

Низкотемпературные механические свойства фуллеритов: структура, упругость, пластичность, прочность

(Обзор)

С.В. Лубенец¹, Л.С. Фоменко¹, В.Д. Нацик^{1,2}, А.В. Русакова¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: lubenets@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 31 мая 2018 г., опубликована онлайн 26 ноября 2018 г.

Систематизированы и описаны результаты длительных исследований физико-механических свойств молекулярных кристаллов C_{60} и C_{70} (фуллеритов). Эти материалы — новая аллотропная форма углерода, в них роль элементарных структурных единиц играют фуллерены — стабильные молекулы из 60 и 70 атомов. Молекулы объединены в кристаллические структуры преимущественно дисперсионными (ван-дер-ваальсовыми) силами с небольшой долей ковалентной связи. Обсуждены особенности кристаллических структур фуллеритов и происходящих в них фазовых превращений, которые обусловлены дисперсионными силами, ориентационным упорядочением и динамикой вращательных степеней свободы молекул. Наиболее интересные трансформации решеточных структур и ориентационного состояния молекул в фуллеритах наблюдаются в интервале температур $77\text{ K} \lesssim T \lesssim 350\text{ K}$. Большинство экспериментальных исследований выполнены при этих температурах, они были направлены на изучение влияния решеточно-ориентационных фазовых переходов на механические свойства монокристаллов, поликристаллов и компактов. В них использованы методы акустической спектроскопии при низких и высоких частотах колебаний, методы микро- и наноиндентирования и макродеформирования. Детально описаны кристаллогеометрические аспекты и дислокационные механизмы пластического скольжения в фуллеритах, методы наблюдения дислокаций и изучения их подвижности. Рассмотрено также влияние на механические свойства фуллеритов различных внешних факторов: освещения (фотопластический эффект), импульсного магнитного поля (магнитопластический эффект), давления при компактировании образцов (эффект барополимеризации), насыщения образцов с различной морфологией примесями водорода, кислорода и инертных газов. Обсуждение результатов экспериментов сопровождается кратким описанием их теоретической интерпретации на основе анализа взаимодействия упругих и пластических деформаций решетки фуллерита с процессами ориентационного упорядочения, вращения и либрационных колебаний молекул.

Ключевые слова: фуллерены, фуллериты, фазовые превращения, дислокации, пластичность, микротвердость, акустические свойства.

Содержание

Введение	4
1. Фуллерены и фуллериты	5
1.1. Фуллерены — новая аллотропная форма углерода.....	5
1.2. Фуллериты — важный класс консолидированных наноструктурных материалов.....	6
1.3. Фуллерит C_{60} : структура и фазовые превращения	7
1.4. Фуллерит C_{70} : структура и фазовые превращения	9
2. Акустические свойства фуллерита C_{60}	10
2.1. Особенности температурно-частотных зависимостей акустических свойств	10
2.2. Акустическая спектроскопия монокристаллов фуллерита, измерения компонент матрицы модулей упругости.....	13
2.3. Теория акустической релаксации в фуллерите C_{60}	15

3. Дислокационная пластичность фуллеритов.....	16
3.1. Экспериментальные доказательства дислокационного механизма деформации в кристаллах C_{60} и C_{70}	17
3.2. Системы скольжения в кристаллах C_{60} и C_{70}	18
3.3. Подвижность дислокаций в кристаллах C_{60}	19
3.4. Микро- и макродеформация фуллеритов: влияние дефектной структуры и внешних факторов на механические характеристики	22
3.4.1. Влияние способа выращивания кристаллов.....	24
3.4.2. Микропластичность и разрушение при малых и больших нагрузках	25
3.4.3. Влияние освещения, фотохимические реакции	26
3.4.4. Влияние газовых примесей. Кинетика абсорбции и десорбции водорода в C_{60}	28
3.4.5. Влияние импульсного магнитного поля на микротвердость кристаллов C_{60}	30
3.4.6. Микропластичность полимеризованного низким давлением фуллерита C_{60}	31
4. Анизотропия микротвердости фуллеритов.....	33
5. Аномалии пластичности вблизи структурных фазовых превращений в кристаллах C_{60} и C_{70}	35
5.1. Особенности на температурных зависимостях микротвердости	35
5.2. Теоретическое описание влияния ориентационного упорядочения молекул на подвижность дислокаций в фуллерите C_{60}	39
Заключение	41
Литература.....	42

Введение

Наиболее яркими достижениями в физической химии молекул и физике твердого тела за последние десятилетия являются открытие и синтез нескольких новых молекулярных и твердотельных форм углерода, которые отмечены Нобелевскими премиями в области химии в 1996 г. [1] и в области физики в 2010 г. [2]. Новые углеродные соединения и материалы были получены различными способами фрагментации графита: лазерным распылением, электрофизическими, электрохимическими и механическими методами. Можно обозначить несколько значительных вех на пути развития этих технологий:

- в 1985 г. зарегистрированы фуллерены — стабильные многоатомные молекулы углерода [3] (рис. 1(а));
- в 1990 г. синтезированы фуллериты — трехмерные кристаллические структуры из молекул фуллеренов [4] (рис. 1(б));
- в 1991 г. получены углеродные нанотрубки — свернутые в цилиндр (без шва) моноатомные слои графита [5] (рис. 2(а));

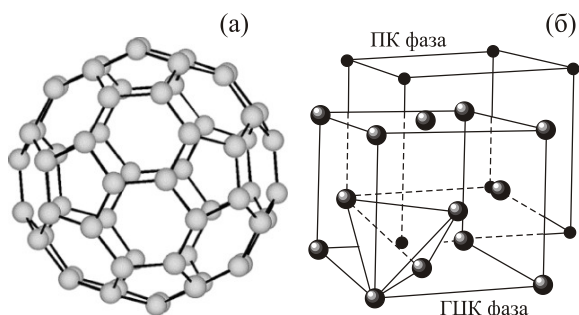


Рис. 1. Молекула фуллерена C_{60} (а) и кристаллические структуры ГЦК и ПК фаз фуллерита C_{60} (б) [3].

– в 2004 г. предложен эффективный способ получения графена — плоских моноатомных слоев углерода [2] (рис. 2(б)).

Уже более 30 лет поддерживается повышенный интерес химиков, физиков и материаловедов к этому классу новых материалов [7], он также стимулируется весьма широкими и заманчивыми перспективами их прикладного использования в различных областях науки и техники.

Цель данного обзора — систематизация наиболее важных результатов, полученных за это время при экспериментальных и теоретических исследованиях совокупности механических свойств фуллеритов в области умеренно низких температур. Рассмотрены закономерности упругой и вязкоупругой деформации в квазистатическом и динамическом режимах деформирования, акустические свойства при различных частотах колебаний, пластическая деформация и разрушение. При этом значительное внимание уделено анализу механизмов, которые определяют связь механических свойств фуллеритов с их кристаллической структурой, либрационной и вращательной динамикой молекул, а также с динамическими и кинетическими свойствами структурных дефектов. Детально обсуждены особенности механиче-

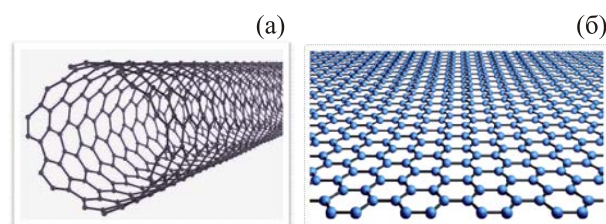


Рис. 2. Углеродная одностенная нанотрубка (а) [5] и графен (б) [2].

ских свойств фуллеритов, обусловленных решеточными и молекулярно-ориентационными фазовыми превращениями, а также процессами ориентационного стеклования.

1. Фуллерены и фуллериты

Фуллеренами C_n называют сферические молекулы углерода с четным числом атомов $n \geq 20$. Исследования атомных кластеров углерода показывают, что при четных значениях числа атомов n они обладают максимальной стабильностью и сохраняются после фрагментации графита.

Фуллериты — это кристаллические твердые тела, в узлах решетки которых расположены фуллерены. Ниже кратко рассмотрены структура молекул и кристаллов C_{60} и C_{70} , а также фазовые превращения, протекающие в этих кристаллах при изменении температуры.

1.1. Фуллерены — новая аллотропная форма углерода

До недавнего времени наиболее известными аллотропными формами углерода были алмаз (ковалентный кристалл), графит (с ковалентными связями в базисных плоскостях (0001) и слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между плоскостями) и карбин (цепочки углеродных атомов с ковалентными силами связи между ними) [8] (рис. 3). Фуллерен C_n — новая молекулярная форма углерода: молекулы представляют собой выпуклые замкнутые многогранники, состоящие из пяти- и шестиугольных граней, в вершинах которых расположены атомы углерода. Среди фуллеренов наиболее известными являются молекулы C_{60} и C_{70} , построенные из 60 и 70 атомов углерода соответственно [3]: полая молекула C_{60} по своей форме похожа на футбольный мяч (рис. 4), в то время как молекула C_{70} имеет форму мяча для регби.

В незамещенных фуллеренах атомы углерода имеют координационное число 3 и находятся в sp^2 -гибридном состоянии, образуя сферическую сопряженную ненасыщенную систему. Согласно теореме Эйлера для многогранников с топологией сферы число вершин выпуклого многогранника V , число его ребер E и число граней F связаны соотношением

$$V - E + F = 2.$$

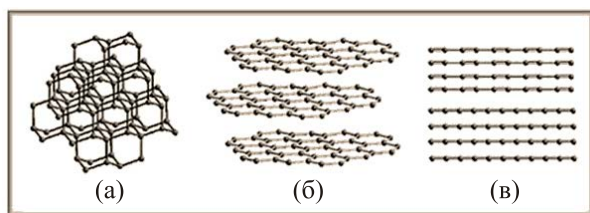


Рис. 3. Аллотропные формы углерода: алмаз (трехмерная форма) (а); графит (плоскостная форма) (б); карбин (линейная форма) (в).

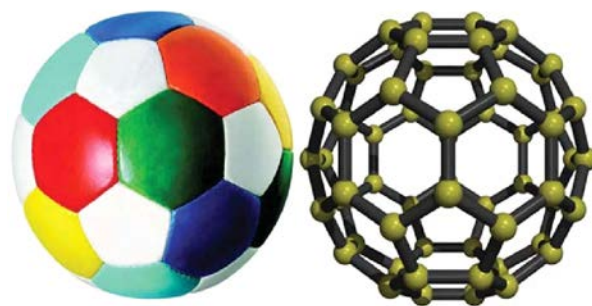


Рис. 4. Поверхность молекулы C_{60} и расположение атомов углерода на поверхности.

Следовательно, необходимым условием существования замкнутого многогранника, имеющего n вершин и только пяти- и шестиугольные грани, является наличие ровно двенадцати пятиугольных граней и $(n/2 - 10)$ шестиугольных граней. Таким образом, фуллереном минимального размера формально является додекаэдр C_{20} . Однако высокая кривизна молекулы C_{20} и других структур с малым числом атомов углерода слишком невыгодна для sp^2 -гибридного состояния углерода, предпочитающего плоскую координацию. В реальных технологических процессах возможен синтез большого количества молекул с числом атомов $n \geq 60$. В настоящее время наиболее доступными для массового производства, изучения и практических применений являются фуллерены и фуллериты C_{60} и C_{70} .

Форма молекулы C_{60} — правильный усеченный икосаэдр, в котором все пятиугольные грани (12 пентагонов) отделены друг от друга шестиугольными гранями (20 гексагонов) (рис. 5(а) [9]). Она имеет икосаэдрическую симметрию I_h и форму, близкую к сферической с диаметром 0,71 нм. В структуре C_{60} следует различать два типа связей: одна из них двойная и является общей стороной шестиугольников, другая — одинарная — является общей стороной пяти- и шестиугольника. Экспериментальные данные показали, что длина сторон, разделяющих гексагоны, равна 0,139 нм, тогда как длина сторон, разделяющих пентагон и гексагон, около 0,145 нм [10]. Поэтому шестиугольники в молекуле C_{60} несколько отличаются от правильных шестиугольников в графите, где стороны

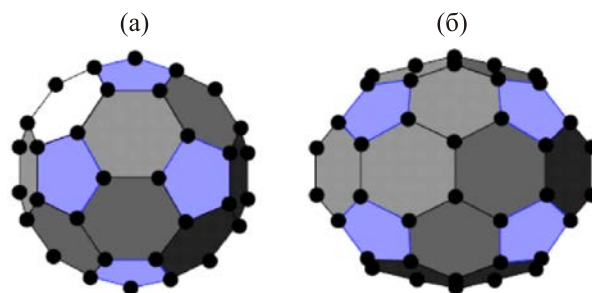


Рис. 5. Сопоставление молекул C_{60} (а) и C_{70} (б) [9].

равны 0,142 нм. Длинные стороны соответствуют одинарным связям С–С, а более короткие — двойным связям С=C. Координационное число атома углерода в фуллерене равняется трем. Каждый атом углерода, располагаясь на сферической поверхности молекулы С₆₀, имеет две одинарные и одну двойную связь, что является свидетельством гибридизации электронных атомных орбиталей типа sp^2 , как и у графита, из которого фуллерен получают в результате фрагментации.

Молекула фуллерена С₇₀ (рис. 5(б) [9]) имеет симметрию D_{5h} и форму, близкую к вытянутому эллипсоиду вращения. 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 С₇₀ характеризуется слабой перетяжкой в экваториальной плоскости. Строение молекулы С₇₀ подробно изучено в работе [11], ее детальное описание приведено в обзоре [12]. Эллипсоидальная форма молекулы С₇₀ определяет существенное отличие кристаллогеометрических и физико-механических свойств фуллерита С₇₀ от фуллерита С₆₀.

1.2. Фуллериты — важный класс консолидированных наноструктурных материалов

В 1990 г. В. Кречмер, Д. Хаффман и др. [4] синтезировали кристаллическое состояние фуллеренов, которое получило название фуллериты. Молекулы С_n в этих кристаллах связаны между собой слабыми связями Ван дер Ваальса (имеется небольшая доля ковалентной связи). Фуллериты являются перспективными для использования в полупроводниковой технике, электронике, медицине и фармакологии.

