155$ К і $T_g \simeq 95$ К, обумовлені початком і завершенням процесу заморожування орієнтацій молекул. Показано, що формування орієнтаційного скла супроводжується значним збільшенням ширини рентгенівських рефлексів. Вивчено геометрію ковзання і температурну залежність мікротвердості H_V в інтервалі температур 81–293 К. Показано, що єдиною системою ковзання в ГЦК і ПК фазах є система типу $\{111\}\langle110\rangle$. Величина H_V залежить від площини індентування: $H_V^{111} > H_V^{100}$. Нижче T_c мікротвердість досить різко збільшується (приблизно на 30%). Температурний інтервал цієї особливості зменшується після відпалу кристала у вакуумі. При $T < T_0$ спостерігається суттєве посилення залежності $H_V(T)$. Показано, що нормована на модуль пружності твердість C_{60} при порівняльних гомологічних температурах вище твердості типових молекулярних кристалів.

PACS: 61.10.–i, 64.70.Kb, 64.70.Pf, 62.20.Fe

1. Введение

Фуллерит C_{60} является типичным представителем простейших молекулярных кристаллов, в которых особенности решеточных свойств, в частности, полиморфизм, связаны с тепловой активацией вращательных степеней свободы молекул. Наблюдаемый при $T_c = 260$ K фазовый переход (по ряду признаков — первого рода) не изменяет симметрии пространственного расположения центров тяжести молекул, образующих ГЦК решетку. Понижение симметрии решетки от $Fm3m$ (ГЦК) до $Pa3$ (ПК) при охлаждении обусловлено частичным ориентационным упорядочением молекул [1–3]. Нейтронографическими исследованиями [2,4] установлено, что в низкотемпературной фазе молекулы находятся в двух симметрийно неэквивалентных, но энергетически близких ориентационных состояниях, получивших название пентагонных и гексагонных конфигураций. Эти состояния соответствуют глобальному и локальному минимумам энергии нецентральной части межмолекулярного взаимодействия. Они разделены энергетическим барьером ~ 0,25 эВ. При охлаждении число менее выгодных гексагонных конфигураций уменьшается, но уменьшается также и частота поворотов молекул, так что еще при довольно высокой температуре $T \sim 90$ K формируется фаза ориентационного стекла [2,4–6]. Изменения в ориентационной подсистеме должны вносить вклад в температурные зависимости как структурных, так и других физических характеристик кристаллов фуллерита.

Высокотемпературная ГЦК фаза фуллерита, в которой преобладает центральное ван-дер-ваальсовское межмолекулярное взаимодействие, формально может быть отнесена к группе «пластичных кристаллов», если следовать классификации и критериям, предложенным Тиммермансом [7]. Переход в ориентационно упорядоченную ПК фазу сопровождается усилением роли нецентральной компоненты в межмолекулярном взаимодействии и должен приводить к увеличению жесткости решетки. Кроме того, при таком переходе вследствие изменения симметрии решетки можно ожидать изменения кристаллографии пластического скольжения [8]. Поэтому наряду со структурными исследованиями приобретает значительный интерес изучение параметров пластической деформации и систем скольжения кристаллов C_{60}, а также их изменений в окрестности фазового превращения ГЦК→ПК, в области ориентационного стеклования $T_g = 90$–100 K и в других точках температурной шкалы, в которых зарегистрированы аномалии физических свойств.

Активные исследования механических свойств фуллерита C_{60} выполняются в настоящее время несколькими научными группами. Малые размеры выращиваемых кристаллов позволяют проводить механические испытания в большинстве случаев методами статического или динамического индентирования. Первая и пока единственная деформационная кривая, полученная при сжатии с постоянной скоростью образца с поперечным сечением ~ 0,5 мм^2, приведена в [9,10].

Слабые ван-дер-ваальсовские взаимодействия между молекулами определяют низкие величины микротвердости по Виккерсу H_V и предела текучести σ_0 кристаллов C_{60}. При комнатной температуре типичное значение $H_V \simeq 0,2$ ГПа [8–12], а отношение $H_V/\sigma_0 \simeq 20$ [9,10,13]. По величине микротвердости кристаллы фуллерита C_{60} сравнимы с графитом, пластичными ГЦК металлами типа золота или кристаллами NaCl. Более полное представление о твердости фуллерита дает сравнительная табл. 1, в которую включены также криокристаллы. Таблица показывает, что при сопоставимых гомологических температурах относительная твердость фуллерита C_{60} выше твердости типичных молекулярных кристаллов (за исключением аммиака, в котором упорядоченная $P2_13$ структура сохраняется вплоть до температуры плавления), ГЦК металлических и щелочно-галоидных кристаллов. Высокая относительная твердость аммиака и фуллерита C_{60} в перечисленном ряду молекулярных кристаллов, по-видимому, обусловлена значительно большим вкладом в межмолекулярное взаимодействие нецентральной компоненты сил, что в случае C_{60} приводит к появлению упорядоченной ПК фазы ниже температуры фазового превращения.

Физико-механические свойства кристаллов C_{60} существенно зависят от предыстории образцов: чистоты исходного сырья, способа получения (из раствора или из газовой фазы), времени выдержки в газовой среде и от ее состава, освещения. Кристаллы, выращенные из газовой фазы, отличаются большей чистотой и структурным совершенством. В настоящее время удается получать довольно качественные кристаллы массой до 14 мг (объемом до 8,5 мм^3) [28] и более крупные с размерами 5×3×3 мм [29], пригодные для самых различных исследований.

Таблица 1

Значения температуры плавления T_m, модулей упругости μ и E, относительной микротвердости H_V/μ и H_V/E для кристаллов фуллерита C_{60} и материалов с другими типами связи в решетке.

Вещество	T_m, K	T/T_m	μ	E	$10^3 H_V/\mu$	$10^3 H_V/E$
			ГПа			
C_{60}	1400* [14]	0,08 0,21		28,4 20 [22]	32 26	12,3 10
Графит	3770 [15]	0,08	20 [17]		50	20
CH_4	90,7 [16]	0,22	1,1 [18]		3,45	1,3
Ar	83,8 [16]	0,12	1,56 [19]		2,37	0,9
Kr	115,8 [16]	0,086	1,83 [19]		1,64	0,6
NH_3	196 [16]	0,39	3,04 [20]		40,5	15,6
NaCl	1073 [15]	0,27	15,5 [21]	38,7 [21]	7,3	2,8
Au	1336 [15]	0,22	27 [15]	78 [15]	8,3	3,2

* Оценка на основе метода несимметризованного самосогласованного поля.

T/T_m — температура измерения твердости в единицах температуры плавления материала; предполагается, что модули E и μ связаны соотношением $\mu = E/2(1 + \nu)$, в котором коэффициент Пуассона $\nu = 0{,}3$. Измерения микротвердости кристаллов выполнены в работах: CH_4 [23], Ar [24], Kr [25], NH_3 [26], графит [9,10], Au [27], NaCl — в настоящей работе.

Наиболее интересные эффекты, обнаруженные при изучении микропластичности фуллерита C_{60}, связаны с низкотемпературными структурными превращениями в этом кристалле. Но рентгеноструктурные [30] и акустические [31] исследования показали, что на характер фазовых переходов довольно сильно влияют различные дефекты, имеющиеся в реальных кристаллах C_{60}: включения C_{70}, аморфной фазы или других примесей, унаследованных в процессе роста или видоизмененных термообработкой. Это проявляется главным образом в уширении температурного интервала ориентационного перехода и его смещении в сторону низких температур, а также в существенном изменении температурных зависимостей структурных и термодинамических характеристик C_{60} в области перехода [30,31]. Первые измерения температурной зависимости микротвердости C_{60} [8–10,12] также выявили качественные различия образцов, синтезированных разными способами. Для поликристаллических образцов, выращенных из раствора и содержащих примеси C_{70} и других фаз, наблюдался монотонный рост H_V без заметных аномалий при понижении температуры от 600 до 81 К [10,32]. В более совершенных кристаллах, выращенных из газовой фазы, при температуре $T_c \simeq 260$ К четко регистрируется фазовое превращение ГЦК→ПК [1–3], а микротвердость таких монокристаллов в области T_c испытывает скачок [8,12] и заметный излом при $T_0 \simeq 155$ К, коррелирующий со слабой аномалией на температурной зависимости параметра решетки [12]. Выше T_c в интервале 260–300 К твердость этих кристаллов практически постоянна [8,10,12]. При высоких температурах ($T > 370$ К) наблюдается аномальный рост H_V с повышением температуры [8].