Фуллерены и их конденсированное состояние — фуллериты принято относить к наноматериалам. Напомним, что в связи с большим многообразием подходов к определению понятия «наноматериалы» в 2011 г. Европейская комиссия сочла необходимым формализовать это понятие [13]. К наноматериалам рекомендуется относить материалы, которые состоят из частиц в свободном виде, в виде групп или агломератов (связанных неким сторонним материалом), и как минимум 50% из них имеют хотя бы один линейный размер в пределах от 1 до 100 нм. Отдельно отмечается, что фуллерены, графеновые хлопья и углеродные нанотрубки тоже относятся к наноматериалам, даже если в них одно



Рис. 6. Классификация наноматериалов по структурным признакам [14].

из измерений меньше нанометра (например, толщина листа графена равна диаметру одного атома углерода, т.е. 0,182 нм).

По степени структурной сложности наноматериалы подразделяются на наночастицы и наноструктурные материалы (рис. 6 [14]). Наночастицы, к которым могут быть отнесены фуллерены, представляют собой наноразмерные комплексы определенным образом взаимосвязанных атомов или молекул. Наноструктурные материалы представляют собой ансамбли наночастиц, в которых наночастицы играют роль элементарных структурных единиц.

Наноструктурные материалы подразделяются по характеру взаимосвязи наночастиц на консолидированные наноматериалы и нанодисперсии. К консолидированным наноматериалам относятся компактные твердофазные материалы, которые состоят из наночастиц, имеющих фиксированное пространственное положение в объеме материала и жестко связанных непосредственно друг с другом. Фуллериты как кристаллические твердые тела, построенные из наночастиц — молекул фуллеренов, образуют важный класс консолидированных наноматериалов (см. рис. 6).

1.3. Фуллерит C_{60} : структура и фазовые превращения

Использование высокоразрешающих методов дифракции нейтронов [15] и рентгеновских лучей [16,17] для изучения решеточной структуры фуллерита C_{60} в интервале температур 5–320 К привело к обнаружению двух кристаллических модификаций (рис. 1(б)) с температурой перехода между ними $T_c = 260$ К [15,17] (по данным работы [16] $T_c = 249$ К, но меньшее значение критической температуры может быть связано с влиянием примесей). Высокотемпературная фаза имеет симметрию гранецентрированной кубической решетки (ГЦК, пространственная группа $Fm\bar{3}m$), а низкотемпературная фаза — простой кубической решетки (ПК, пространственная группа $Pa\bar{3}$) [16]. Параметры кубических решеток в окрестности температуры полиморфного превращения T_c имеют значения $a_{fcc} = 14,1501(9)$ Å и $a_{sc} = 14,1015(6)$ Å. При фазовом переходе ГЦК→ПК происходит сжатие решетки с дилатацией порядка 1% и скачком параметра $\Delta a = 0,0486(11)$ Å [15].

Согласно соображениям, высказанным в работах [15,16], значительную роль в термодинамике указанного фазового превращения играют вращательные степени свободы молекул фуллерена. Отдельная молекула C_{60} имеет набор осей симметрии, среди них десять осей третьего порядка. В высокотемпературной ГЦК фазе молекулы совершают свободное вращательное движение с периодом приблизительно $9,2 \cdot 10^{-12}$ с [18] при полном отсутствии корреляций между ориентациями и вращениями соседних молекул, поэтому все

молекулы эквивалентны по отношению к кристаллическому полю. Форма молекулы (усеченный икосаэдр) отличается от сферы, но вращение обеспечивает центрально-симметричный характер дисперсионного взаимодействия соседних молекул и их плотную упаковку. При понижении температуры все большую роль начинает играть нецентральная компонента сил Ван дер Ваальса. Ниже температуры T_c (в ПК фазе) четыре молекулы, занимавшие в элементарном кубе

ГЦК фазы позиции $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ и

$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, перестают совершать полностью случайные

вращения, период переориентации резко увеличивается до $2 \cdot 10^{-9}$ с [18], а оси симметрии третьего порядка приобретают преимущественные ориентации: одна из десяти осей третьего порядка каждой молекулы ориентируется вдоль одного из четырех направлений $\langle 111 \rangle$. Вращения молекул вокруг направлений $\langle 111 \rangle$ сохраняются, но каждая молекула имеет свою ось вращения

(рис. 7 [19]): $(0,0,0) — [111]$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) — [\bar{1}\bar{1}1]$,

$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) — [1\bar{1}\bar{1}]$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) — [\bar{1}1\bar{1}]$. Такой характер

вращения нарушает эквивалентность молекул и понижает симметрию элементарной ячейки. В ПК фазе, как и в ГЦК фазе, элементарная ячейка содержит четыре молекулы, но узлами простой кубической решетки являются центры тяжести тетраэдров, состоящих из указанной выше группы молекул. Структуру ПК фазы можно представить как наложение четырех взаимопроникающих примитивных кубических подрешеток, в узлах которых находятся молекулы с эквивалентными ориентациями осей вращения.

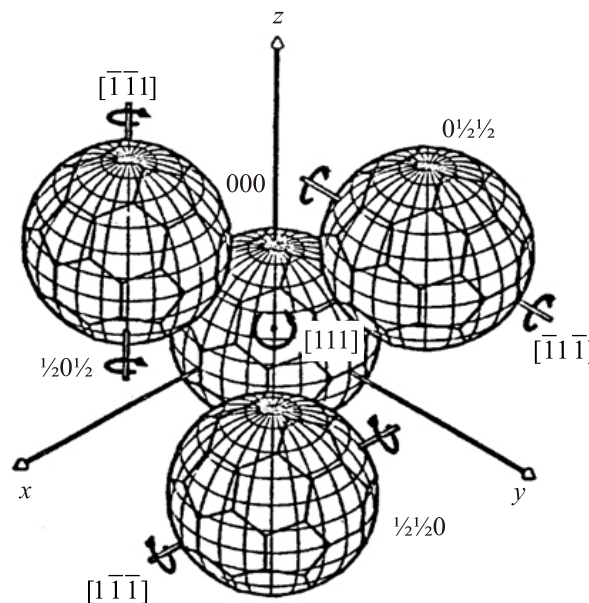


Рис. 7. Оси вращения четырех молекул C_{60} , образующих элементарную ячейку в упорядоченной ПК фазе фуллерита при $T < 260$ К [19].

ПК фазе фуллерита C_{60} присущ частичный ориентационный беспорядок, который обусловлен несоответствием икосаэдрической симметрии молекул узельной симметрии решетки. Взаимные ориентации молекул в ПК структуре имеют два симметрично неэквивалентных положения равновесия с близкими значениями энергии дисперсионного взаимодействия, получившие названия пентагонной p и гексагонной h конфигураций [20,21]. Энергетически более выгодной является p -конфигурация (глобальный минимум), отвечающая сближению двойной $C=C$ связи одной молекулы с центральной областью пятиугольника соседней молекулы (рис. 8) — взаимодействие областей с повышенной и пониженной плотностью электронов. Это означает, что между молекулами существует слабое кулоновское «донорно-акцепторное» взаимодействие [10]. Несколько выше на энергетической шкале расположена энергия h -конфигурации (локальный минимум), отвечающей сближению связей $C=C$ и центров шестиугольников соседних молекул. Переход от p -конфигурации к h -конфигурации может происходить при поворотах молекул вокруг молекулярных осей третьего порядка, ориентированных вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, или вокруг осей второго порядка, перпендикулярных этим направлениям [19]. В обоих случаях такие повороты сопровождаются преодолением потенциальных барьеров конечной высоты. Согласно результатам выполненных в работе [19] расчетов барьер для поворота вокруг осей второго порядка почти в два раза ниже, и его значение $U = 0,245$ эВ лучше согласуется с данными экспериментов.

Описанной выше ориентационной структуре ПК фазы можно сопоставить с определенной долей условности локальные двухъямные энергетические состояния молекул, показанные на рис. 9 [15,19,22]. Строго говоря, ориентационные состояния и переходы в системе молекул C_{60} имеют кооперативный характер, тем не менее показанная на рис. 9 модель локальных (одночастичных) двухъямных состояний оказывается достаточно конструктивной и позволяет построить адекватное эксперименту описание тепловых, акустических и механических свойств ПК фазы кристаллов фуллерита C_{60} .

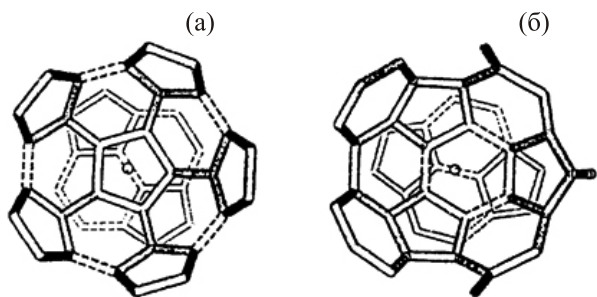


Рис. 8. Проекция на плоскость (110) атомных конфигураций соседних молекул в ПК структуре: пентагонная p -конфигурация (а); гексагонная h -конфигурация [10,21] (б).

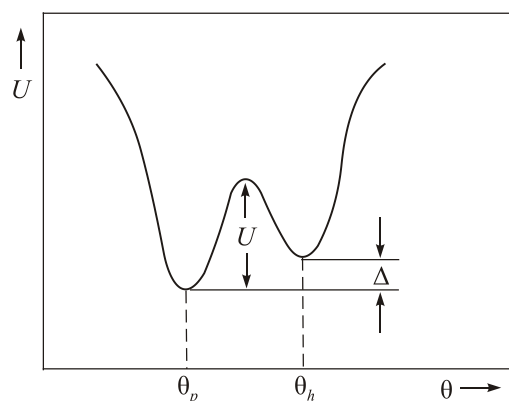


Рис. 9. Схематическое изображение зависимости энергии U дисперсионного взаимодействия молекул C_{60} от обобщенной угловой координаты θ , соответствующей переходам между p - и h -конфигурациями [19].

Двухъямный потенциал для вращательного движения молекул C_{60} в ПК фазе может приводить к реализации в энергетическом спектре либрационных возбуждений типичных двухуровневых состояний — ДУС (см. обзор [23]). Наличие ДУС в кристалле сопровождается существованием ряда особенностей физических характеристик кристалла классического и квантового происхождения, наблюдение которых позволяет определить параметры двухъямного потенциала: высоту барьера, разность глубин энергетических минимумов и т.п.

Калориметрические и акустические эксперименты [19,24] позволили оценить характерные значения разности глубин потенциальных ям $\Delta \approx 0,011$ эВ, периода либраций молекул вблизи минимумов $\tau_0 \approx 4 \cdot 10^{-14}$ с и высоту барьера $U \approx 0,3$ эВ [15,19,22,24,25]. Согласно данным, полученным при изучении динамики вращения молекул методом ^{13}C ЯМР [26], $U \approx 0,28$ эВ и растет с ростом гидростатического давления, достигая значения порядка 0,44 эВ при $P = 0,5$ ГПа. Высота барьера, тормозящего вращение молекул, в ГЦК фазе при $T > T_c$ примерно в пять раз ниже.

Сравнительно малые значения параметров U и Δ приводят к появлению интересных особенностей трансформации ориентационной структуры ПК фазы кристалла C_{60} с понижением температуры. Во-первых, в довольно широком интервале температур $100 \text{ K} < T < 260 \text{ K}$ термодинамически равновесные заселенности n_p и n_h обеих конфигураций имеют сопоставимые значения: $n_p/n_h = \exp(\Delta/kT) \leq 4$. Во-вторых, времена жизни локальных конфигураций обоих типов $\tau \approx \tau_0 \cdot \exp(U/kT)$ при этих температурах меньше 10^2 с, т.е. достаточно малы в масштабах лабораторного времени, поэтому в указанном интервале температур молекулы находятся в состоянии постоянного термоактивированного (скачкообразного) вращения вокруг осей, фиксированных по отношению к элементарному кубу, образуя своеобразную «ориентационную жидкость». И наконец, при

более глубоком охлаждении в результате сильного возрастания времени τ фаза ПК при $T_g \approx 85$ К переходит в неравновесное замороженное состояние «ориентационного стекла» с соотношением заселенностей $n_h = 0,2n_p$ [15], т.е. 16,7% молекул находятся в энергетически менее выгодном состоянии, которое сохраняется в пределах времен, характерных для продолжительности большинства физических экспериментов.

Под воздействием светового облучения с частотой в видимой или ультрафиолетовой области спектра в тонких пленках [27,28], а также в массивных образцах при высоких давлениях и температурах [29–34] наблюдались линейная (1D) и плоская (2D) полимеризации молекул C_{60} . В процессе полимеризации ближайшие соседние молекулы C_{60} соединяются двойными связями шестиугольных граней в линейные цепочки, четырех- или шестичленные кольца [29,32–34]. В результате формируются одномерная орторомбическая, двумерная тетрагональная и двумерная ромбоэдрическая фазы. В зависимости от параметров внешнего воздействия в образцах могут быть получены одна или несколько фаз. Количественный анализ фазового состава образцов, сам по себе представляющий непростую задачу, нередко оказывается дополнительно затрудненным вследствие значительной текстурированности отдельных фаз [34]. Полученные полимерные фазы обычно сохраняются после прекращения облучения или при снятии внешнего давления. Однако непродолжительный отжиг (в течение 2–3 часов) при сравнительно низких температурах $T \approx 523$ К, как правило, приводит к деполимеризации и восстановлению ГЦК структуры, характерной для исходного фуллерита C_{60} .

1.4. Фуллерит C_{70} : структура и фазовые превращения

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 упаковки ABCABC... и «идеальная» гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетка ($P6_3/mmc$) с последовательностью упаковки ABAB... и соотношением параметров $c/a = 1,63$. Небольшая разница в энергиях этих двух структур обуславливает их возможное сосуществование или отдельный рост в виде кристаллов малых размеров [35,36].

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

ратуре вращение вымораживается полностью и формируется ориентационно упорядоченная структура.

Для высокотемпературной ГЦК фазы при понижении температуры наблюдается такая последовательность решеточных превращений: ГЦК (γ -фаза) \rightarrow ромбоэдрическая (β -фаза) \rightarrow моноклинная (α -фаза). По данным работы [37] температуры переходов α - β и β - γ 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 [38] 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 β -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 [39].

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 [38].

Определенный остаточный ориентационный беспорядок в фуллерите C_{70} может существовать даже при температурах ниже 280 К [37]. В [40] 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 (γ' -фаза) \rightarrow деформированная ГПУ (ДГПУ γ'' -фаза) \rightarrow моноклинная (α -фаза). Согласно данным [35] температуры переходов имеют значения $T_{\alpha-\gamma'} = 276$ К и $T_{\gamma''-\gamma'} = 337$ 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 темпера-

туре перехода $T_{\gamma''-\alpha}$ превращает ДГПУ структуру в моноклинную [35,38].

При термоциклировании все перечисленные выше структурные превращения сопровождаются температурным гистерезисом. Переходы структур ГЦК \rightarrow ромбоэдрическая ($\gamma-\beta$) и ГПУ \rightarrow ДГПУ ($\gamma'-\gamma''$) характеризуются значительным переохлаждением ΔT до 50 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 [38]. В работах [41,42] фазовый переход ДГПУ \rightarrow ГПУ ($\gamma''-\gamma'$) наблюдался при температурах 340 К [41] и 348 К [41,42] 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 [41] и близкое к этому значение $T_{\gamma'-\gamma''} = 308$ К [42].

Критический обзор данных о структуре и фазовых переходах в фуллерите C_{70} проведен в работе [43]. Структура фуллерита C_{70} и ее изменение с температурой влияют на физические, в том числе и на механические свойства кристаллов.

2. Акустические свойства фуллерита C_{60}

Получение достаточного количества фуллерена C_{60} и особенно разработка методов выращивания монокристаллов фуллерита стимулировали всестороннее исследование его физических свойств. Этот раздел посвящен краткому описанию результатов изучения упругих и вязкоупругих свойств кристаллов фуллерита C_{60} методами акустической спектроскопии в широкой области температур и частот звуковых колебаний. Значительное внимание уделено также интерпретации этих результатов на основе изложенных в разд. 1 представлений о строении молекул C_{60} и характеристиках их вращательного движения в кристалле.

Фуллериты в виде монокристаллов сначала были выращены из насыщенных растворов фуллеренов в различных органических растворителях. Они представляли собой небольшие кристаллики с хорошо развитыми фасетками, имели различную морфологическую структуру, содержали молекулы растворителя, высшие фуллерены, дефекты решетки, часто кристаллизовались в ГПУ решетку. После успешного синтеза монокристаллов C_{60} из газовой фазы [44] предложенную методику стали развивать и получать более совершенные и достаточно крупные кристаллы, что расширило возможности физических исследований. Наличие дефектов в реальных кристаллах влияет на тип и характеристики фазовых переходов. Наиболее значительно это проявляется в размытии температурного интервала и смещении температуры перехода ГЦК \rightarrow ПК [45].

2.1. Особенности температурно-частотных зависимостей акустических свойств

Первые сведения об акустических свойствах фуллерита C_{60} были получены в работах [46,47] в килогерцовом диапазоне частот, используя метод составного вибратора. В [46] на пластинчатых кристалликах размером $0,6 \times 0,3 \times 0,2$ мм, выращенных из газовой фазы и имевших ГЦК структуру, измерены скорость и поглощение звука в интервале температур от 6 до 315 К.

В работе [47] изучены игольчатые кристаллики в виде параллелепипеда с размером сечения примерно $0,5 \times 0,1$ мм, выращенные из пересыщенного раствора в толуоле и гексане. Получены оценки модуля Юнга $E = 20$ ГПа при $T = 300$ К и $E = 28,6$ ГПа при $T = 6$ К, что больше, чем величина при комнатной температуре на 43%. Оценка температуры Дебая дала значение ~ 100 К. Столь малые величины низкотемпературного модуля упругости и температуры Дебая фуллерита C_{60} определяются слабыми ван-дер-ваальсовыми межмолекулярными связями. Данные экспериментов свидетельствуют о существенном ангармонизме в межмолекулярном потенциале в фуллерите C_{60} , сравнимом с ангармонизмом в отвердевших благородных газах. Значительное уменьшение модуля упругости при возрастании температуры обусловлено фазовым переходом, а также релаксационными эффектами, которые сопровождают взаимодействие акустических колебаний образцов с ориентационными колебаниями молекул и с термически активированным движением различных дефектов кристаллической структуры фуллерита.

В кристаллах C_{60} , выращенных из раствора фуллерена в дисульфиде углерода, наблюдался переход ГЦК \rightarrow ПК при температуре 242 К [46], который авторы интерпретируют как переход второго рода в искаженной ГЦК структуре. Признаки перехода второго рода обнаружены также при исследовании сжимаемости на достаточно чистых образцах C_{60} при комнатной температуре [48]. Исходя из измеренной резонансной частоты и размера образца, в [46] получено значение модуля Юнга 15,9 ГПа при комнатной температуре, что близко к результату по сжимаемости порошка фуллерита C_{60} [49].

Температурные зависимости скорости и поглощения звука для одного из образцов, изученных в [46], показаны на рис. 10. Видно, что фазовый переход ГЦК \rightarrow ПК при $T_c = 260$ К сопровождается аномалиями затухания и скорости продольного звука. Переход в ПК фазу приводит к относительному увеличению скорости звука $\Delta v/v \approx 4 \cdot 10^{-2}$, что соответствует относительному увеличению модуля Юнга $\Delta E/E = 2\Delta v/v \approx 8 \cdot 10^{-2}$. Возрастание модуля упругости при переходе в ПК фазу указывает на значительное изменение энергии межмолекулярного взаимодействия, предположительно, в результате появления донорно-акцепторной

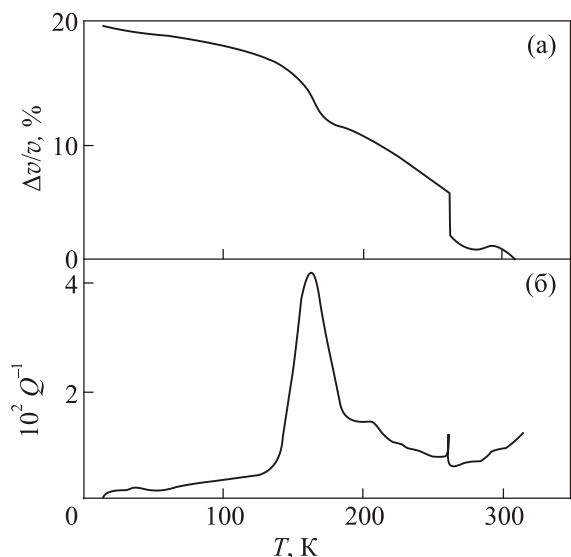


Рис. 10. Температурные зависимости скорости звука (а) и поглощения звука в кристалле C_{60} , выращенном из газовой фазы [46] (б); $\Delta v/v$ — относительное изменение скорости, нормированной на ее значение при 315 К, Q — добротность резонанса.

компоненты в связи с ориентационным упорядочением молекул. На температурной зависимости затухания звука $Q^{-1}(T)$ виден небольшой пик при температуре перехода $T_c = 260$ К. Вблизи T_c наблюдался температурный гистерезис акустических свойств шириной 2,5 К. Аналогичный гистерезис выявлен в работе [50] в измерениях акустических свойств на частоте ~ 4 МГц. Эти аномалии не зависят от частоты колебаний, что характерно для фазовых переходов первого рода.

Пик затухания звука при $T \approx 160$ К (рис. 10) и зависимость положения пика на температурной оси от частоты колебаний являются признаком структурной неустойчивости в низкотемпературной фазе, связанной с термически активированным релаксационным процессом. По мнению авторов, микроскопическая природа такой релаксации может быть понята в рамках модели двухъямных состояний для молекул C_{60} : ниже температуры перехода возможно резонансное взаимодействие звука с термически активированными переориентациями молекул между пентагональной (p) и гексагональной (h) конфигурациями (см. разд. 1.3).

В работе [47] также выявлены пик поглощения и аномалия скорости звука, соответствующие фазовому переходу ГЦК \rightarrow ПК при $T_c \approx 270$ К (рис. 11). Однако в этих экспериментах аномалия модуля Юнга имела иной характер, а именно небольшой провал при переходе через критическую температуру. По сравнению с данными работы [46] отмечаются смягчение решетки при переходе в ПК фазу, резкое возрастание $E(T)$ в области $T < 150$ К и более богатый температурный спектр поглощения звука, в котором пики вблизи температур 150 и 200 К зависят от частоты. Значительный разброс

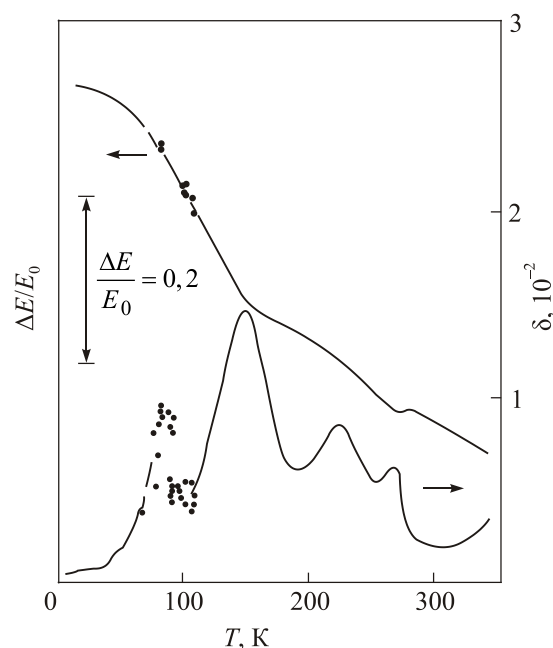


Рис. 11. Температурные зависимости модуля Юнга E и поглощения звука δ . Модуль нормирован на его значение E_0 при 6 К. $\Delta E = E - E_0$ [47].

скорости звука и поглощения упругих колебаний наблюдался также в области температур 85–110 К, которая, по мнению авторов работ [15,25], соответствует состоянию ориентационного стекла.

Изучение низкочастотных (0,6–50 Гц) упругих колебаний фуллерита C_{60} были впервые выполнены в работе [24] в интервале температур 100–300 К: здесь выявлены аномалии, связанные с фазовым переходом ГЦК \rightarrow ПК и структурной неустойчивостью в низкотемпературной фазе, обусловленной термически активированным релаксационным процессом. В этом исследовании использованы кристаллы размером примерно $0,6 \times 0,6 \times 1$ мм, выращенные из газовой фазы, а измерения вязкоупругих свойств фуллерита в зависимости от температуры и частоты приложенной нагрузки проведены с помощью динамического механического анализатора. Регистрировались температурно-частотные зависимости реальной $C'_{\text{eff}}(T, \omega)$ и мнимой $C''_{\text{eff}}(T, \omega)$ составляющих комплексного динамического модуля упругости $C = C' + iC''$ при периодической продольной деформации образца: первая из них характеризует его упругость, а вторая — внутреннее трение.

Результаты измерений на частотах 1 и 50 Гц в окрестности температуры фазового перехода T_1 показаны на рис. 12. Наиболее важные особенности, на которые авторы [24] обращают внимание: 1) гистерезис $T'_1 - T_1 \approx 3$ К вблизи $T_c = 260$ К, что согласуется с данными [25,46] и указывает на то, что эта аномалия связана с фазовым переходом первого рода; 2) скачок модуля упругости $C'_{\text{eff}} \sim 30\%$ для частоты 1 Гц при T_1 и T'_1 , который соответствует максимуму модуля потерь C''_{eff} ;

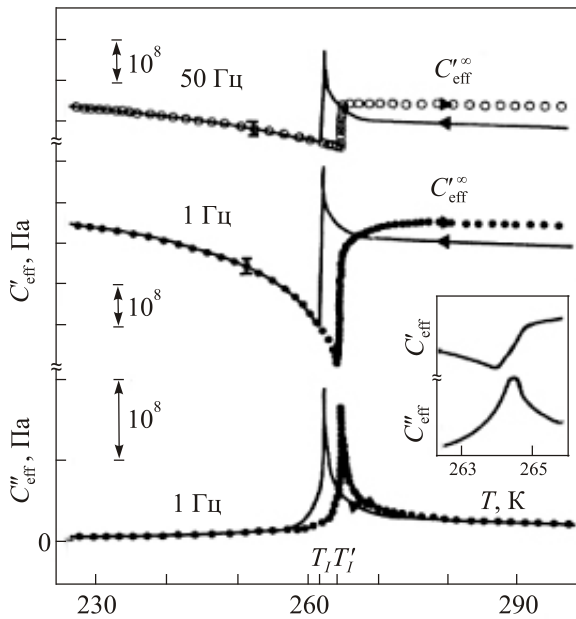


Рис. 12. Температурные зависимости действительной C'_{eff} (1 и 50 Гц) и мнимой C''_{eff} (1 Гц) частей комплексного модуля упругости монокристалла C_{60} в окрестности температуры фазового перехода 260 К. Линии обозначают охлаждение, кружки — нагрев. На вставке — увеличенный вид области фазового перехода [24].

3) в области более низких температур от 90 К до 150 К также выявлена особенность типа релаксационного резонанса, локализация которого T_{II} существенно зависит от частоты (с увеличением частоты T_{II} увеличивается, а величина скачка C'_{eff} уменьшается). В работе [24] отмечено также, что упругая релаксация в области немного выше температуры T_{I} может возникать в результате образования и роста кластеров ближнего порядка низко-симметричной фазы (флуктуации параметра порядка) с характерным временем релаксации $\tau_{\text{II}} \approx 0,2$ с.

Авторы [24] показали, используя свои данные и результаты других исследователей при измерениях теплового расширения, диэлектрической проницаемости, скорости звука, что наблюдаемый ими сдвиг температуры T_{II} от 180 до 80 К при изменении частоты может быть описан простым уравнением Аррениуса в широкой области частот, перекрывающей 11 порядков. Применимость этого уравнения нарушается в области $T_{\text{II}} = T_g \approx 80\text{--}90$ К, где, по мнению авторов, замораживается ориентационный беспорядок (неравновесное ориентационное стекло).

В [51] была поставлена цель выяснить причину влияния на акустическую аномалию в области фазового перехода ГЦК \rightarrow ПК при $T_c \approx 260$ К изменения частоты колебаний от низких до высоких значений. Для этого использованы кристаллы фуллерита, выращенные из газовой фазы, как и в работе [24], но температурные зависимости характеристик упругости измеряли в мегагерцовом диапазоне ультразвуковым резонансным ме-

тодом: стоячие упругие волны возбуждали в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. На рис. 13 и рис. 14 показаны температурные зависимости скоростей звука и модулей упругости для соответствующих продольных мод в двух кристаллографических направлениях. Отмечаются следующие особенности: скорость звука испытывает отрицательный скачок, а соответствующий модуль упругости — положительный скачок при температуре фазового ГЦК \rightarrow ПК перехода. Авторы считают, что эта особенность является следствием аномалии теплового расширения в точке фазового перехода. Важным является тот факт, что при высоких частотах колебаний наблюдается положительная, а при низкой частоте 1 Гц отрицательная аномалия на температурной зависимости модуля упругости при фазовом переходе ГЦК \rightarrow ПК. Анализ этого различия привел авторов [51] к выводу о том, что оно обусловлено переходом от изотермического (при низкой частоте упругих колебаний) к адиабатическому (в мегагерцовой области) поведению фуллерита.