Значительное влияние окружающей среды на механические свойства фуллерита C_{60} было отмечено в [9,10,32] и частично изучено в [33] методом наноиндентирования. Показано, что наиболее сильное упрочнение происходило при выдержке кристаллов в атмосфере аргона или кислорода в результате внедрения атомов Ar или молекул O_2 в октаэдрические пустоты ГЦК решетки C_{60} [33]. Так, микротвердость и модуль Юнга кристалла, помещенного после выращивания в атмосферу Ar, через 45 часов выдержки при комнатной температуре увеличивались почти в 100 раз. Последующий отжиг приводил к восстановлению первоначальных характеристик.

Наконец, еще одно интересное явление было обнаружено в работе [33]: изменение микротвердости при облучении кристалла C_{60} зеленым светом ($\lambda = 514$ нм). Величина и знак эффекта зависели от газовой среды: в атмосфере кислорода кристалл упрочнялся, а в атмосфере аргона разупрочнялся. Этот своеобразный фотопластический эффект связан с образованием апексных С-O_2 связей при внедрении в кристалл кислорода и с полимеризацией молекул C_{60} в цепочки в атмосфере аргона. Он отличается по своей природе от достаточно хорошо исследованных фотопластических эффектов в кристаллах полупроводников [34,35] и в облученных щелочно-галоидных кристаллах [36] и, очевидно, требует дальнейшего изучения.

С помощью химического и термического травления поверхности вблизи отпечатка индентора было установлено, что пластическая деформация кристаллов фуллерита C_{60} имеет дислокационную природу [37,38]. Это означает, что особенности температурной зависимости H_V следует связывать с изменениями подвижности дислокаций: высокотемпературная аномалия может быть обусловлена взаимодействием дислокаций с диффундирующими примесными молекулами [8], а усиление зависимости $H_V(T)$ в ПК фазе ниже температуры 155 К — с релаксацией ориентационного упорядочения молекул C_{60} в упругом поле движущихся дислокаций [13]. В настоящее время, однако, как кристаллография скольжения, так и структура дислокаций в этих кристаллах изучены недостаточно.

Предметом данной работы является: 1) более детальное описание кратко изложенных в [12] результатов исследования структуры, температурной зависимости параметров решетки и микропластичности чистых кристаллов C_{60}; 2) анализ кристаллографии скольжения в ГЦК и ПК фазах; 3) изучение анизотропии микротвердости; 4) изучение влияния отжига кристалла на характер аномалии микротвердости в области ГЦК→ПК перехода.

2. Материал и методика

Образцы были получены из коммерческого фуллерита чистотой ~ 99,5% двойной возгонкой в атмосфере Ar. Исходный материал помещался в кварцевую лодочку сублимационной колонны; аргон продувался под давлением ~ 1 атм в направлении роста температуры; C_{60} нагревался примерно до 920 К в течение нескольких часов; сублимированный фуллерит снова помещался в колонну и процесс повторялся. Чистота полученного фуллерита по данным высокочувствительной жидкостной хроматографии была выше, чем 99,9%. Кроме мелкокристаллической фракции с размером частиц 10^{-1}–10^{-2} мм порошок содержал отдельные кристаллы размером порядка $2\times1\times0{,}3$ мм. Часть кристаллов имела большую плоскость типа {111}, другая часть — типа {100}, а ребра, как правило, имели ориентацию ⟨110⟩. Вследствие неконтролируемого роста огранка отдельных кристаллов отклонялась от кристаллографической. На гранях таких кристаллов наблюдались островки с зеркальными поверхностями типа {111} или {100}, очень удобными для изучения кристаллографии скольжения.

Морфология поверхности исходных и индентированных образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа. Методика измерения микротвердости в интервале 81–300 К описана в [39]. Все эксперименты проведены в атмосфере окружающего воздуха, в парах азота и в жидком воздухе (T = 81 К) на образцах, которые не были защищены от естественного освещения. С целью уменьшения разброса данных проводили многократные измерения на одном образце. В промежутке между измерениями снимали тонкий слой индентированной поверхности с помощью полировки образца на замше, смоченной бензолом. Относительная ошибка определения среднего значения микротвердости не превышала 2%. В статье приведены средние значения микротвердости, вычисленные по результатам измерений 10–20 отпечатков индентора.

Для рентгеноструктурных исследований крупнокристаллический сублимированный порошок измельчали и отжигали в вакууме в течение одного часа при температуре 500 К. Такая процедура отжига позволяла получать свободные от макронапряжений образцы с размером кристаллитов 10^{-4}–10^{-5} мм. Однородность и качество образцов контролировали по профилю и ширине дифракционных отражений. В процессе измерений образцы постоянно находились в вакууме и были защищены от освещения. Структурные исследования проводили в Cu-K_α излучении на автоматизированном дифрактометре типа ДРОН в интервале температур 30–293 К с использованием оригинального гелиевого криостата [40]. Температуру образца измеряли платиновым термометром сопротивления. Точность стабилизации температуры составляла ± 0,05 К, погрешность определения параметров решетки не превышала ± 0,001 Å. Ошибки измерения ширины и интенсивности рентгеновских отражений показаны на рисунках.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгеноструктурные исследования

Анализ рентгеновской дифракционной картины, полученной при комнатной температуре, показал, что процесс диспергирования и последующего отжига не привел к загрязнению сублимированного материала какими-либо примесями. На рентгенограммах присутствовали только отражения от кубической ГЦК фазы фуллерита C_{60}. Усредненное по нескольким измерениям значение параметра решетки a = 14,161 Å хорошо согласуется с данными для монокристаллов [11,41,42]. Однако дифракция от измельченного материала характеризовалась повышенным общим фоном и появлением дополнительной псевдобрэгговской дифракции в виде асимметрии или «плеча» в профиле отражения (111) (рис. 1). Последнее может быть обусловлено нарушениями порядка укладки атом-

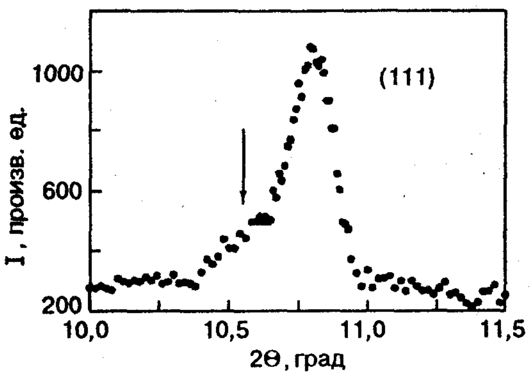


Рис. 1. Профиль рентгеновского отражения (111) фуллерита C_{60} при комнатной температуре. Стрелкой указано положение псевдобрэгговской дифракции.

ных слоев (111) ГЦК решетки, которые понижают симметрию дефектных областей кристалла до гексагональной. Влияние на дифракционную картину различных типов дефектов упаковки в кристаллах фуллерита C_{60} достаточно подробно рассмотрено в работе [43]. Структурные неоднородности такого рода в поликристаллах фуллерита могут приводить к ряду особенностей физических свойств в области ориентационного фазового перехода: появлению второго пика теплоемкости [43] и, как будет показано в настоящем исследовании, к заметному «размытию» этого перехода, фиксируемому структурными методами.

Рентгеноструктурные исследования в температурном интервале 30–293 К в основном подтвердили существующие представления о структурных превращениях, происходящих при охлаждении кристаллов C_{60}. Фазовый ГЦК→ПК переход сопровождается появлением на дифрактограммах ряда сверхструктурных отражений, соответствующих понижению общей симметрии кристалла вследствие ориентационного упорядочения молекул. Большинство наблюдаемых сверхструктурных отражений идентифицируются в рамках пространственной группы *Pa*3. Часть экспериментальной дифрактограммы при $T = 32$ К приведена в табл. 2 совместно с теоретически рассчитанными отражениями для установленного значения параметра решетки $a = 14{,}043$ Å. В табл. 2 помимо экспериментальных ($2\Theta^\circ_{exp}$) и расчетных ($2\Theta^\circ_{calc}$) значений углов отражений (*hkl*) приведены экспериментальные значения интенсивностей (I_{exp}) наблюдаемых рефлексов в относительных единицах, нормированные на интенсивность наиболее сильного рефлекса (111).