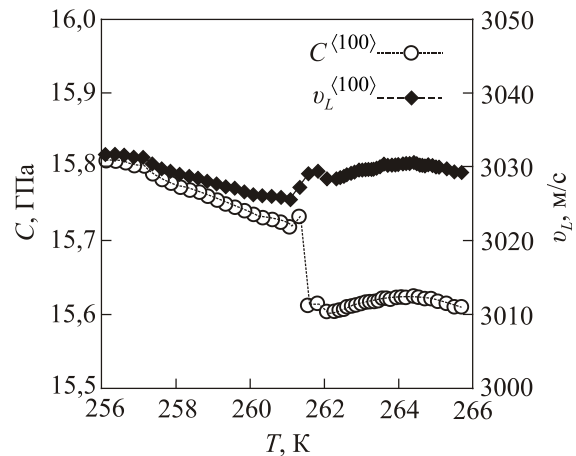


Рис. 13. Температурные зависимости скорости звука v_L и соответствующего модуля упругости C в монокристалле C_{60} в направлении $\langle 100 \rangle$ [51].

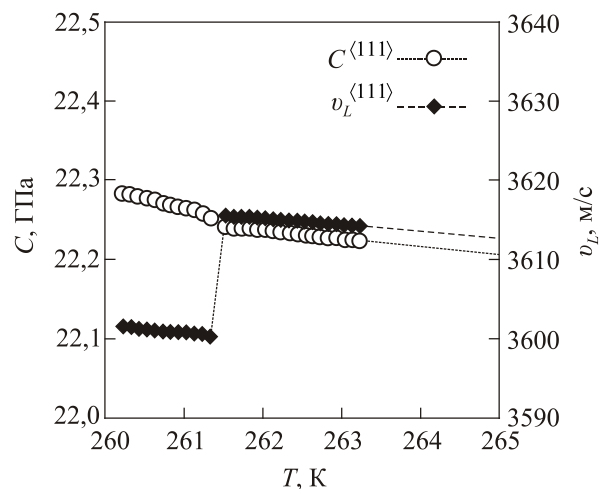


Рис. 14. Температурные зависимости скорости звука v_L и соответствующего модуля упругости C в монокристалле C_{60} в направлении $\langle 111 \rangle$ [51].

Учитывая не только научный интерес, но и возможные разработки, направленные на практическое использование фуллерита C_{60} , были проведены исследования акустических свойств компактированных образцов [52,53]. Результаты этих работ во многом противоречивы, что связано с разной структурой компактов, обусловленной особенностями методики приготовления образцов. Оба авторских коллектива проводили эксперименты в интервале умеренно низких температур и использовали мегагерцовый диапазон частот продольных колебаний: до 30 МГц в температурном интервале 45–295 К [53] и около 5 МГц в температурном интервале 100–300 К [52]. Они наблюдали аномалии на температурной зависимости модуля упругости или скорости звука: при температуре ~ 260 К [53] и при температуре ~ 250 К [52]. Однако в работе [53] отмечено увеличение модуля упругости при понижении температуры, а в [52] наблюдался отрицательный скачок скорости звука, но обе аномалии, безусловно, связаны со структурным переходом ГЦК \rightarrow ПК. Тем не менее при их интерпретации, как отмечено в [53], возникают некоторые трудности, обусловленные отсутствием влияния давления, использованного при компактировании порошка фуллерита, на критическую температуру перехода.

В этих работах зарегистрированы также пики затухания упругих колебаний. Природа пика при $T = 215$ К [52], расположенного ниже температуры фазового перехода, хорошо описывается в рамках представлений о релаксационном процессе, связанном с переориентацией молекул в поле упругих напряжений звуковой волны. В то же время в [53] пик при $T = 170$ К трудно интерпретировать на основании этой модели, поскольку данная аномалия наблюдалась при более высокой частоте, чем в [52]: согласно теории релаксационного поглощения ее положение на температурной шкале должно смещаться в область более высоких температур, а она оказалась не чувствительной к изменению частоты.

Эмпирические оценки модулей упругости ГЦК фазы компакта C_{60} [52] приведены в табл. 1 и обсуждены выше. В работе [53] получена высокая скорость продольного звука $6,6 \cdot 10^3$ м/с в компактированном образце при комнатной температуре, что при плотности $\rho = 1,5$ г/см³ дает высокое значение среднего модуля

$C_L = \rho v_L^2 = 65$ ГПа. Авторы [53] предполагают, что в процессе компактирования порошка C_{60} могла образоваться мезоскопическая сверхструктура, созданная сеткой ковалентных связей, пронизывающая весь объем образца.

Видно (см. табл. 1), что значения модулей упругости компактированного фуллерита примерно на 30% ниже величин, полученных на монокристаллах. Это, вероятно, связано со структурным несовершенством компакта: его плотность на 4% меньше рентгеновской величины [52]. Модули упругости поликристаллических пленок [54] тоже меньше полученных на монокристаллах: в данном случае это может быть обусловлено наличием кристаллографической текстуры в пленочных образцах. В работе [55] на основе измерения колебаний очень тонких пленок фуллерита (мембраны толщиной 200–600 нм) получены оценки модулей упругости, которые в несколько раз превышают значения для монокристаллических образцов [56,57]. Причиной этого, как считают авторы [56], могла быть фотополимеризация тонких пленок фуллерита, вызывающая образование сильных межмолекулярных ковалентных связей и, соответственно, ужесточение упругих характеристик.

2.2. Акустическая спектроскопия монокристаллов фуллерита, измерения компонент матрицы модулей упругости

Детальные измерения матрицы модулей упругости удалось провести лишь в работе [56], когда были получены кристаллы C_{60} достаточно больших размеров и высокой степени совершенства. На кристаллах такого же качества, выращенных из газовой фазы, были проведены исследования температурных зависимостей модулей упругости [56,58]. Приготовленные из этих кристаллов образцы представляли собой пластины с ориентациями, параллельными плоскостям (111) и (100), сечением $\sim 6 \times 8$ мм, толщиной 1–3 мм [50,59].

С помощью эхо-импульсной методики на частоте 5 МГц при комнатной температуре были измерены скорости продольных и поперечных звуковых колебаний в образцах различной ориентации [56,57]. Значения модулей упругости фуллерита C_{60} были рассчитаны на основе этих измерений и геометрических характеристик

Таблица 1. Величины модулей упругости при температуре 300 К изотропного поликристаллического фуллерита C_{60} , рассчитанные из модулей упругости монокристалла [56], приведены также данные других работ [52] и [54]

K , ГПа	G , ГПа	C_b , ГПа	E , ГПа	ν	Источник
$10,8 \pm 0,75$	$4,85 \pm 0,18$	$17,2 \pm 0,45$	$12,6 \pm 0,45$	$0,306 \pm 0,012$	[56]
$8,4 \pm 0,5$	$3,75 \pm 0,1$	$13,4 \pm 0,4$	$9,8 \pm 0,4$	$0,305 \pm 0,02$	[52]*)
$6,4 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,4$	$13,3 \pm 0,8$	12 ± 1	$0,18 \pm 0,04$	[54]**)

Примечание: *) образцы фуллерита C_{60} диаметром ~ 7 мм и толщиной ~ 3 мм, компактированные одноосным сжатием до ~ 1 ГПа при комнатной температуре; **) поликристаллические пленки фуллерита C_{60} толщиной (860–1300) нм.

соответствующих образцов. Усредненные по нескольким образцам скорости продольных v_l и поперечных v_t колебаний приведены в табл. 2, а модули упругости, рассчитанные на основе этих измерений, в табл. 3. В последней таблице также приведены для сравнения величины модулей упругости для ГЦК фазы твердого C_{60} , полученные теоретически в [60] с использованием межатомного потенциала Бэкингема и с учетом электростатического взаимодействия между молекулами. По мнению авторов [56,57] согласие между экспериментальными и теоретическими значениями вполне удовлетворительное.

Таблица 2. Скорости звука в монокристаллах фуллерита C_{60} при температуре 300 К [56,57]

Ориентация	$v_l, 10^5$ см/с	$v_t, 10^5$ см/с	Количество образцов
(111)	$3,37 \pm 0,12$	$1,588 \pm 0,042$	$v_l - 4, v_t - 3$
(100)	$2,98 \pm 0,087$	$1,97 \pm 0,037$	2
(110)	$3,27 \pm 0,07$		1

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения модулей упругости c_{ij} (ГПа) ГЦК фазы фуллерита C_{60} при температуре 300 К

c_{11}	c_{12}	c_{44}	$c_{11}-c_{12}$	Источник
$14,9 \pm 0,9$	$8,8 \pm 1,0$	$6,6 \pm 0,18$	$6,1 \pm 0,45$	[56]
13,8	6,6	7,0	7,2	Теория [60]

Полученные значения модулей упругости позволили оценить величину температуры Дебая θ для ГЦК фазы фуллерита C_{60} . Для этого были вычислены средние значения модулей упругости, характеризующих поликристаллический материал, которые приведены в табл. 1, и средние значения скоростей продольной $3,3 \cdot 10^5$ см/с и поперечной $1,7 \cdot 10^5$ см/с звуковых волн, что дало величину температуры Дебая $\theta \approx 66$ К.

Температурные зависимости полного набора упругих констант фуллерита C_{60} в интервале 100–300 К были получены в работе [58] с использованием кристаллов, выращенных из газовой фазы. Из кристаллов с характерным размером $6 \times 8 \times (1-3)$ мм были приготовлены образцы для измерения затухания и скорости звука на частоте ~ 4 МГц в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (продольные звуковые волны) и $\langle 111 \rangle$ (поперечные звуковые волны). На температурных зависимостях затухания наблюдались два пика вблизи температур 212 и 260 К. На температурной зависимости скорости звука первому пику соответствовали ступеньки, которые для поперечной волны были менее выражены. При критической температуре фазового перехода наблюдались аномалии в поведении скорости звука в виде положительного или отрицательного скачка в зависимости от типа звуковой моды.

На основании этих данных по известным соотношениям между скоростями звука и модулями упругости для кубических кристаллов были рассчитаны модули c_{11} , c_{12} и c_{44} : их температурные зависимости показаны на рис. 15. Эти зависимости отличаются как по величине ступеньки в области температуры 212 К, так и в поведении модулей при критической температуре ГЦК \rightarrow ПК перехода (скачок вверх для c_{11} и «провал» для c_{12} и c_{44}). Следует отметить, что решеточный фазовый переход первого рода в кристаллах, как правило, связан с определенным типом решеточной неустойчивости, на которую по-разному реагируют звуковые волны с различными поляризациями.

Низкотемпературная аномалия модулей в ПК фазе обсуждалась авторами [58] в рамках описанной выше модели ориентационной релаксации молекул в поле деформации упругой звуковой волны (модели двухъямных ориентационных состояний [15,61,62]). Вблизи критической температуры фазового перехода $T_c \approx 260$ К влияние на поведение модулей упругости в ПК фазе оказывает также процесс, связанный с релаксацией параметра порядка: отрицательный скачок постоянной решетки фуллерита C_{60} при температуре фазового перехода ГЦК \rightarrow ПК выявлен в работах [15,17,63], что должно проявиться в положительном скачке модулей упругости. Поскольку для разных модулей удельные

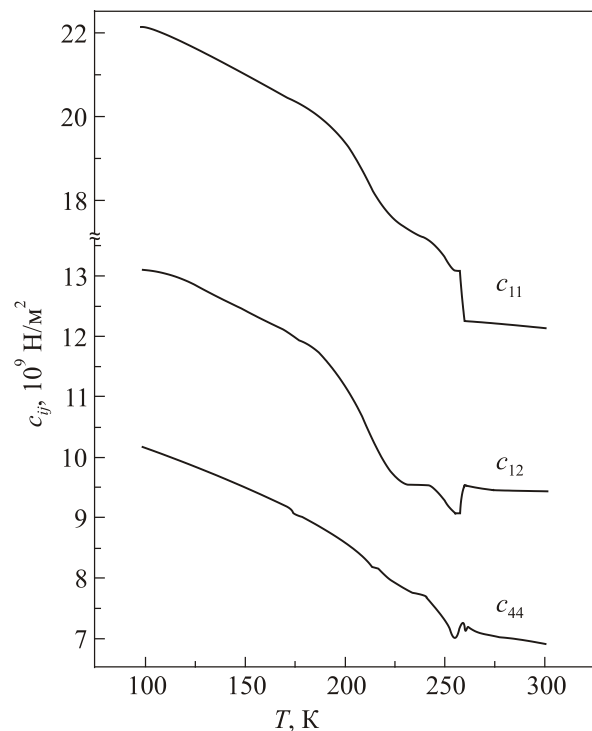


Рис. 15. Температурные зависимости главных компонент тензора модулей упругости c_{11} , c_{12} и c_{44} фуллерита C_{60} , полученные на основе экспериментальных измерений скоростей звука в монокристалле в различных кристаллографических направлениях на частоте ~ 4 МГц [58].

вклады этих процессов могут заметно меняться, то можно понять различие экспериментально получаемых температурных зависимостей [58], в том числе и отрицательный или положительный скачок модуля при температуре фазового перехода.

Подводя итоги описания экспериментальных исследований акустических свойств фуллерита C_{60} , отметим, что полученные результаты представляют значительный фундаментальный и практический интерес. Основные данные о скорости звука и модулях упругости сведены в таблицы и могут использоваться в качестве справочных при обсуждении различных физических свойств монокристаллов и компактов этого нового и необычного материала. Желательным является расширение исследования механических свойств фуллерита в область более низких, гелиевых температур.

2.3. Теория акустической релаксации в фуллерите C_{60}

Основные теоретические представления, которые позволили качественно описать наблюдающиеся в эксперименте особенности механических и акустических свойств фуллерита C_{60} , были развиты в работах [61,64,65]. В кристаллах фуллерита C_{60} в области низких температур динамические деформации решетки сопровождаются двумя релаксационными процессами, которые проявляются в акустических экспериментах: релаксация параметра порядка η , характеризующего упорядочение осей третьего порядка молекул ниже точки ГЦК \rightarrow ПК перехода $T_c \approx 260$ К; релаксация неравновесных заселенностей p - и h -конфигураций молекул в ПК фазе, обусловленная термически активированными переходами между энергетическими долинами через барьер U (рис. 9). Каждому из этих процессов можно сопоставить зависящее от температуры время релаксации $\tau_\alpha(T)$ и безразмерный параметр Δ_α (силу релаксации), характеризующий обусловленный данным процессом дефект модуля упругости [65]. Индекс α обозначает тип релаксационного процесса: в случае релаксации параметра порядка (η -релаксация) $\alpha = \eta$, а для процесса второго типа (U -релаксация) $\alpha = U$. Строго говоря, следует различать значения этих параметров для случаев взаимодействия ориентаций молекул с деформациями растяжения–сжатия и деформациями сдвига, но для определенности в [65] обсуждаются только случаи продольных волн деформации. Кроме того, из общих соображений следует, что значения параметров U -релаксации должны зависеть от степени упорядочения осей третьего порядка, т.е. от значений η . Поэтому вблизи точки перехода T_c , где $\eta \neq \text{const}$, разделение η -релаксации и U -релаксации теряет физический смысл. Следует также учитывать, что экспериментальные проявления этих процессов относятся к различным областям температурной шкалы.

При наличии в кристаллах релаксационных процессов связь между напряжениями и деформациями в мо-

нохроматической упругой волне частотой ω в приближении линейного отклика определяется комплексным модулем упругости для рассматриваемой колебательной моды [66,67]:

$$C(T, \omega) = C'(T, \omega) + iC''(T, \omega),$$

$$C' = C_0 \left[1 - \sum_{\alpha=\eta, U} \frac{\Delta_\alpha}{1 + \tau_\alpha^2 \omega^2} \right], \quad (1)$$

$$C'' = C_0 \sum_{\alpha=\eta, U} \frac{\Delta_\alpha \tau_\alpha \omega}{1 + \tau_\alpha^2 \omega^2}.$$

Здесь C_0 — нерелаксированный модуль, а C' — реальная составляющая динамического модуля упругости, которая вместе с плотностью кристалла ρ определяет скорость распространения звуковой волны v : $C' = \rho v^2$. Мнимая составляющая модуля C'' определяет логарифмический декремент акустических колебаний δ и соответствующую ему добротность пика поглощения $Q = \pi \delta^{-1}$. Вклад отдельного релаксационного процесса в поглощение звука описывается формулой

$$\delta_\alpha = \frac{\pi C''(\omega)}{C_0} = \pi \Delta_\alpha \frac{\tau_\alpha \omega}{1 + \tau_\alpha^2}, \quad (2)$$

Координаты пика поглощения на температурной оси $T_\alpha(\omega)$ определяется равенством $\omega \tau_\alpha(T) = 1$. В окрестности $T_\alpha(\omega)$ на температурной зависимости модуля C' существует ступенька высотой $C_0 - C_{1\alpha} = C_0 \Delta_\alpha$, где $C_{1\alpha}$ — так называемый релаксированный модуль, равный предельной величине C'_α при $\omega \rightarrow 0$ или $\tau_\alpha \rightarrow 0$. Высота пика и относительная высота ступеньки связаны соотношениями

$$\max \delta_\alpha = (\pi/2) \Delta_\alpha, \quad \Delta_\alpha = \frac{C_0 - C_{1\alpha}}{C_0}. \quad (3)$$

Формулы (1)–(3) дают удовлетворительное полуквантовое описание всех основных особенностей акустических свойств фуллерита C_{60} в области температур $T_g < T \approx T_c = 260$ К, где T_g — температура ориентационного стеклования. В окрестности T_c главное влияние на эти свойства оказывает η -релаксация, а в низкотемпературной ПК фазе — релаксационные процессы в системе p - и h -конфигураций.

Вязкоупругие свойства фуллерита C_{60} в окрестности температуры фазового перехода $T_c = 260$ К определяются динамическим взаимодействием упругих колебаний с параметром порядка η , которое характеризуется соответствующим временем релаксации $\tau_\alpha = \tau_\eta(T)$ и параметром $\Delta_\alpha = \Delta_\eta$. Ориентационный переход ГЦК \rightarrow ПК имеет основные характерные особенности перехода второго рода, но вследствие существования конечной по величине спонтанной деформации кристаллической решетки он частично приобретает признаки перехода первого рода [19]. Тем не менее в [24,68] показано, что

основные особенности упругих колебаний фуллерита C_{60} в окрестности T_c можно описать в рамках элементарной теории Ландау непрерывных фазовых переходов, в которой температурная зависимость времени релаксации $\tau_\eta(T)$ описывается формулой

$$\tau_\eta = \begin{cases} \tau_{\eta 0} (1 - T/T_c)^{-1}, & T < T_c; \\ \infty, & T > T_c. \end{cases} \quad (4)$$

Используя (4) в соотношениях (1)–(3) и считая $\tau_{\eta 0}$ и Δ_η феноменологическими параметрами теории, можно описать главные результаты экспериментального исследования акустических свойств фуллерита в окрестности T_c . Согласно уравнению $\omega\tau_\eta(T) = 1$ для этого релаксационного процесса температура пика поглощения упругих колебаний $T_\eta(\omega) < T_c$:

$$T_\eta(\omega) = T_c (1 - \tau_{\eta 0} \omega). \quad (5)$$

При частотах колебаний $10 \text{ с}^{-1} < \omega < 10^5 \text{ с}^{-1}$ такой пик поглощения наблюдался в непосредственной окрестности точки фазового перехода с точностью $T_c - T_\eta \approx 10 \text{ К}$, а его высота имела величину $\max \delta_\eta \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Поэтому для параметров теории $\tau_{\eta 0}$ и Δ_η справедливы эмпирические оценки:

$$\tau_{\eta 0} \leq 10^{-6} \text{ с}, \quad \Delta_\eta \approx 2 \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

В области температур $T_g \approx 90 \text{ К} < T < T_c = 260 \text{ К}$ основное влияние на декремент колебаний и динамический дефект модулей упругости фуллерита C_{60} оказывают термически активированные процессы возбуждения и релаксации p - и h -конфигураций молекул с временем релаксации

$$\tau_\alpha = \tau_U(T) = \tau_{U0} \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (7)$$

где τ_{U0} — характерный период либраций молекул вблизи минимумов потенциала на рис. 9. Зависимость от частоты температуры пика U -релаксации $T_U(\omega)$ согласно уравнению $\omega\tau_U(T) = 1$ определяется формулой

$$T_U = -\frac{U}{k \ln(\tau_{U0} \omega)}. \quad (8)$$

В высокочастотных экспериментах при $\omega \sim (10^5 - 10^7) \text{ с}^{-1}$ этот пик и соответствующая ему ступенька модуля упругости зарегистрированы при температурах $T_\eta \sim 150 - 200 \text{ К}$. Использование формул (1)–(3) и (8) для интерпретации экспериментальных результатов приводит к следующим эмпирическим оценкам для параметров теории:

$$\tau_{U0} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ с}, \quad \Delta_U \approx 10^{-2}, \quad U \approx 0,3 \text{ эВ}. \quad (9)$$

Аномалии акустических свойств фуллерита C_{60} , зарегистрированные в работах [24,47] в области $T < 100 \text{ К}$ (рис. 11), интерпретируются как эффект ориентацион-

ного стеклования: элементарная теория этого эффекта развита в работе [61]. Характерную температуру стеклования T_g естественно определить как решение уравнения $\tau_U(T) = t_{\text{lab}}$, где t_{lab} — характерное лабораторное время, т.е. суммарное время стабилизации температуры образца и проведения физического эксперимента. Используя для зависимости $\tau_U(T)$ формулу (7), получим:

$$T_g = \frac{U}{k} \left(\ln \frac{t_{\text{lab}}}{\tau_{U0}} \right)^{-1}. \quad (10)$$

Принимая в качестве разумной оценки для лабораторного времени $t_{\text{lab}} \approx (10^3 - 10^4) \text{ с}$ и используя эмпирические оценки (9), получим оценку $T_g \approx 90 \text{ К}$. В окрестности температуры T_g кроме акустических аномалий (рис. 11) зарегистрированы также аномалии тепловых свойств фуллерита C_{60} [69].

Следует обратить внимание на высокие демпфирующие свойства низкотемпературной ПК фазы фуллерита C_{60} . Твердые тела, для которых декремент колебаний достигает значений $\delta \geq 10^{-2}$, по существующей классификации [66,67] относятся к высокодемпфирующим материалам. Как правило, этим свойством обладают сложные металлические сплавы при температурах порядка и выше комнатной. Фуллерит C_{60} сохраняет высокодемпфирующие свойства в широкой области умеренно низких температур $T \geq 100 \text{ К}$. Физической причиной, определяющей это уникальное свойство, является большая величина параметра взаимодействия ориентационных степеней свободы молекул с деформациями кристаллической решетки.

3. Дислокационная пластичность фуллеритов

После синтеза кристаллических C_{60} и C_{70} началось интенсивное исследование их механических свойств. Роль дислокаций в пластической деформации фуллеритов была совершенно не ясна. Более того, некоторые исследователи поначалу предполагали, что дислокации в этих кристаллах возникают крайне редко ввиду большой величины вектора Бюргерса, а следовательно, слишком большой собственной энергии дислокаций [70]. Но сейчас уже нет сомнения в том, что в кристаллах C_{60} и C_{70} дислокации не только присутствуют в достаточном количестве, но и играют основную роль в пластической деформации фуллеритов.

Для изучения пластической деформации и разрушения фуллеритов C_{60} и C_{70} были использованы следующие методы механических испытаний: деформация сжатием с постоянной скоростью, релаксация напряжений и микроиндентирование. Применение первых двух методов было очень ограниченным, поскольку наталкивалось на ряд существенных трудностей: 1) сложности по выращиванию больших кристаллов C_{60} , на что уходило несколько дней при строгом соблюдении режима роста; 2) неподходящая для экспериментов на

сжатие габитусная форма кристаллов; 3) большие кристаллы C_{60} часто оказывались хрупкими. Выяснилось, что кристаллы C_{60} обладают спайностью по плоскости (111) [71], что способствует проявлению хрупкости. Кроме того, кристаллы C_{60} подвержены воздействию окружающей среды, и их свойства могут меняться со временем, если не предпринимать специальных предосторожностей.

3.1. Экспериментальные доказательства дислокационного механизма деформации в кристаллах C_{60} и C_{70}

Линии (ступени) скольжения вблизи отпечатков индентора на габитусных плоскостях монокристаллов C_{60} (рис. 16(а),(б)) и C_{70} (рис. 17), а также на поверхностях деформированных сжатием образцов фуллерита C_{60} (рис. 18) наблюдали с помощью оптического [63,72–74] и атомного силового [73] микроскопов. Наличие линий скольжения является следствием сдвигового характера пластической деформации, т.е. свидетельствует о дислокационном механизме деформации.

Полученное в атомном силовом микроскопе изображение поверхности (111) кристалла C_{60} , деформированного до 7%, показано на рис. 18 [73]. С ростом деформации высота ступеней увеличивалась от 200 нм при деформации 7% до 1600 нм при деформации 24%. Высота ступени в 1600 нм отвечает приблизительно 1600 дислокациям, покинувшим кристалл в пределах узкой полосы скольжения.

Для выявления дислокаций в фуллерите C_{60} были разработаны методы термического и химического травления [75]. Достаточно контрастные ямки травления бы-

ли получены при выдерживании кристалла C_{60} на воздухе при температуре $T \approx 450$ °С в течение 30–40 минут. Химическое травление поверхности кристалла достигалось при погружении образца в толуол на 10–15 с.

Дефекты упаковки, частичные и полные дислокации в кристаллах C_{60} наблюдали методом высокоразрешающей электронной микроскопии [76]: был определен вектор Бюргерса полных дислокаций $b = \frac{1}{2}[110] = 1,002$ нм. В кристаллах C_{60} и C_{70} (ГЦК фаза) авторы [76] также выявили дислокационные конфигурации, подобные тем, которые свойственны ГЦК металлам и сплавам с низкой энергией дефекта упаковки. Ввиду наличия широких дефектов упаковки поперечное скольжение в фуллеритах кажется маловероятным [73], так как необходимым условием для перехода дислокации в поперечную плоскость является стяжка расщепленных дислокаций. По-видимому, ограничение реализации поперечного скольжения в кристаллах C_{60} является благоприятным для локализации скольжения, что согласуется с наличием узких полос скольжения.

Кроме экспериментальных наблюдений линий скольжения и самих дислокаций, было выполнено также компьютерное моделирование структуры ядра винтовых и краевых дислокаций в кристаллах C_{60} методами молекулярной динамики [77,78]. При этом был использован сферический потенциал межмолекулярного взаимодействия Гирифалко. Было установлено, что полная дислокация в ГЦК кристаллах C_{60} диссоциирует на две частичные дислокации Шокли, ширина ядра которых составляет $\sim 13b$ и $\sim 17b$ соответственно для винтовых и краевых дислокаций. Сжимающие напряжения в ядре краевой дислокации в кристаллах C_{60} достигают

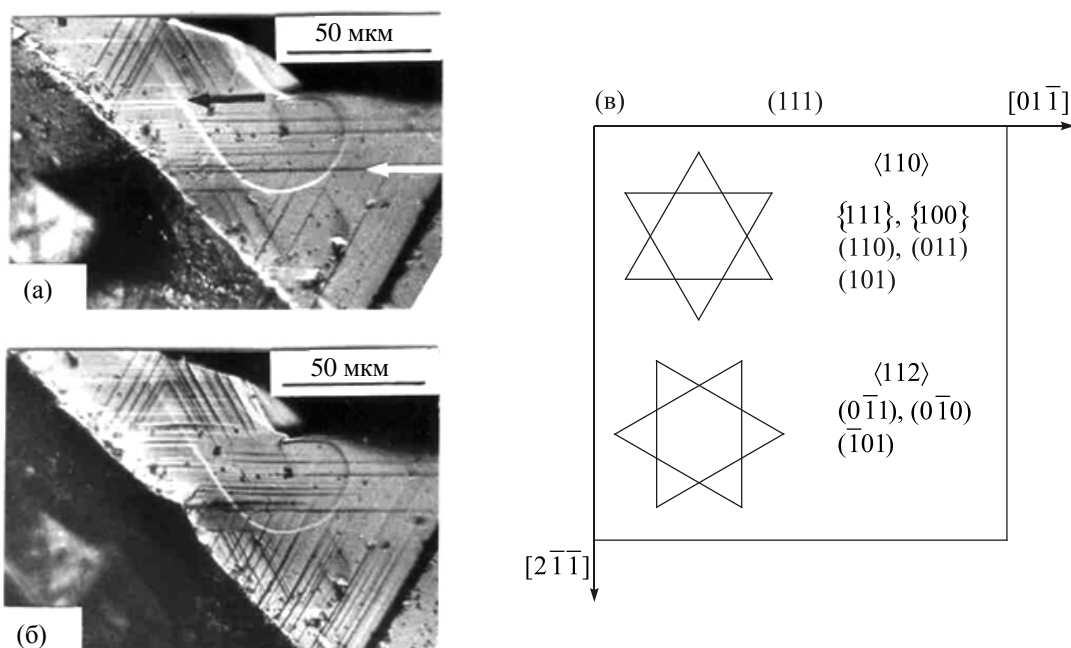


Рис. 16. Полосы скольжения в монокристалле C_{60} вблизи отпечатка индентора на плоскости (111) (а), (б) и схемы следов возможных плоскостей скольжения $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$ (в); первое (а) и повторное (б) индентирование при $P = 0,2$ Н и $T = 290$ К [63].