Таблица 2

Углы и экспериментальные интенсивности рентгеновских отражений фуллерита C_{60} при 32 К

№	$2\Theta^\circ_{exp}$	I_{exp}	*hkl*	$2\Theta^\circ_{calc}$	$\Delta(2\Theta^\circ)$
			100	6,360	
			110	9,000	
1	11,03	1000	111	11,028	−0,002
			200	12,741	
			210	14,252	
			211	15,621	
2	18,07	925	220	18,056	−0,014
			300	19,161	
			310	20,208	
3	21,21	720	311	21,206	−0,004
4	22,17	200	222	22,161	−0,009
			320	23,078	
			330	27,228	
5	28,02	60	331	27,989	−0,031
6	28,76	75	420	28,731	−0,029
			421	29,456	
			332	30,166	
7	31,53	86	422	31,541	0,011
			430	32,210	
			510	32,865	
8	33,53	76	511	33,510	−0,020
			520	34,767	
			600	38,886	
9	39,48	52	610	39,445	−0,035
			611	39,997	
			620	41,082	
10	41,56	32	540	41,616	0,056
11	42,19	23	541	42,144	−0,046
12	42,65	25	533	42,667	0,017
13	43,21	390	622	43,185	−0,025
			630	43,698	
			444	45,209	
14	45,74	58	632	45,704	−0,036
15	46,17*	35	550	46,195	0,025
16	46,71	95	551	46,681	−0,029
			640	47,164	
			722	49,524	
17	49,93*	74	730	49,987	0,064
18	50,46	280	731	50,446	−0,014
			650	51,355	
			820	54,451	
19	54,86	60	821	54,883	0,023
			653	55,313	
			664	62,723	
20	63,17	29	850	63,120	−0,05
21	63,47*	34	930	63,514	0,044
			931	63,908	
			961	74,121	
22	74,82	57	1042	74,852	0,032
			1100	75,218	

* Рефлексы, отвечающие более низкой, чем *Pa*3, пространственной группе симметрии.

В первой колонке табл. 2 обозначены номера (№) наблюдаемых отражений; в последней колонке указана разность $\Delta(2\Theta°)$ между расчетными и экспериментальными углами дифракции. На больших углах дифракции обнаружено несколько не относящихся к $Pa3$ симметрии сверхструктурных отражений типа (hk0) с h, k — нечетными (в табл. 2 они отмечены звездочкой), интенсивность которых сравнима с основными структурными отражениями в этой области углов дифракции. Поскольку порошковые образцы содержали заметное число областей с упаковочным беспорядком, имеющих симметрию ниже ГЦК, то естественно предположить, что и ориентационно упорядоченная структура в этих областях имеет более низкую, чем $Pa3$, симметрию. Это обстоятельство может быть причиной появления дополнительных сверхструктурных отражений при $T < T_c$. Следует отметить, что интенсивность таких отражений должна возрастать по мере увеличения объема дефектных областей. Однако в настоящей работе это не уточнялось.

На температурной зависимости параметра решетки a (рис. 2) присутствуют особенности, отвечающие трем характерным температурам. Фазовый переход ГЦК→ПК сопровождается скачком величины параметра решетки, относительное уменьшение которого ($\Delta a/a \simeq 0{,}33\%$) при переходе хорошо согласуется с данными работ [2,42]. Изменение параметра решетки с температурой в высокотемпературной фазе соответствует литературным данным [2,5,41,42]. Установленная температура фазового перехода $T_c = 260$ K практически совпадает с характерной для монокристаллических образцов [2,11]. Детальный анализ рентгенограмм выявил сосуществование ГЦК и ПК фаз в окрестности фазового перехода $T_c \pm 3$ K. Наличие при ориентационном фазовом переходе двух фаз в столь значительном температурном интервале обусловлено, по-видимому, дисперсией значений температуры перехода в дефектных областях кристалла. Вблизи T_c области ближнего ориентационного порядка в частях кристалла с упаковочным беспорядком характеризуются меньшим радиусом корреляции ориентационного взаимодействия по сравнению с остальным кристаллом [43], а следовательно, и более низкой температурой перехода T_c. По данным неупругого рентгеновского и нейтронного рассеяний [44], области ближнего ориентационного порядка в совершенных монокристаллах C_{60}, где практически отсутствует трансляционная неупорядоченность типа неправильной упаковки атомных слоев, имеют корреляционную длину около 40 Å (при $T = 265$ K).

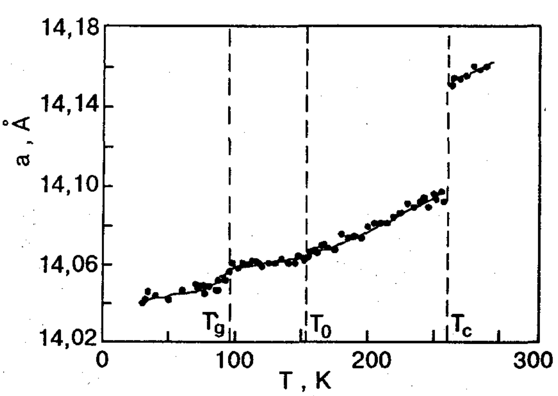


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки фуллерита C_{60}. T_c — температура ориентационного фазового перехода ГЦК→ПК, T_0 и T_g — температуры начала и завершения процесса формирования ориентационного стекла соответственно.

При $T_g \simeq 95$ K на зависимости $a(T)$ виден отчетливый излом (рис. 2); эта аномалия также хорошо известна из предыдущих структурных исследований [2,12]. При $T_0 = 155$ K в поведении $a(T)$ нами более четко зарегистрирована особенность, относительно существования которой имеются противоречивые сообщения [2,6]. Отметим, что и некоторые другие характеристики фуллерита именно в районе этой температуры имеют определенные особенности (обсуждение проблемы см., например, в обзоре [6]).

Особенности на температурных зависимостях ряда физических характеристик при $T < 160$ K в работах [2,4] связываются с процессами затормаживания вращательного движения молекул C_{60} вокруг осей ⟨111⟩, что проявляется в увеличении времени жизни ориентационных дефектов (гексагонных конфигураций пар соседних молекул) при понижении температуры. Дальнейшее охлаждение завершается практически полным замораживанием вращательного движения и формированием при $T < 95$ K ориентационного стекла (с фиксированным соотношением пентагонных и гексагонных конфигураций молекул C_{60}). Этим обусловлено и наблюдаемое в наших структурных экспериментах увеличение полуширины рентгеновских отражений в области $T_g < T < T_0 \simeq 155$ K. Результат измерения полуширины профиля одного из основных (структурных для ГЦК решетки) отражений Δ представлен на рис. 3. При понижении температуры от 155 K до перехода в состояние стекла общее изменение полуширины профиля отражений составляло 10–12%. Следует отметить, что аналогичный дифракционный эффект в изменении ши-

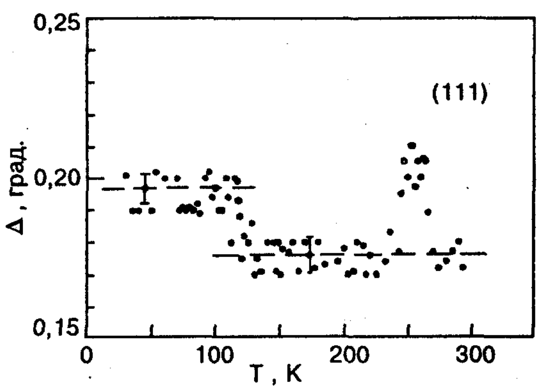


Рис. 3. Зависимость от температуры полуширины Δ профиля рентгеновского отражения (111).

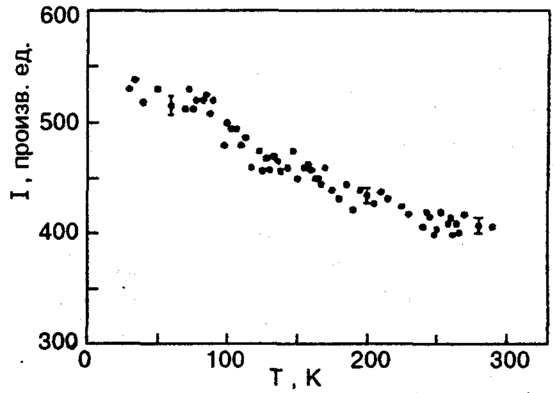


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности рентгеновского отражения (111).