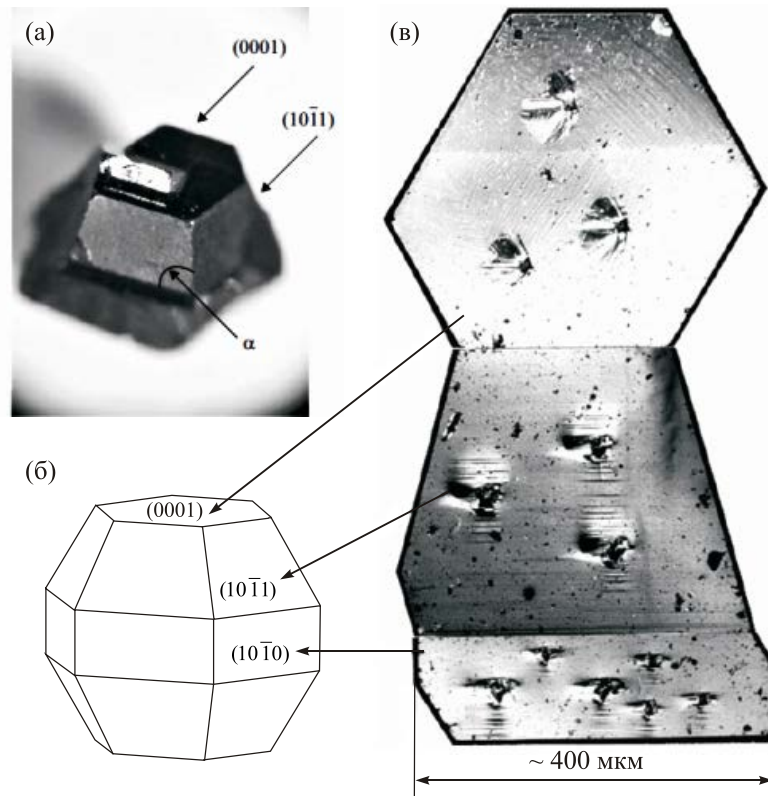


Рис. 17. Реальная (а) и теоретическая (б) морфология кристаллов C_{70} . На развертке одного из кристаллов (в) показаны отпечатки индентора на базисной (0001), пирамидальной $(10\bar{1}1)$ и призматической $(10\bar{1}0)$ плоскостях; на двух последних плоскостях вблизи отпечатков индентора, нанесенных при $P = 0,05$ Н, видны ступени скольжения, параллельные линиям пересечения плоскостей наблюдения с базисной плоскостью [72].

величины 0,74 ГПа. Оценка расстояния между дислокациями Шокли дала величину порядка 4000 Å при радиусе обрезания для взаимодействия молекул чуть больше расстояния до третьего ближайшего соседа.

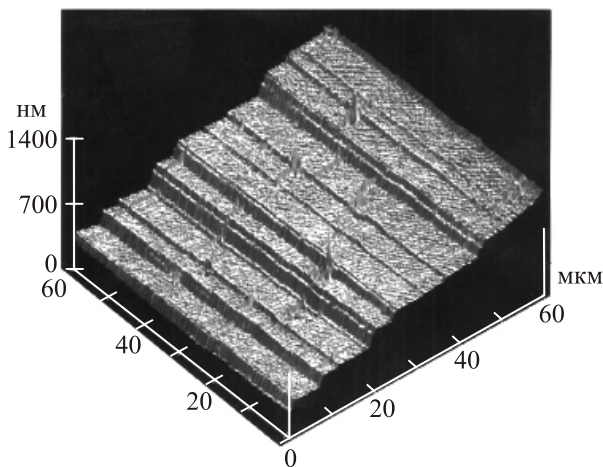


Рис. 18. Линии скольжения в кристаллах C_{60} (атомно-силовая микроскопия), 7 % деформации [73]

3.2. Системы скольжения в кристаллах C_{60} и C_{70}

Известные симметрия решетки и габитус монокристаллов C_{60} и C_{70} позволяют безошибочно определить основные системы скольжения в различных фазах этих кристаллов, изучая картину следов скольжения в деформированных областях в зоне отпечатка индентора. Известно, что в ГЦК кристаллах легкое скольжение осуществляется по октаэдрической системе $\{111\} \langle 110 \rangle$. Для кристаллов с ПК решеткой энергетически более предпочтительными могут оказаться системы $\{100\} \langle 100 \rangle$ или $\{110\} \langle 100 \rangle$ [79]. Исходя из этого, в работе [63] были сопоставлены картины скольжения на поверхности образцов чистого C_{60} с направлениями следов кристаллографических плоскостей $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$ на габитусных плоскостях кристалла (111) (рис. 16) и (100). Отчетливые полосы скольжения вблизи отпечатка индентора в кристаллах C_{60} наблюдали, если нагрузка на индентор превышала $P = 0,1-0,2$ Н [63]. На рис. 16 видны полосы на плоскости (111), которые образовались при нагрузке $P = 0,2$ Н ($T = 290$ К), при $T < T_c$ картина аналогичная. Повторное индентирование при той же нагрузке привело лишь к более интен-

сивному скольжению и удлинению полос, сформированных при предыдущем индентировании (рис. 16(б)). На рис. 16(в) видно, что следы трех типов плоскостей $\{111\}$, $\{100\}$ и $\{110\}$ на плоскости образца (111) имеют одинаковые направления $\langle 110 \rangle$. Следы плоскостей типа $\{110\}$ могут иметь также направления $\langle 112 \rangle$. Эти два набора следов можно идентифицировать только, 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. 16(а), (б). В случае системы $\{110\} \langle 100 \rangle$ следы в направлении $\langle 112 \rangle$ отвечают трем плоскостям скольжения (011), (110) и (101) из семейства $\{110\}$, которые пересекают поверхность образца (111) под прямым углом.

Ясно, что изучение картины пластических сдвигов (ступеней скольжения) только на плоскости $\{111\}$ [79] не позволяет сделать однозначное заключение о кристаллографии скольжения, особенно при температуре ниже температуры фазового перехода. Изучение микроструктуры деформированной области образца C_{60} , индентированного на поверхности, слегка отклоняющейся от плоскости (100) [63], позволили однозначно утверждать, что в интервале 77–300 К активной является только октаэдрическая система скольжения $\{111\} \langle 110 \rangle$. Хотя такой вывод был сделан также и в [79], однако только в работах [63,74] для его подтверждения были использованы кристаллы двух ориентаций. Сохранение скольжения по плоскостям типа $\{111\}$ при фазовом переходе ГЦК \rightarrow ПК — хорошо изученное явление в упорядочивающихся сплавах Cu_3Au и Ni_3Mn [80]. 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. Микроскопическая природа сохранения систем скольжения в кристаллах C_{60} при переходе ГЦК \rightarrow ПК представляет несомненный интерес и заслуживает дальнейших исследований.

В кристаллах C_{70} при комнатной температуре были исследованы следы скольжения вблизи отпечатков индентора, нанесенных при $P = 0,05$ Н на базисную (0001), пирамидальную (10 $\bar{1}$ 1) и призматическую (10 $\bar{1}$ 0) плоскости [72]. На двух последних плоскостях вблизи отпечатков индентора хорошо видны ступени

скольжения, параллельные линиям пересечения плоскостей наблюдения с базисной плоскостью (рис. 17(в)). На базисной плоскости индентирования ступени практически не видны. Это указывает на то, что основной плоскостью скольжения является базисная плоскость, а основной системой скольжения является система (0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Полученный результат согласуется с известными данными о системах скольжения в кристаллах с ГПУ решеткой, у которых, как и у фуллерита C_{70} , отношение параметров $c/a \approx 1,633$ [81]. Например, такие металлы как Cd ($c/a \approx 1,886$), Zn ($c/a \approx 1,856$) и Mg ($c/a \approx 1,624$) в качестве основной (первичной) системы скольжения также имеют базисную систему. Вопрос о системах скольжения в кристаллах C_{70} при низких температурах нуждается в дальнейшем исследовании.

3.3. Подвижность дислокаций в кристаллах C_{60}

Одно из центральных мест в физике пластичности кристаллов занимает изучение подвижности дислокаций. В настоящее время существует несколько прямых и косвенных методов экспериментального изучения движения индивидуальных дислокаций или дислокационных ансамблей в различных материалах в широком диапазоне внешних условий [82]. Прямое измерение скорости индивидуальных дислокаций является наиболее информативным, но, к сожалению, по разным причинам применимо лишь в редких случаях. Более доступным является метод изучения движения лидирующих дислокаций в лучах дислокационной розетки укола, которая образуется в окрестности отпечатка индентора и выявляется с помощью химического травления кристалла. Применение этого метода получило надежное обоснование в работе [83], в которой была проанализирована подвижность дислокаций в условиях локализованного нагружения при индентировании кристаллов.

Рассмотрим движение лидирующей дислокации в луче розетки длиной l в поле напряжений, создаваемых локальной силой P и действующей в течение времени t . Предполагается, что при стационарном режиме движения зависимость скорости дислокации от эффективного напряжения τ^* описывается степенной функцией:

$$v = v_0 \left(\frac{\tau^*}{\tau_0} \right)^m \exp \left(- \frac{\Delta H_0}{kT} \right). \quad (11)$$

Здесь коэффициент v_0 , показатель степени m и напряжение τ_0 — параметры материала, ΔH_0 — энергия активации движения дислокаций. Для сдвигового на-

* Известно [81], что в ГПУ металлах активность систем скольжения зависит от величины отношения параметров решетки c/a , поскольку его значение определяет плотность атомов в различных направлениях и плотность упаковки атомов в различных плоскостях. В интервале значений $1,571 < c/a < 1,600$ система первичного скольжения призматическая. При $c/a = 1,615$ активно действуют призматическая и базисная системы скольжения. Вне этого интервала ($c/a > 1,615$, для идеальной ГПУ решетки $c/a = 1,633$) базисное скольжение является первичным и доминирующим.

пряжения, действующего на лидирующую дислокацию в линейном скоплении, получено выражение [83]

$$\tau^* = \frac{AP}{l^2}, \quad (12)$$

где A — параметр, зависящий от коэффициента Пуассона материала. Подстановка (12) в (11) дает выражение для скорости лидирующей дислокации:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{v_0 A^m P^m}{\tau_0^m l^{2m}} \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right). \quad (13)$$

Отсюда

$$\int_0^l l^{2m} dl = \int_0^t v_0 A^m \left(\frac{P}{\tau_0}\right)^m \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right) dt. \quad (14)$$

Интегрирование приводит к следующей зависимости длины дислокационного луча розетки $l(P, t, T)$ от нагрузки на индентор P , времени нагружения t и температуры T [83]:

$$l(P, t, T) = CP^{m/(2m+1)} t^{1/(2m+1)} \exp\left[-\frac{\Delta H_0}{kT(2m+1)}\right], \quad (15)$$

где

$$C = [(2m+1) v_0]^{1/(2m+1)} \left(\frac{A}{\tau_0}\right)^{m/(2m+1)}.$$

Эксперименты показали, что для полупроводниковых кристаллов Si и Ge, где подвижность дислокаций контролируется потенциальным рельефом Пайерлса, показатель степени $m \geq 1$, а для щелочно-галогидных кристаллов типа NaCl, где основными препятствиями для движения дислокаций являются локальные барьеры, $m = 20-30$ [82]. Поскольку $m \geq 1$, то показатель степени $m/(2m+1)$ в зависимости (15) удовлетворяет неравенству $\frac{1}{3} \leq m/(2m+1) \leq \frac{1}{2}$. Видно (15), что в последнем случае зависимости длин лучей розеток укола от времени нагружения и температуры индентирования должны быть очень слабыми, но в экспериментах на кристаллах фуллерита C_{60} они надежно регистрируются [84]. В этой работе детально изучена кинетика удлинения дислокационных лучей розетки укола $l(t, P, T)$: влияние на длину лучей времени нагружения t , нагрузки на индентор P и температуры индентирования T . Дислокации, формирующие лучи розетки укола, выявляли травлением кристалла в толуоле. Типичный вид розеток укола в кристаллах C_{60} на фоне исходной дефектной структуры показан на рис. 19.

Зависимость $l(P)$ средней длины луча розетки укола от нагрузки на индентор при постоянном времени нагружения и комнатной температуре для разных серий кристаллов C_{60} показана на рис. 20. Линейная зависи-

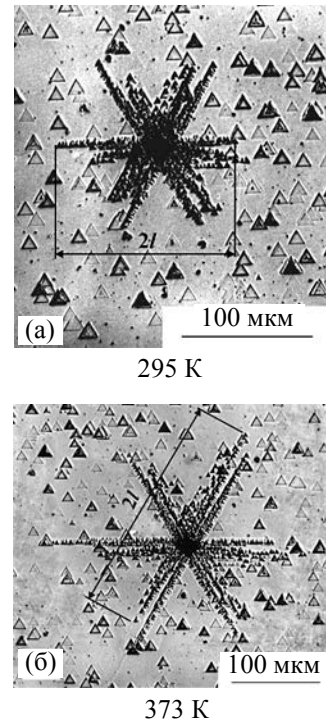


Рис. 19. Дислокационные розетки укола на габитусной плоскости (111) кристалла C_{60} при температурах 295 (а) и 373 (б) К [84]. Нагрузка на индентор $P = 0,03$ Н, время нагружения $t = 15$ с, кристалл третьей серии.

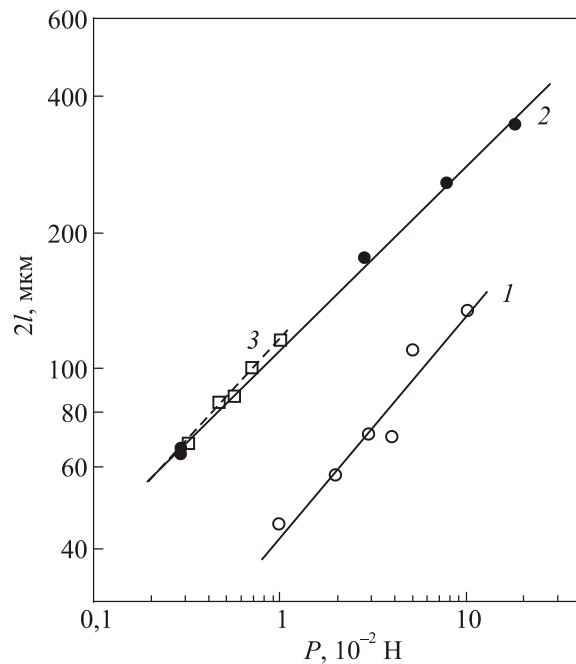


Рис. 20. Зависимость пробега лидирующих дислокаций в луче розетки укола от нагрузки на индентор [84]; 1 — кристалл C_{60} первой серии, время нагружения $t = 10$ с, температура $T = 295$ К, плоскость спайности (111); 2 — кристалл третьей серии, $t = 15$ с, $T = 298$ К, плоскость габитуса (111); 3 — данные [85].

мость в логарифмических координатах отвечает соотношению

$$l \propto P^{m/(2m+1)}. \quad (16)$$

Для кристаллов первой серии (объемные кристаллы размером порядка $3 \times 4 \times 6$ мм): $H_V \approx 145$ МПа, $\frac{2l}{d} \approx 4,5$, $m/(2m+1) > 0,49$ (рис. 20, зависимость 1), откуда $m \approx 24,5$. Для кристаллов третьей серии (кристаллы разной формы и размеров): $H_V = 126$ МПа, $\frac{2l}{d} \approx 12,5$, показатель степени оказался равным $m(2m+1) \approx 0,41$ (рис. 20, зависимость 2), соответственно, $m \approx 2,3$.

Согласно [84] кинетика движения лидирующих дислокаций в лучах розетки укола в кристаллах C_{60} также соответствует выражению (15). На рис. 21 показаны зависимости длины дислокационных лучей от времени нагружения при комнатной температуре при нагрузке на индентор $P = 0,05$ Н для кристаллов первой и второй серии (пластинчатые кристаллы толщиной до 1 мм): $H_V \approx 145$ МПа, $\frac{2l}{d} \approx 8,5$. Видно, что для

кристалла первой серии первые две точки графика дают наклон, согласующийся с показателем степени $m \approx 24,5$. При увеличении времени нагружения наблюдается ослабление зависимости $l(t)$ в соответствии с выводами теории [83]. Для второй серии образцов наблюдается линейная зависимость в координатах $\lg(2l) - \lg t$ в интервале времен от 1 с до 10^3 с с наклоном, отвечающим меньшему значению $m \approx 18$.

Отметим еще несколько попыток экспериментального изучения динамики дислокаций в кристаллах фуллерита C_{60} [85,86]. В [85] приведены данные о зависимости от нагрузки на индентор длины дислокаци-

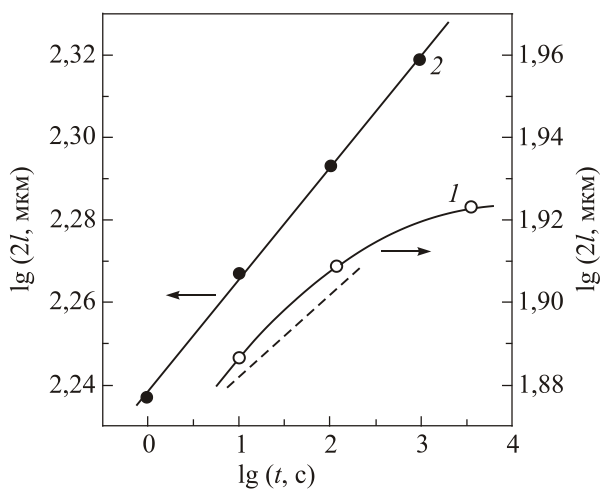


Рис. 21. Зависимость пробега лидирующих дислокаций в кристалле C_{60} в луче розетки укола от времени нагружения [84]. Нагрузка на индентор $P = 0,05$ Н, температура $T = 295$ К; 1 — кристалл первой серии, плоскость спайности (111); 2 — кристалл второй серии, габитусная плоскость (111). Наклон штриховой линии отвечает показателю степени $m \approx 24,5$.

онных лучей $l(P)$ и отношения $\frac{2l}{d}$, где $d(P)$ — диагональ отпечатка индентора. По данным [85] при индентировании габитусной плоскости (111) довольно чистых кристаллов C_{60} (выращены из сырья чистотой 99,9%, микротвердость $H_V = 165$ МПа, характеризуются отношением $\frac{2l}{d} \approx 12,5$) в области малых нагрузок (3,2–10) мН получается величина $m \approx 5,8$ (соответствующий график показан на рис. 20, зависимость 3).

Зависимость подвижности дислокаций от формы и размера кристаллов определяется, по-видимому, дефектной структурой, сформированной в процессе выращивания. Одной из важных характеристик подвижности является активационный объем V , который определяет чувствительность скорости дислокации (11) к изменению напряжения τ^* :

$$V = kT \left. \frac{\partial \ln v}{\partial \tau^*} \right|_T = \frac{mkT}{\tau^*}. \quad (17)$$

В [71,87] приведено значение активационного объема $V = 6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 = 60b^3$, полученное из релаксационной кривой вблизи предела текучести в эксперименте на сжатие с постоянной скоростью при комнатной температуре крупного кристалла C_{60} , аналогичного кристаллам первой серии [84].

В работе [84] на основе соотношения (17) вычислено эффективное напряжение τ^* , при котором был определен активационный объем в эксперименте по активной деформации кристалла [71,87]. Предел текучести кристалла имел величину $\tau_Y = 2,65$ МПа, а приведенные выше значения активационного объема V и показателя степени m дают разумную величину эффективного напряжения $\tau^* = 1,65$ МПа. Это означает, что величина внутренних дальнедействующих напряжений, которые можно рассматривать как характеристику структурного совершенства кристалла, составляет $\tau_i = \tau_Y - \tau^* = 1$ МПа. Отметим, что кристаллы C_{60} , изученные в [73], были более совершенными, так как имели предел текучести $\tau_Y = 0,7$ МПа, меньше внутреннего напряжения τ_i в кристаллах, изученных в [71,84,87].

Результаты измерений температурной зависимости пробега лидирующих дислокаций [84] показаны на рис. 22. Видно, что для кристалла второй серии (кривая 1 на рис. 22) зависимость $\lg(2l)$ от обратной температуры слабая, но в соответствии с формулой (15) связь между пробегами l и $1/T$ достаточно хорошо описывается экспоненциальной функцией. Вычисленная величина энергии активации $\Delta H_0 \approx 0,43$ эВ с учетом показателя степени $m = 18$. На других образцах эта величина была не выше 0,5 эВ. Для образцов третьей серии (рис. 22, зависимость 2) температурная зависимость пробегов лидирующих дислокаций более сильная, но с учетом значения $m = 2,3$ получена практиче-

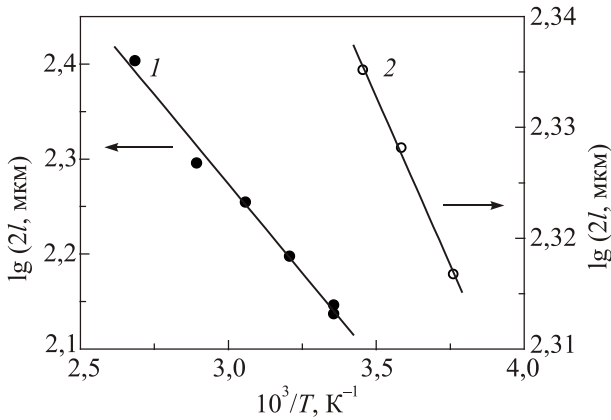


Рис. 22. Зависимость пробега лидирующих дислокаций от температуры в кристалле C_{60} в луче розетки укола [84]: 1 — кристалл второй серии, нагрузка на индентор $P = 0,05$ Н, время нагружения $t = 10$ с, габитусная плоскость (111); 2 — кристалл третьей серии, $P = 0,03$ Н, $t = 15$ с, габитусная плоскость (111).

ски такая же энергия активации $\Delta H_0 \approx 0,4$ эВ. Различие длин лучей розеток укола при комнатной и повышенной температурах в этом кристалле хорошо видно на рис. 19.

Полученные в [84] данные позволили оценить скорость лидирующей дислокации v_l в луче розетки для пластинчатых кристаллов (вторая серия образцов) фуллерита C_{60} . Из (15) следует:

$$v_l = \frac{dl}{dt} = \frac{l_0}{(2m+1)t} \exp\left[-\frac{\Delta H_0}{kT(2m+1)}\right], \quad (18)$$

$$l_0 = [(2m+1)v_0]^{1/(2m+1)} \left(\frac{A}{\tau_0}\right)^{m/(2m+1)} P^{m/(2m+1)} t^{1/(2m+1)}.$$

Из данных рис. 22 для кристаллов C_{60} второй серии было получено $l_0 \approx 0,12$ см. Тогда при комнатной температуре, времени нагружения $t = 10$ с, $m = 18$ и энергии активации $\Delta H_0 = 0,43$ эВ значение скорости лидирующей дислокации $v_l \approx 2 \cdot 10^{-4}$ см/с. В случае кристаллов третьей серии было получено $l_0 \approx 1,4$ см, что для значений времени нагружения $t = 15$ с, $m = 2,3$ и энергии активации $\Delta H_0 = 0,4$ эВ дает $v_l \approx 10^{-3}$ см/с. Эти значения скорости отвечают области термоактивированного движения дислокаций.

После фазового перехода ГЦК \rightarrow ПК поверхность кристалла C_{60} покрывается сеткой трещин и линий скольжения по трем системам типа (111) $\langle 110 \rangle$ [84], что не позволило провести измерения подвижности дислокаций в ПК фазе. Образование трещин в кристаллах C_{60} при ориентационном фазовом переходе наблюдалось также в работе [88].

Таким образом, изучение в [84] зависимости пробега лидирующих дислокаций в лучах розетки укола индентора $l(P, t, T)$ в кристаллах C_{60} от нагрузки на индентор P , времени нагружения t и температуры индентиро-

вания T позволило оценить основные параметры формулы (15): показатель степени ($m \approx 24,5$ для объемных кристаллов первой серии, $m \approx 18$ для пластинчатых кристаллов второй серии и $m \approx 2,3$ для кристаллов третьей серии), величину энергии активации движения дислокаций $\Delta H_0 \approx (0,4-0,5)$ эВ, а также скорость лидирующей дислокации $v_l \approx 10^{-5}-10^{-4}$ см/с. Получено хорошее согласие между данными микро- и макромеханических измерений. Можно сделать вывод, что фактором, определяющим подвижность дислокаций в изученных кристаллах C_{60} , является не торможение в рельефе Пайерлса, а взаимодействие дислокаций с локальными барьерами.

3.4. Микро- и макродеформация фуллеритов: влияние дефектной структуры и внешних факторов на механические характеристики

Первые диаграммы деформирования σ - ϵ (рис. 23, σ и ϵ нормальные напряжение и деформация) были получены при сжатии с постоянной скоростью кристалла C_{60} с поперечным сечением $\sim 0,5$ мм², выращенного из насыщенного раствора C_{60} в бензоле [89,90]. Согласно данным масс-спектрального и рентгеноструктурного анализа эти кристаллы C_{60} были структурно несовершенны, содержали большое количество примесей в виде молекул C_{70} до 5-10%, других фаз, а также остатки растворителя, которые присутствовали в межмолекулярных пустотах кристаллов. Все это не могло не сказаться на величинах механических характеристик.

Более поздние исследования механических свойств фуллеритов проводились на кристаллах C_{60} и C_{70} , выращенных из газовой фазы, которые отличались большей чистотой и структурным совершенством. На рис. 24 показаны типичные кривые напряжение-деформация для кристаллов C_{60} , деформированных сжатием при $T \approx 300$ К со скоростью порядка $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ вдоль оси $\langle 100 \rangle$ (рис. 24(a)) [73] и со скоростью $\dot{\epsilon} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹

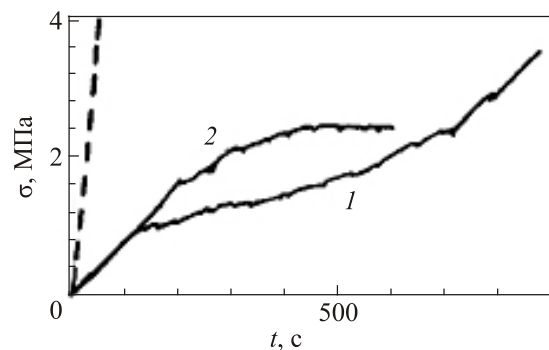


Рис. 23. Кривые напряжение σ -время нагружения t для кристаллов C_{60} , выращенных из раствора (кривая 1), и графита (кривая 2). Деформирование осуществляли сжатием со скоростью $8 \cdot 10^{-8}$ м/с при $T = 300$ К. Площадь поперечного сечения образцов составляла $0,5$ мм², ось сжатия была ориентирована под углом $\sim 45^\circ$ к плоскости скольжения. Прерывистая линия иллюстрирует жесткость деформирующего устройства [89,90].