рины профиля отражений наблюдался ранее в твердых растворах простейших молекулярных кристаллов N_2–Ar [45] и O_2–Ar [46] при формировании в них ориентационного стекла. Однако в этих системах процесс стеклования сопровождался более существенным уширением отражений (более чем на 70%). Мы считаем, что замораживание молекул в случайных ориентациях приводит к их неоднородным статическим смещениям из узлов решетки. Величина смещений, а следовательно, и уширение дифракционных отражений, определяются величиной вклада анизотропных сил в энергию решетки. В отличие от этого эффекта заметное возрастание полуширины профиля отражения (111) в окрестности T_c (рис. 3) обусловлено наложением отражений от двух сосуществующих фаз с малым различием молярных объемов, а вид зависимости полуширины отражения (111) от температуры в двухфазной области характеризует изменение концентрации фаз при переходе через T_c.

Во всем исследованном интервале температур мы не обнаружили каких-либо особенностей на температурных зависимостях интенсивности структурных отражений. При понижении температуры происходило монотонное возрастание их интенсивности (рис. 4), обусловленное в основном изменением фактора Дебая—Валлера вследствие уменьшения амплитуды среднеквадратичных смещений молекул. При понижении температуры ниже T_g отмечается аномальное замедление роста интенсивности $I(T)$ (рис. 4). Поскольку особенности температурных зависимостей физических свойств фуллерита определяются в основном поведением его ориентационной подсистемы, больший интерес представляли бы исследования температурного поведения интенсивностей сверхструктурных отражений. Типичные для *Pa*3 решетки сверхструктурные отражения достаточно детально изучались на монокристаллах C_{60} в работах [43,47–49]. Как следует из полученных в них данных, аналогичное показанному на рис. 4 замедление роста $I(T)$ характерно для большинства сверхструктурных *Pa*3 отражений при переходе в стеклоподобную фазу.

3.2. Двойники роста и кристаллография скольжения

На полированной поверхности кристаллов наблюдались плоскопараллельные полосы, идущие вдоль направлений ⟨110⟩, которые сохранялись при многократной полировке. Одна из таких полос, выявленная на плоскости {100}, показана на рис. 5. Это, по-видимому, двойники роста, соответствующие системам {111}⟨112⟩, характерным для ГЦК кристаллов. Они становились видимыми благодаря избирательному травлению сдвойникованных областей и их границ под действием бензола. Двойники роста являются типичными дефектами в кристаллах фуллерита C_{60} [29]. Ширина двойников составляла от 5–10 микрон до нескольких десятков микрон. Влияние двойников роста на величину микротвердости не изучалось, но вряд ли оно будет существенным при малой плотности двойниковых границ. Двойники, однако, играют заметную роль в трещинообразовании. При инден-

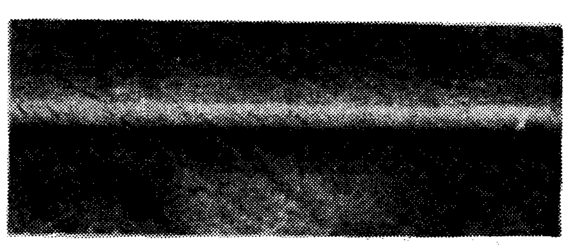


Рис. 5. Двойник роста, выявленный на плоскости {100} кристалла C_{60} при его механико-химической полировке на замше, смоченной бензолом. Направление границ двойника совпадает с направлением ⟨110⟩.

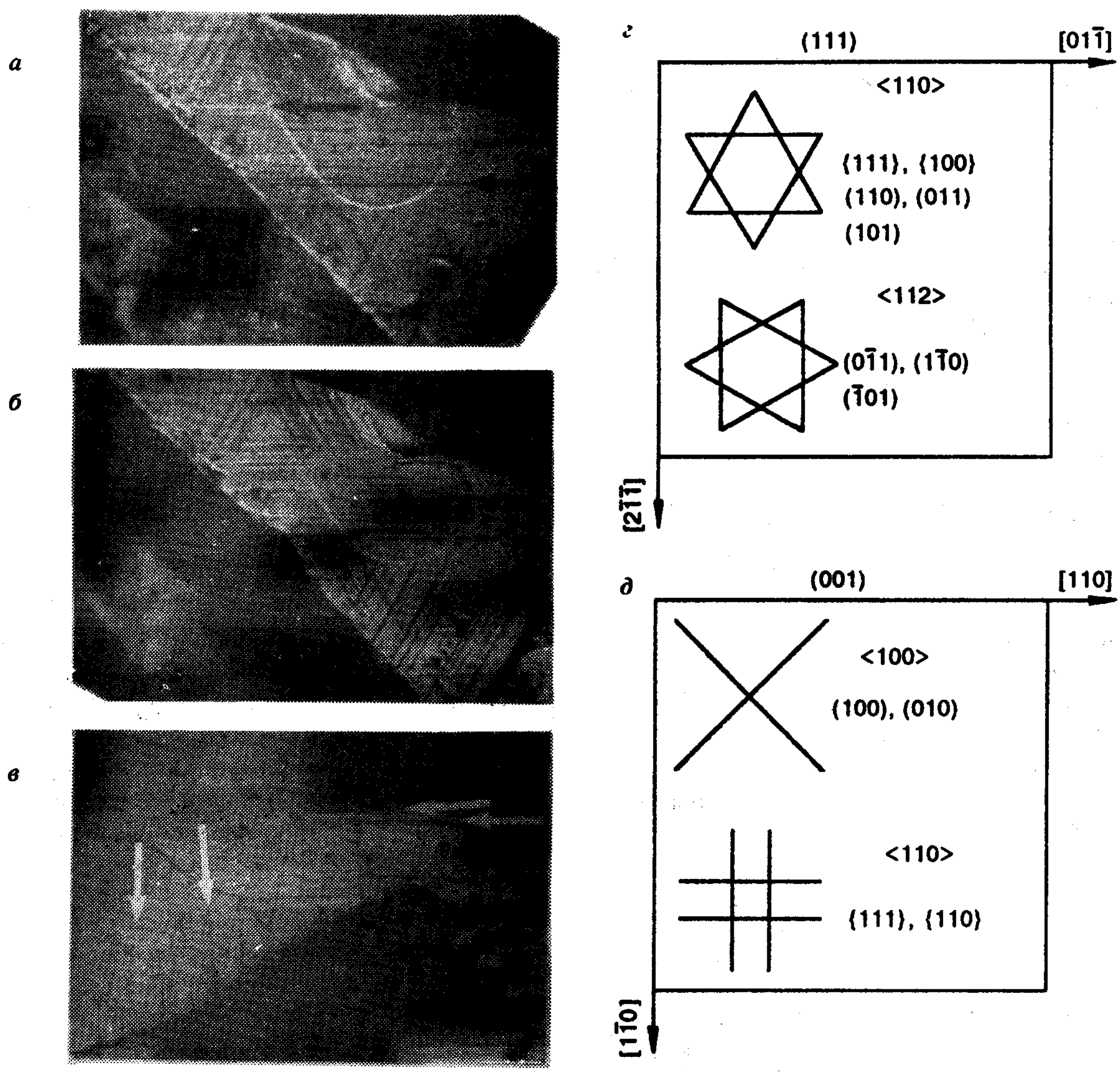


Рис. 6. Полосы скольжения вблизи отпечатка индентора на плоскостях (111) (*а,б*) и (100) (*в*) и схемы следов возможных плоскостей скольжения {111}, {100} и {110} на габитусных плоскостях кристалла C_{60} : первое и повторное индентирование при $P = 0{,}2$ Н и $T = 290$ К (*а,б*); индентирование при $P = 0{,}35$ Н; $T = 81$ К (*в*); плоскость (111), направление следов ⟨110⟩ и ⟨112⟩ (*г*); плоскость (001), направление следов ⟨100⟩ и ⟨110⟩ (*д*).

тировании вблизи двойниковых границ вдоль последних всегда возникали трещины. Мы не наблюдали образования деформационных двойников под действием сосредоточенной силы, однако не исключено, что сильно искаженные области кристалла около отпечатков индентора могут содержать большое количество деформационных дефектов упаковки.

Кубическая решетка фуллерита C_{60} , а также известный габитус кристаллов позволяют безошибочно определить системы скольжения в высокотемпературной и низкотемпературной фазах при изучении картины следов скольжения в деформированных областях в зоне отпечатка индентора (рис. 6). Известно, что в ГЦК кристаллах легкое скольжение осуществляется по октаэдрической системе {111}⟨110⟩. Для кристаллов с ПК решеткой энергетически более предпочтительными могут оказаться системы {100}⟨100⟩ или {110}⟨100⟩ [8]. Исходя из этого сопоставим картину полос скольжения на поверхности образцов с направлениями следов кристаллографических плоскостей {111}, {100} и {110} на габитусных плоскостях кристалла (111) и (100).

Отчетливые полосы скольжения вблизи отпечатка индентора возникали, если нагрузка на индентор превышала 0,1–0,2 Н. На рис. 6,*а,б* видны полосы на плоскости (111), которые образовались при нагрузке 0,2 Н (T = 290 К, при $T < T_c$ картина аналогичная). Повторное индентирование при той же нагрузке (рис. 6,*б*) привело лишь к более интенсивному скольжению и удлинению полос, сформированных при предыдущем индентировании. На рис. 6,*г* показано, что следы трех типов плоскостей {111},{100} и {110} на плоскости образца (111) имеют одинаковые направления ⟨110⟩. Плоскости типа {110} могут иметь также направления ⟨112⟩. Эти два набора следов можно идентифицировать только в том случае, если известно кристаллографическое направление по крайней мере одного из ребер кристалла. Развернутые друг относительно друга треугольники следов отражают сходящиеся и расходящиеся системы скольжения, по которым осуществляется перенос материала в окрестности индентора на поверхность и в объем образца. Этим обусловлен разный контраст параллельно идущих полос скольжения (черный и белый) на рис. 6,*а,б*. В случае системы {110}⟨100⟩ следы в направлении ⟨112⟩ отвечают трем плоскостям скольжения ($0\bar{1}1$), ($1\bar{1}0$) и ($\bar{1}01$) из семейства {110}, которые пересекают поверхность образца (111) под прямым углом. Ясно, что изучение картины пластических сдвигов (ступеней скольжения) только на плоскости {111} [38] не позволяет сделать однозначное заключение о кристаллографии скольжения, особенно при температуре ниже фазового перехода.

На рис. 6,*в* показана микроструктура деформированной области образца, индентированного при T = 81 К, на поверхности, слегка отклоняющейся от плоскости (100). Как видно на рис. 6,*д*, картина следов плоскостей {111}, {100} и {110}, пересекающих плоскость (100), крайне проста. Примечательным является то обстоятельство, что только плоскости скольжения системы {111}⟨110⟩ могут быть сходящимися или расходящимися, образуя при этом на плоскости (100) параллельные следы. Система {110}⟨100⟩ с вектором Бюргерса, лежащим в плоскости {100}, естественно, не видна. Отклонение поверхности образца от (100) приводит к непараллельности следов (рис. 6,*в*). О принадлежности отмеченных стрелками пар полос скольжения, идущих под малым углом друг к другу, к разным семействам {111}⟨100⟩ свидетельствует разный оптический контраст ступеней на поверхности и их непараллельность.

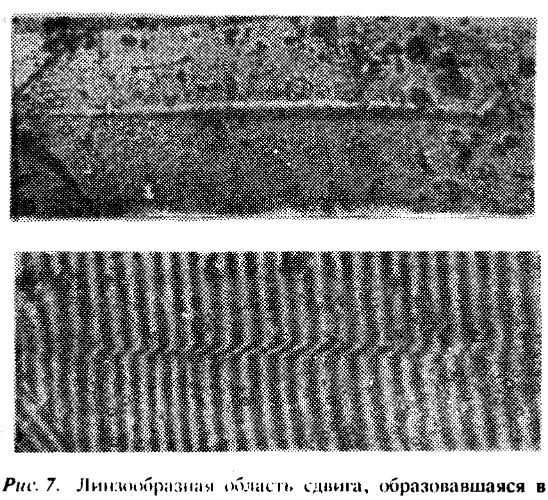
Таким образом, проведенные микроструктурные наблюдения полос скольжения и их геометрический анализ позволяют однозначно утверждать, что в интервале температур 81–300 К активной является только октаэдрическая система скольжения {111}⟨110⟩. Хотя такой вывод был сделан ранее в [12,38], однако только в [12] и в настоящей работе для его подтверждения использовались кристаллы двух ориентаций.

Сохранение скольжения по плоскостям типа {111} при фазовом переходе ГЦК→ПК — хорошо изученное явление в упорядочивающихся сплавах Cu_3Au и Ni_3Mn [50]. Возможно, что в упорядоченной ПК фазе C_{60}, как и в этих сплавах, скольжение по плоскостям {111} осуществляется движением частичных дислокаций с образованием низкоэнергетических антифазных границ [12]. Микроскопическая природа сохранения систем скольжения в кристаллах C_{60} при переходе ГЦК→ПК представляет несомненный интерес и заслуживает дальнейших исследований.

3.3. Локализация скольжения

Особенностью деформации кристаллов C_{60} при индентировании является заметная локализация пластических сдвигов, приводящая к образованию отчетливых ступеней при выходе полосы скольжения на поверхность (рис. 7,*а,б*). Линзообразная область сдвига возникла в результате индентирования кристалла при большой нагрузке на индентор. По форме она напоминает двойник, однако высота ступеньки на поверхности оказалась в 2,5 раза меньше, чем должна быть для двойника в ГЦК решетке. Линзообразная форма обусловлена торможением полосы скольжения на трещинах, ограничивающих ее удлинение с двух сторон.

Известно, что локализация скольжения при индентировании усиливается с увеличением жесткости кристалла, например, в результате легирова-



а

б

Рис. 7. Линзообразная область сдвига, образовавшаяся в результате индентирования плоскости (100) кристалла C_{60} при T = 290 К и P = 0,7 Н; металлографический микроскоп (*а*), интерференционный микроскоп (*б*).

ния, облучения или понижения температуры [51]. Для чистых молекулярных кристаллов, по крайней мере в их высокотемпературной фазе, это явление не должно быть типичным [7]. Изученные нами кристаллы C_{60} изначально были насыщены атомами аргона, которые, согласно [33], могут приводить к существенному упрочнению и уменьшению пластичности даже в ориентационно разупорядоченном состоянии.

3.4. Микротвердость кристаллов C_{60}

Зависимость H_V от нагрузки на индентор. На рис. 8 показаны зависимости квадрата диагонали отпечатка $(2a)^2$ от нагрузки P, полученные при температурах 81 и 290 K на плоскости индентирования (100). Линейное соотношение между $(2a)^2$ и P, соответствующее постоянству $H_V(P)$, наблюдалось только при нагрузках $P \le 0,1$ Н для температуры 290 K и $P \le 0,075$ Н для температуры 81 K. При более высоких нагрузках на индентор происходило разрушение материала. Трещины в окрестности отпечатка не имели строго кристаллографического направления, как в случае хрупких кристаллов, но направление $\langle 110 \rangle$ можно указать как предпочтительное для их распространения. При азотных температурах трещинообразование

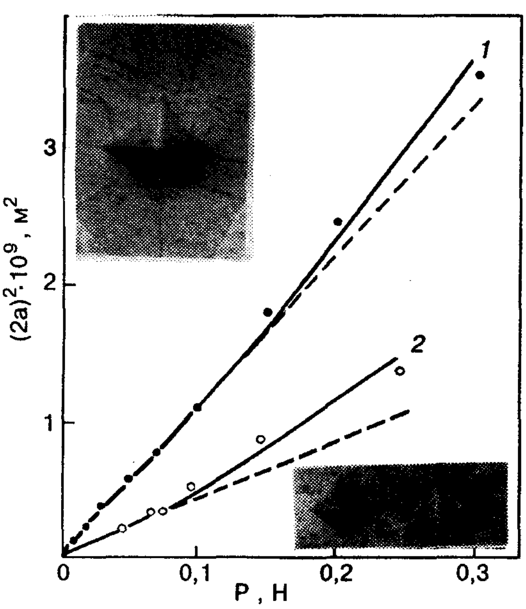


Рис. 8. Зависимость квадрата диагонали отпечатка индентора на плоскости (100) кристалла C_{60} от величины нагрузки на индентор при $T = 290$ K (*1*) и $T = 81$ K (*2*). Вставка вверху — отпечаток индентора на плоскости (100) при $P = 0,25$ Н, $T = 81$ K. Направление диагонали отпечатка [011]. Вставка внизу — отпечатки индентора на плоскости (100) при $P = 0,05$ Н, $T = 290$ K; горизонтальное направление параллельно [110].

шло более интенсивно (см. вставку рис. 8) и начиналось при меньших нагрузках.

Отсутствие зависимости $H_V(P)$ для плоскости {111} наблюдалось в [8] при комнатной температуре вплоть до нагрузок ~ 0,14 Н, тогда как в [28] для этой же плоскости величина микротвердости существенно уменьшалась с ростом нагрузки до ~ 0,2 Н и только затем вплоть до $P = 0,8$ Н оставалась неизменной. Существование в наших экспериментах широкого интервала нагрузок, при которых $H_V(P) = \mathrm{const}$, свидетельствует, очевидно, об однородности исследованных кристаллов, обусловленной хорошими условиями их выращивания. Причиной уменьшения микротвердости с ростом нагрузки (глубины отпечатка), наблюдавшегося в работах [9,10], мог быть градиент концентрации примесей, диффундирующих через поверхность образца.

Анизотропия микротвердости. Анизотропия пластического скольжения в экспериментах по микроиндентированию кристаллов C_{60} проявляется, во-первых, в различии значений микротвердости для различных плоскостей индентирования при одинаковых значениях P и T, и, во-вторых, в зависимости формы отпечатка от направления диагонали индентора. Как видно на рис. 8, отпечатки имеют вогнутую форму, если диагональ индентора ориентирована вдоль направления $\langle 110 \rangle$, и выпуклую форму, если она ориентирована вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Обусловлено это, как и в случае других кубических кристаллов [51], перемещением материала, вытесняемого при внедрении индентора, в направлении скольжения (в случае фуллерита C_{60} — направление $\langle 110 \rangle$, см. схему на рис. 6,*д*). Отметим, что сохранение формы отпечатка при изменении температуры индентирования является одним из свидетельств сохранения систем скольжения в C_{60} при фазовом переходе.

При всех температурах значение микротвердости, измеренной на плоскости (111), было выше, чем измеренной на плоскости (100) (рис. 9). Отношение величин H_V для этих плоскостей имеет значение ~ 1,25–1,5 в области комнатных температур, что хорошо согласуется с данными [11]; при понижении температуры это отношение уменьшалось и при 81 K равнялось ~ 1,1. Анизотропия твердости, вероятно, в значительной мере обусловлена различным деформационным упрочнением материала под индентором, интенсивность которого может зависеть от направления индентирования $\langle 111 \rangle$ или $\langle 100 \rangle$ (см. схему на рис. 6,*г*,*д*).

Температурная зависимость микротвердости. Для изучения температурной зависимости микро-

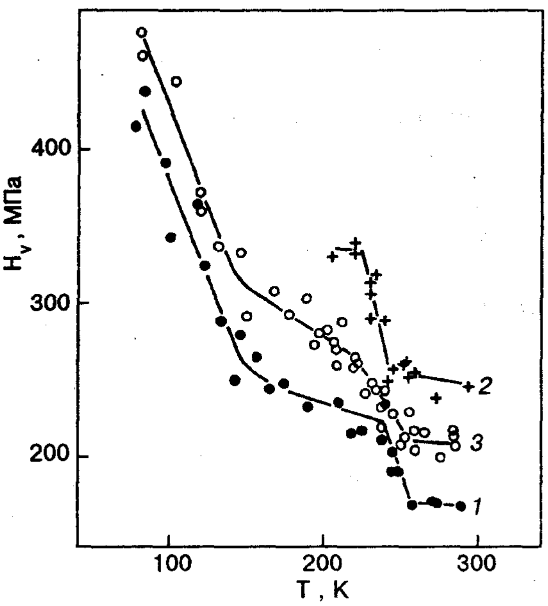


Рис. 9. Температурные зависимости микротвердости, полученные при индентировании габитусных плоскостей (100) (*1*) и (111) (*2,3*) трех разных кристаллов C_{60}.

твердости использована нагрузка ~ 0,05 Н, которая обеспечивала выполнение условия $H_V(P)$ = = const во всем интересовавшем нас интервале температур.

На рис. 9 приведены три зависимости $H_V(T)$, полученные при индентировании плоскости (100) (кривая *1*) [12] и плоскости (111) (кривые *2,3*). Абсолютные величины микротвердости при комнатной температуре (H_V^{100} = 170 МПа и H_V^{111} = = 210–250 МПа) близки к полученным в работах [8,10,11,28]. Разброс значений H_V от образца к образцу для кристаллов одной ориентации составлял примерно 20%. Такой разброс наблюдался и в работе [8].

Основные особенности температурной зависимости микротвердости воспроизводятся для всех образцов, они не чувствительны к ориентации плоскости индентирования и обусловлены, очевидно, спецификой структуры фуллерита [8,12,13]. Первая из них — атермичность H_V в высокотемпературной фазе C_{60} вплоть до включения процессов диффузии примесей, приводящих к закреплению дислокаций [8]. Эта особенность характерна для механических свойств высокосимметричных кристаллов и может быть признаком того, что ГЦК фуллерит относится к пластичным молекулярным кристаллам [7].

Две аномалии, а именно, ступенчатообразное изменение микротвердости в области перехода ГЦК→ПК и излом на зависимости $H_V(T)$ в области T ~ 155 K, коррелируют с наблюдаемыми аномалиями на зависимости параметра решетки от температуры (рис. 2). Отметим, что рост микротвердости в ПК фазе может быть частично обусловлен ростом модулей упругости фуллерита: увеличение модуля Юнга при фазовом переходе составляет ~ 8%, а при охлаждении от комнатной температуры до 6 K достигает 40% [22]. Вместе с тем, ступенька на H_V в области перехода составляет 30–50% [8,12], а микротвердость в интервале 290–81 K увеличивается примерно в два раза. Нет сомнения в том, что основное приращение H_V при охлаждении обусловлено существенным влиянием на кинетику скольжения (подвижность дислокаций) термоактивационных процессов. Об активационном характере развития скольжения свидетельствует, в частности, увеличение размера деформированной области с хорошо развитыми полосами скольжения при увеличении времени выдержки под нагрузкой (рис. 6,*б*).

В работе [13] проанализированы два типа релаксационных процессов, происходящих в упругом поле дислокации, движущейся в ПК фазе фуллерита C_{60}. Показано, что эти процессы обусловлены динамическим взаимодействием дислокации с вращательными степенями свободы молекул C_{60}. Каждый из них может давать значительный вклад в торможение дислокации. В непосредственной окрестности T_c основная роль принадлежит релаксационным потерям, сопровождающим взаимодействие упругого поля дислокации с полем параметра порядка, соответствующего этому переходу. Оценки работы [13] показали, что предложенный механизм может объяснить ступенчатообразный рост H_V ниже T_c. В области температур порядка 160 K максимальной величины достигают динамические потери дислокации, обусловленные термически активированной релаксацией в системе пентагонных и гексагонных конфигураций молекул, равновесие между которыми нарушается упругим полем дислокации. Этот механизм торможения дислокаций позволяет объяснить начало значительного увеличения H_V при понижении температуры в области ориентационного стеклования фуллерита.

Отметим, что как релаксация параметра порядка, так и активационные переходы в системе пентагонных и гексагонных конфигураций весьма существенно влияют и на акустические свойства фуллерита C_{60}. Поэтому между акустическими аномалиями и аномалиями $H_V(T)$ ниже T_c должна существовать глубокая физическая связь [13].

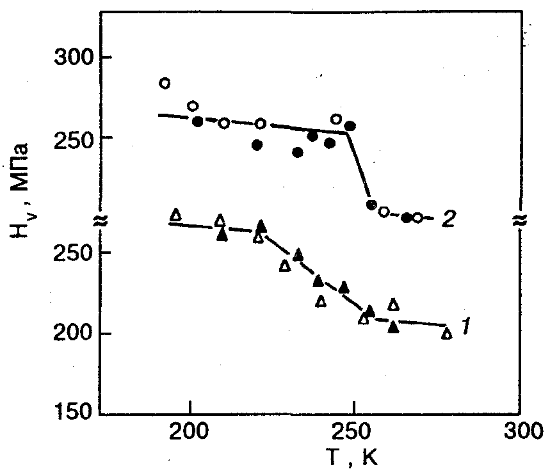


Рис. 10. Температурные зависимости микротвердости в области ГЦК→ПК перехода, полученные на одном из кристаллов C_{60} после различных обработок: *1* — исходный кристалл, полированный перед измерением (△); этот же кристалл, полированный после отжига в вакууме (режим отжига см. ниже) и выдержки на воздухе в течение *5* суток (▲); *2* — перед измерением кристалл был отполирован и отожжен в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. в течение суток при температуре *400* К (○, ● — разные эксперименты).

Влиянике примесей на аномалию микротвердости в области ГЦК→ПК перехода. Ступенчатообразный рост микротвердости, связанный с фазовым превращением, осуществляется в довольно широком интервале температур от 10 К [8,12] до 20 К и больше (рис. 9, 10). При этом зависимости $H_V(T)$, полученные при охлаждении и нагреве образца, в пределах точности измерений совпадают. Как известно из структурных [30,52,53], акустических [31,54,55], ЯМР исследований [56,57] и данных по теплоемкости [58,59], ширина фазового перехода ΔT и поведение термодинамических свойств фуллерита в окрестности T_c существенно зависят от наличия примесей в образце. Значительное содержание примесей внедрения типа фрагментов молекул C_n, молекулярных N_2, O_2 и других компонентов воздуха может не только понижать температуру перехода T_c, но и заметно увеличивать интервал ΔT (до ~ 10 К и более [30]).

Растянутая ступенька на зависимости $H_V(T)$ при переходе через T_c также может быть обусловлена молекулярными примесями, захваченными поверхностью образца из окружающего воздуха или при его механико-химической полировке. Для проверки этого предположения мы провели отжиг одного из образцов в вакууме 10^{-3} мм ртутного столба при температуре 400 К в течение суток. Как видно из рис. 10, отжиг привел к резкому сужению температурного интервала изменения микротвердости. По нашему мнению, наиболее вероятной захваченной примесью является кислород воздуха. Известно, что активные молекулы кислорода, в отличие от инертного азота, существенно влияют на характер межмолекулярных сил в фуллерите [28] и на особенности фазового перехода ГЦК→ПК [60,61]. Высокая подвижность кислорода в C_{60}, обусловленная низкой энергией активации диффузии 0,24 эВ [62], является фактором, способствующим как насыщению поверхностных слоев образца кислородом, так и их очистке в умеренном вакууме и при невысокой температуре (T ~ 400 К). Особенности влияния примесей на фазовый переход в C_{60} требуют дополнительных исследований.

Заключение

1. Методом рентгеновской дифрактометрии в интервале температур 30–293 К исследована кристаллическая структура, параметры решетки, полуширина и интенсивность рентгеновских отражений фуллерита C_{60}. Показано, что температура ориентационного фазового перехода в фуллерите высокой чистоты составляет T_c = 260 К и практически совпадает с характерной для монокристаллов.

2. Установлено, что исследованные образцы содержат большое количество областей с упаковочным беспорядком. Выявлено наличие двухфазной области на переходе ГЦК→ПК с интервалом размытия ± 3 К, обусловленным дисперсией значений температуры перехода в дефектных областях кристалла. Наряду с типичными для *Pa*3 решетки сверхструктурными отражениями в низкотемпературной фазе фуллерита обнаружен ряд отражений (*hk*0) с *h*, *k* — нечетными, отвечающих более низкой симметрии ориентационного упорядочения молекул, которая предположительно реализуется в областях кристалла с упаковочным беспорядком.

3. На температурной зависимости параметра решетки *a* выявлены три характерные особенности: скачок параметра $\Delta a/a = 3{,}3\cdot 10^{-3}$ при фазовом переходе T_c; ослабление зависимости $a(T)$ при $T_0 \lesssim$ 155 К и излом при $T_g \simeq$ 95 К, обусловленные началом и завершением процесса замораживания ориентаций молекул. Показано, что формирование ориентационного стекла сопровождается значительным увеличением полуширины структурных отражений. Обнаружено аномальное замедление роста интенсивности структурных отражений с понижением температуры в области ориентационного стекла ($T < T_g$).

4. Микроскопическое наблюдение поверхности и кристаллографический анализ картин пластических сдвигов на плоскостях (111) и (100) привели к однозначному заключению об активности единственной системы скольжения типа $\{111\}\langle 110\rangle$ в ГЦК и ПК фазах.

5. В интервале температур 81–293 К изучена температурная зависимость микротвердости H_V кристаллов C_{60}. Нормированная на модуль упругости твердость ГЦК фазы при сопоставимых гомологических температурах оказалась выше твердости типичных молекулярных кристаллов. Этот факт, а также существенная локализация скольжения показывают, что кристаллы, изученные в данной работе, нельзя отнести к классу пластичных из-за наличия в них упрочняющих примесей.

6. Микротвердость ступенчатообразно увеличивается примерно на 30% при переходе через T_c, а при $T < 160$ К наблюдается усиление зависимости $H_V(T)$. Эти аномалии рассматриваются как следствие торможения дислокаций за счет релаксационных потерь при взаимодействии упругого поля дислокации с полем параметра ориентационного порядка (область T_c) и с системой пентагонных и гексагонных конфигураций молекул C_{60}, равновесие между которыми нарушается движущейся дислокацией (область $T \simeq 160$ К).

7. Рост H_V при ГЦК→ПК переходе осуществляется в интервале температур более 10 К. Ширина этого интервала уменьшается при отжиге в вакууме, что, по-видимому, связано с очисткой поверхностных слоев от газовых примесей, насыщающих кристалл при его хранении на воздухе.

8. Пластическая деформация в кристаллах C_{60} анизотропна, что проявляется, в частности, в зависимости величины H_V от плоскости индентирования: $H_V^{111} \simeq (1{,}25–1{,}5) H_V^{100}$ при $T = 293$ К.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки, техники и промышленной политики (проект 09.01.01/033-92 «Материал») и частично при поддержке Международного научного фонда Сороса.

1. P. A. Heiney, J. A. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanov, A. M. Denenstein, Jr, J. P. McCauley, A. B. Smith, and D. E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2911 (1991).
2. M. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* 18, 219 (1992).
3. В. М. Локтев, *ФНТ* 18, 217 (1992).
4. W. I. F. David, R. M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. London* A442, 129 (1993).
5. J. E. Fischer and P. A. Heiney, *J. Phys. Chem.* **54**, 1725 (1993).
6. J. D. Axe, S. C. Moss, and D. A. Neumann, in: *Solid State Physics*, H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), Acad. Press, New York (1994) v. 48, p. 150.
7. J. Timmermans, *Phys. Chem. Sol.* 18, 1 (1961).
8. M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, and K. Kojima, *Phys. Rev.* B49, 14945 (1994); K. Kojima, M. Tachibana, Y. Maekawa, H. Sakuma, M. Michiyama, K. Kikuchi, and Y. Achiba, in: *Crystal Growth of Organic Materials, ACS Conference Proceedings Series*, A. S. Myerson, D. A. Green, and P. Meenan (eds.), American Chemical Society (1996), p. 231.
9. Yu. A. Ossipyan, V. S. Bobrov, Yu. S. Grushko, R. A. Dilanyan, M. A. Lebyodkin, and V. Sh. Sheckhtman, *Appl. Phys.* A56, 413 (1993).
10. V. S. Bobrov, R. A. Dilanyan, L. S. Fomenko, M. A. Lebyodkin, S. V. Lubenets, and V. I. Orlov, in: *Solid State Fenomena 35–36*, J. Rabier, A. George, Y. Brechet, and L. Kubin (eds.), 519 (1994).
11. J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki, J. Kihara, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Physica* C195, 205 (1992).
12. Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирцман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохватилов, М. А. Стржемечный, *ФНТ* 21, 465 (1995).
13. В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, Л. С. Фоменко, *ФНТ* **22**, **337** (1996).
14. V. I. Zubov, N. P. Tretiakov, J. N. Teixeira Rabelo, and J. S. Sanches, *Phys. Lett.* A194, 223 (1994).
15. Дж. Кей, Т. Леби, *Таблицы физических и химических постоянных*. Гос. изд. физ. -мат. лит., Москва (1962).
16. *Криокристаллы*, Б. И. Веркин и А. Ф. Прихотько (ред.), Наукова думка, Киев (1983).
17. Ж. Фридель, *Дислокации*. Мир, Москва (1967).
18. S. W. Marx and R. O. Simmons, *J. Chem. Phys.* **81**, 944 (1984).
19. *Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), v. 1, Acad. Press, London (1976).
20. Д. Н. Большуткин, А. И. Прохватилов, *ФТТ* 8, 248 (1966).
21. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные металлов и неметаллов*. Справочник, Наукова думка, Киев (1982).
22. S. Hoen, N. G. Chopra, X. -D. Xiang, R. Mostovoy, Xianguo Hou, W. A. Wareka, and A. Zettl, *Phys. Rev.* **B46**, 12737 (1992).
23. Д. Н. Большуткин, А. В. Леонтьева, В. Г. Снигерев, В. И. Старцев, *ФТТ* 7, 2607 (1965).
24. C. Trepp, *Schweizer Archiv* 24, 230 (1958).
25. F. P. Bouden and G. W. Rove, *Proc. Roy. Soc.* A228, 1 (1955).
26. А. И. Прохватилов, В. В. Пустовалов, Т. В. Сильвестрова, В. И. Старцев, *УФЖ* 10, 1127 (1965).
27. G. P. Upit and S. A. Varchenya, *The Science of Hardness Testing and its Research Applications*, J. H. Westbrook and H. Konrad (eds.), USA (1971), p. 137.
28. M. Haluska, M. Zehetbauer, H. Kuzmany, P. Dolinar, and M. Vybornov, *Mol. Mater.* 4, 73 (1994).
29. J. Li, T. Mitsuki, M. Ozawa, H. Horiuchi, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Kikuchi, and Y. Achibava, *J. Cryst. Growth* **143**, **58** (1994).
30. N. A. Aksenova, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, and V. N. Varyukhin, in: *Fullerenes. Proc. Symp. on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. K. M. Kadish and R. S. Ruoff (eds.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington (1994), v. 94–24, p. 1543–1549.
31. X. D. Shi, A. R. Kortan, J. M. Williams, A. M. Kini, B. M. Savall, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* 68, 827 (1992).
32. V. S. Bobrov, R. A. Dilanyan, L. S. Fomenko, Yu. L. Iunin, M. A. Lebyodkin, S. V. Lubenets, V. I. Orlov, and Yu. A. Ossipyan, *J. Supercond.* 8, 1 (1995).
33. M. Haluska, M. Zehetbauer, M. Hulman, and H. Kuzmany,in: *Materials Science Forum. v. 210–213, Part. 1. Nondestructive Characterization of Materials II*, A. L. Bartos, R. E. Green, Jr.

and C. O. Ruud (eds.), Transtec Publ., Switzerland (1966), p. 267.
34. G. C. Kuczinski, R. F. Hochman, *Phys. Rev.* **108**, 946 (1957); *Phys. Rev.* 30, 669 (1959).
35. Yu. A. Osip'yan, V. F. Petrenko, A. V. Zaretskii, and R. W. Withwort, *Adv. Phys.* 35, 115 (1986).
36. J. S. Nadeau, *J. Appl. Phys.* 35, 669 (1964).
37. В. И. Орлов, В. И. Никитенко, Р. К. Николаев, И. Н. Кременская, Ю. А. Осипьян, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 667 (1994).
38. M. Tachibana, H. Sakuma, M. Michiyama, K. Kojima, *Appl. Phys. Lett.* 67, 2618 (1995).
39. 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**, 2393 (1991).
40. А. И. Прохватилов, И. Н. Крупский, Л. Д. Янцевич, А. С. Барыльник, *ПТЭ* 3, 261 (1981).
41. R. Moret, P. A. Albouy, V. Agafonov, R. Ceolin, D. Andre, A. Dworkin, H. Scwarc, C. Fabre, A. Rassat, A. Zahab, and P. Bernier, *J. Phys. (Paris)* 2, 511 (1992).
42. H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka, and S. Nakashima, *Phys. Rev.* **B47**, 4022 (1993).
43. G. B. M. Vaughan, Y. Chambre, and D. Dubois, *Europhys. Lett.* **31**, 525 (1995).
44. L. Pintschovius, S. L. Chaplot, G. Roth, and G. Heger, *Phys. Rev. Lett.* 75, 2843 (1995).
45. H. Klee, H. O. Carmesin, and K. Knorr, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1855 (1988).
46. А. С. Барыльник, А. И. Прохватилов, *ФНТ* **15**, 971 (1989).
47. R. Moret, *Phys. Rev.* **B48**, 17619 (1993).
48. K. Sakaue, N. Toyoda, H. Kasatani, H. Terauchi, T. Arai, Y. Murakami, and H. Suematsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1237 (1994).
49. N. Toyoda, K. Sakaue, H. Terauchi, T. Arai, Y. Murakami, and H. Suematsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2025 (1994).
50. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
51. Ю. С. Боярская, Д. З. Грабко, М. С. Кац, *Физика процессов микроиндентирования*, Штиинца, Кишинев (1986).
52. J. Q. Li, Z. X. Zhao, Y. L. Li, D. B. Zhu, Z. Z. Gan, and D. L. Yin, *Physica* C196, 135 (1992).
53. H. Werner, M. Wohlers, D. Herein, T. Schedel-Niedrig, A. Bauer, R. Schlogl, in: *Fullerenes and Atomic Clusters, Proc. Internat. Workshop:* St Petersburg, Russia (1995), p. 33.
54. W. Schranz, A. Fnith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluška, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993).
55. I. O. Bashkin, N. P. Kobelev, A. P. Moravskii, Ya. M. Soifer, in: *Fullerenes and Atomic Clusters, Proc. Internat. Workshop*, St Petersburg, Russia (1993) p. 54.
56. P. Bernier, I. Luk'yanchuk, Z. Belahmer, M. Ribet, L. Firlej, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* v. 359 (1995), p. 499.
57. S. A. Myers, R. A. Assink, J. E. Schirber, and D. A. Loy, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* v. 359 (1995), p. 505.
58. T. Atake, T. Tanaka, H. Kawaji, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 321 (1992).
59. E. Grivei, M. Cassart, J. -P. Issi, L. Langer, B. Nysten, J. -P. Michenand, C. Fabre, and A. Rassat, *Phys. Rev.* **B48**, 8514 (1993).
60. J. E. Schirber, R. A. Assink, G. A. Samara, B. Morosin, and D. Loy, *Phys. Rev.* **B51**, 15552 (1995).
61. H. Werener, D. Bublak, U. Gobel, B. Henschke, W. Bensch, and R. Schlogl, *Angew. Chemie* **31**, 868 (1992).
62. K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai, R. L. Meng, and C. W. Chu, *Philos. Mag.* **B70**, 795 (1994).

Structure, slip systems, and microhardness of C_{60} crystals

S. V. Lubenets, V. D. Natsik, L. S. Fomenko, A. P. Isakina, A. I. Prokhvatilov, M. A. Strzhemechny, N. A. Aksenova, and R. S. Ruoff

Comprehensive investigations of structure and microplasticity of high-purity fullerite C_{60} are made. The crystal structure, lattice parameters and phase transitions in the temperature range of 30 to 293 K are studied by using an x-ray diffraction technique. The order-disorder phase transition temperature is found to be $T_c = 260$ K. The samples display a great number of stacking disorder areas that are responsible for a fcc-sc transition smearing at $T_c = \pm 3$ K. The temperature dependence of the lattice parameter $a(T)$ exhibits three anomalies: one at T_c where a jump in the lattice parameter occurs ($\Delta a/a = 3{,}3\cdot 10^{-3}$) and two at $T_0 \sim 155$ K and $T_g \sim 95$ K which are related to the onset and the completion of the process of molecule orientation freezing. It is shown that the formation of the orientational glass is followed by a considerable increase in the width of x-ray reflections. The geometry of slip and the temperature dependence of microhardness, H_V, are studied within the temperature range of 81 to 293 K. A $\{111\}\langle 110\rangle$ type system is shown to be the only system of slip in the fcc and sc phases. The magnitude of H_V depends on the plane of indentation: $H_V^{111} > H_V^{100}$. Below T_c it increases sharply (by about 30%). The temperature interval of the anomaly decreases after the crystal is annealed in vacuum. At $T < T_0$ the dependence $H_V(T)$ becomes appreciably steeper. The hardness of C_{60} normalized to elastic shear modulus is found to be higher than that of typical molecular crystals, the homologic temperatures being comparable.