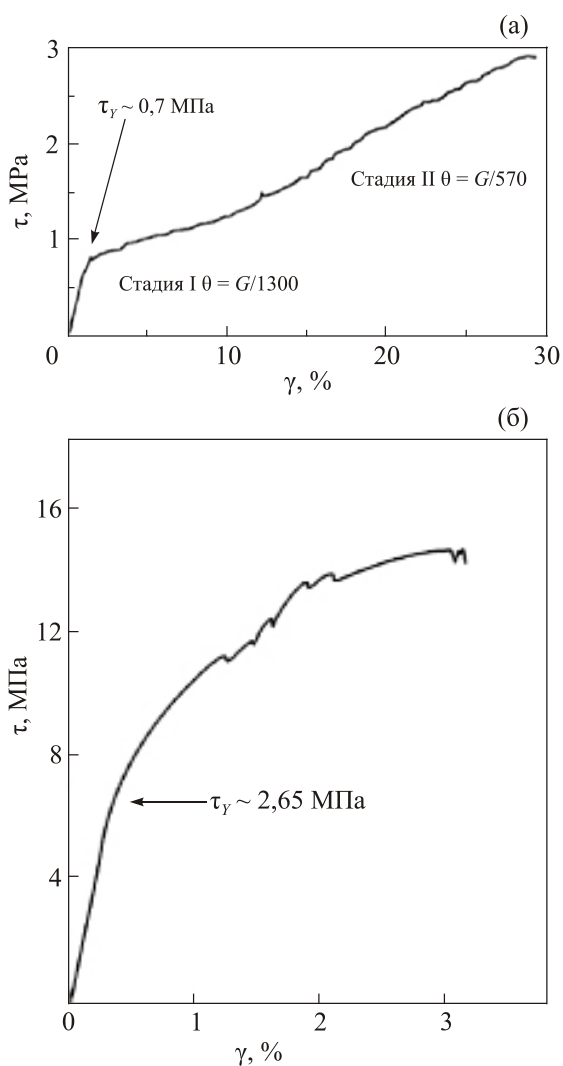


Рис. 24. Типичные диаграммы напряжение–деформация кристаллов C_{60} , выращенных из газовой фазы и деформированных сжатием со скоростью порядка $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ вдоль [100] [73] (а) и со скоростью $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ вдоль [110] [71,87] (б). θ — коэффициент упрочнения, γ — сдвиговая деформация.

вдоль оси $\langle 110 \rangle$ (рис. 24(б)) [71]. Площадь поперечного сечения образцов составляла соответственно $S \approx 2 \text{ мм}^2$ и $S \approx 5,7 \text{ мм}^2$. Видно, что кривая деформации монокристалла C_{60} на рис. 24(а) [73] имеет стадийность, типичную для ГЦК металлов, а предел текучести (критическое сдвиговое напряжение в системе скольжения $\{111\} \langle 110 \rangle$) $\tau_\gamma \approx 0,7 \text{ МПа}$. Напротив, авторы [71,87] не обнаружили стадийности деформации, а диаграмма напряжение–деформация сжатия σ – ϵ имела практически «параболическую» форму (рис. 24(б)), характерную для множественного скольжения. Действительно, оптические наблюдения показали, что в образце активное скольжение проходило по двум системам. Возможно, этим объясняются появление трещин после небольшой пластической деформации и малый запас пластичности до разрушения образца. Величина предела текучести испытанных в [71,87] кристаллов $\tau_\gamma \approx 2,65 \text{ МПа}$, а раз-

рушение происходило при напряжении $\tau_f \approx 6,4 \text{ МПа}$. Эта величина τ_γ в 4 раза выше, чем в работе [73], что может быть связано с разным структурным совершенством выращенных кристаллов. Предельная сдвиговая деформация до разрушения $\gamma_f \approx 8\%$ в работах [71,87], в то время как в [73] пластическое течение до 30% сдвиговой деформации проходило без разрушения при одной активной системе скольжения. На рис. 25 приведена кривая релаксации напряжений [87]; активационный объем, рассчитанный по этой кривой, равен $\sim 60b^3$ и в узком интервале деформаций (до 2%) не зависел от величины деформации.

Параболические деформационные кривые без выраженной стадийности были получены также в работе [91] в интервале температур от 293 К до 573 К при деформировании на сжатие кристаллов C_{60} вдоль оси $\langle 110 \rangle$ со скоростью $\dot{\epsilon} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ в атмосфере аргона. При $T = 293 \text{ К}$ начальный наклон кривой составил $d\sigma/d\epsilon = 275 \text{ МПа}$, что, по мнению авторов, соответствует не упругому участку, а стадии линейного упрочнения. При увеличении температуры деформирующее напряжение, соответствующее одной и той же величине деформации, возрастало, что авторы [88] связали с полимеризацией молекул C_{60} вблизи дислокаций.

Данными [71,73,87,89–91] фактически ограничиваются сведения, полученные методами деформации с постоянной скоростью и релаксации напряжений. Наиболее подходящим методом исследования механических свойств фуллеритов оказался метод микроиндентирования. Именно этим методом была получена основная информация о механизмах пластичности и разрушения фуллеритов, в частности, данные по влиянию различных внутренних и внешних факторов на механические характеристики.

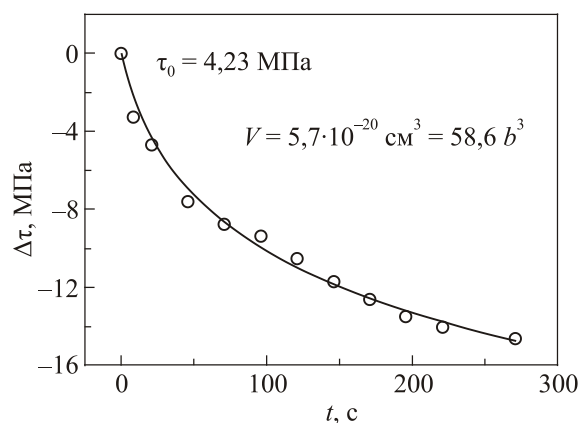


Рис. 25. Кривая релаксации «сдвиговое напряжение–время» для монокристалла C_{60} , деформированного при $T = 300 \text{ К}$ [71,87]: экспериментальные данные — пустые кружки, сплошная линия — график решения уравнения релаксации, τ_0 — деформирующее сдвиговое напряжение начала релаксации, V — вычисленная из кривой релаксации величина активационного объема.

3.4.1. Влияние способа выращивания кристаллов

Кристаллы C_{60} , выращенные из раствора. Кристаллы C_{60} , выращенные из насыщенного раствора C_{60} в бензоле, сразу после выращивания оказались очень мягкими, $H_V \leq 0,02$ ГПа, что близко к твердости графита, индия и нафталина, а уровень деформирующих напряжений приблизительно равен критическому напряжению для базисного скольжения графита [89,90]. На рис. 23 показана типичная деформационная кривая свежеращенного кристалла C_{60} , а также кристалла графита. Отклонение приведенных кривых от прямой (пунктирная линия) на начальной стадии деформации было вызвано неровностями торцов, что характерно для образцов малых размеров. Деформация графита сопровождалась расслаиванием кристаллов вдоль базисных плоскостей, а разрушение кристаллов C_{60} происходило в результате их растрескивания и разделения на мелкие фрагменты. Образование трещин отражалось на деформационной кривой в виде скачков нагрузки.

Механические характеристики кристаллов C_{60} изменялись после выдержки в атмосферной среде при комнатной температуре. Старение образцов приводило к упрочнению: микротвердость возрастала в 5–10 раз и достигала значений порядка 0,1–0,3 ГПа. Старение полированных образцов также сопровождалось ростом микротвердости.

Исследования [90] показали, что низкие значения деформирующего напряжения и микротвердости кристаллов C_{60} , выращенных из раствора, связаны с пластифицирующей ролью остатков растворителя, которые проникают внутрь кристаллов. Полировка кристаллов убирает поверхностный слой и обнажает внутренний загрязненный растворителем объем образца, понижая значения H_V . Выдержка кристаллов на воздухе приводит к десорбции остатков растворителя, что повышает

их микротвердость. Отжиг в вакууме — наилучшая процедура для удаления остатков растворителя и обеспечения релаксации напряжений в образцах после механической полировки. В результате измерения становятся более воспроизводимыми, хотя некоторый разброс данных остается вследствие наличия в образце других структурных несовершенств.

Таким образом, при изучении влияния температуры на микротвердость кристаллов C_{60} в [90] использовали состаренные или отожженные образцы. На рис. 26 приведена зависимость $H_V(T)$ в интервале температур 77–600 К. На этой зависимости не выявлено каких-либо особенностей. При температурах ниже комнатной зависимость $H_V(T)$ близка к линейной. Отклонение от линейности начинается при температуре выше 300 К и усиливается при приближении к температуре сублимации фуллерита C_{60} ($T_s \approx 650$ К) [12,92]. Подобная ситуация характерна для механического поведения твердых тел при повышенных температурах ($T/T_m \geq 0,5$, где T_m — температура плавления кристалла).

Изложенные результаты были первым шагом в изучении деформационных процессов нового класса молекулярных кристаллов. Кристаллы C_{60} , выращенные из раствора, были недостаточно совершенны: они имели блочную структуру и содержали большое количество дефектов. Малые размеры кристаллов также затрудняли детальное изучение их механических свойств, и на температурной зависимости микротвердости не были выявлены аномалии, наблюдавшиеся впоследствии на более совершенных кристаллах C_{60} [63,74,93].

Кристаллы C_{60} и C_{70} , выращенные из газовой фазы. Кристаллы C_{60} , выращенные из газовой фазы в условиях строгого соблюдения режима, имеют ГЦК структуру и, как правило, отличаются высокой чистотой и совершенством. На таких кристаллах при инден-

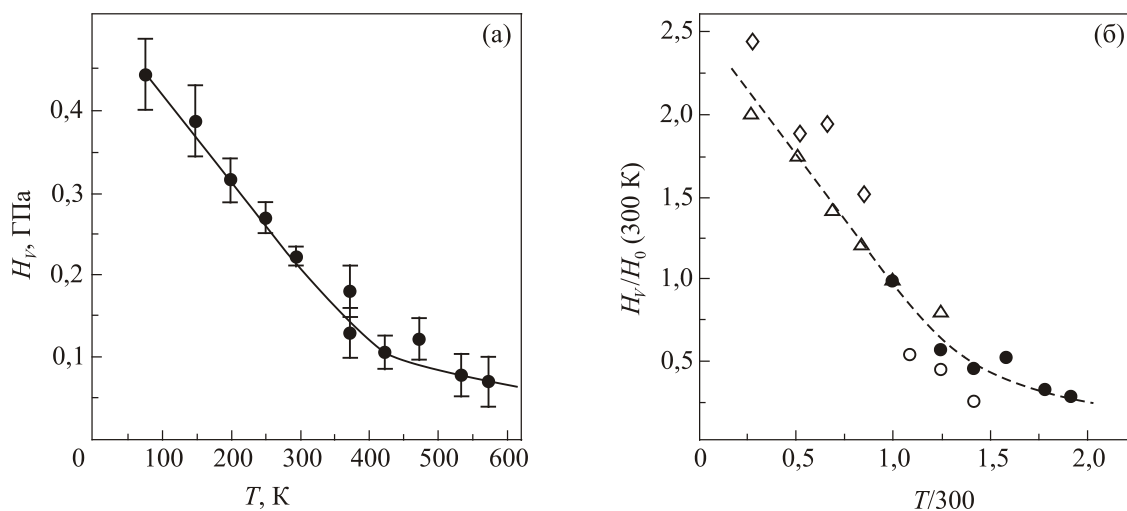


Рис. 26. Температурная зависимость микротвердости: (а) — для двух кристаллов C_{60} , выращенных из раствора и имеющих близкие значения H_V при $T = 300$ К; (б) — температурная зависимость нормированной микротвердости (различные значки относятся к различным состаренным образцам, темные кружки — к кристаллам после предварительного вакуумного отжига) [90].

Таблица 4. 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 (литературные источники см. в [63]). Данные о температурных зависимостях указанных параметров для кристаллов см. в [94]. Предполагается, что модули E и μ связаны соотношением $E = 2\mu(1 + \nu)$, в котором $\nu = 0,3$.

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

Примечание: *) Оценка на основе метода несимметризованного самосогласованного поля.

тировании плоскости $\{111\}$ при комнатной температуре регистрировались хорошо воспроизводимые значения микротвердости $H_V \approx 150\text{--}200$ МПа [63,74,92,93]. Низкие значения микротвердости фуллерита C_{60} обусловлены слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами. По величине микротвердости он сравним с графитом, пластичными ГЦК металлами типа золота или кристаллами NaCl. Более полное представление о твердости фуллерита C_{60} дает сравнительная табл. 4 [63,94], в которую включены также кристаллы. В табл. 4 показано, что при сопоставимых гомологических температурах относительная твердость фуллерита C_{60} выше твердости ГЦК металлических и щелочно-галогидных кристаллов, а также типичных молекулярных кристаллов (за исключением аммиака, в котором упорядоченная $P2_13$ структура сохраняется вплоть до температуры плавления). Высокая относительная твердость аммиака и фуллерита C_{60} в перечисленном ряду молекулярных кристаллов, по-видимому, обусловлена значительно большим вкладом в межмолекулярное взаимодействие нецентральной компоненты, что в случае C_{60} приводит к появлению упорядоченной ПК фазы ниже температуры фазового превращения.

Кристаллы C_{70} оказались более мягкими по сравнению с кристаллами C_{60} . При комнатной температуре абсолютные значения микротвердости кристаллов C_{70} изменялись в пределах 65–95 МПа в зависимости от плоскости индентирования [72], что в 1,5–2 раза ниже значений, полученных в [42,95] на других образцах C_{70} , и в два раза ниже твердости кристаллов C_{60} на плоскости куба (при комнатной температуре в фуллерите C_{60} $H_V \approx 170$ МПа [63]).

3.4.2. Микропластичность и разрушение при малых и больших нагрузках

Для получения корректных (истинных) значений микротвердости и ее зависимости от температуры или

концентрации примесей необходимо проводить измерения в таком интервале нагрузок на индентор, в котором микротвердость не зависит от величины нагрузки P . С этой целью для кристаллов C_{60} и C_{70} , выращенных из газовой фазы, были получены детальные зависимости $H_V(P)$ [63,72].

На рис. 27 показаны зависимости квадрата диагонали отпечатка (2a)² от нагрузки P , полученные при тем-

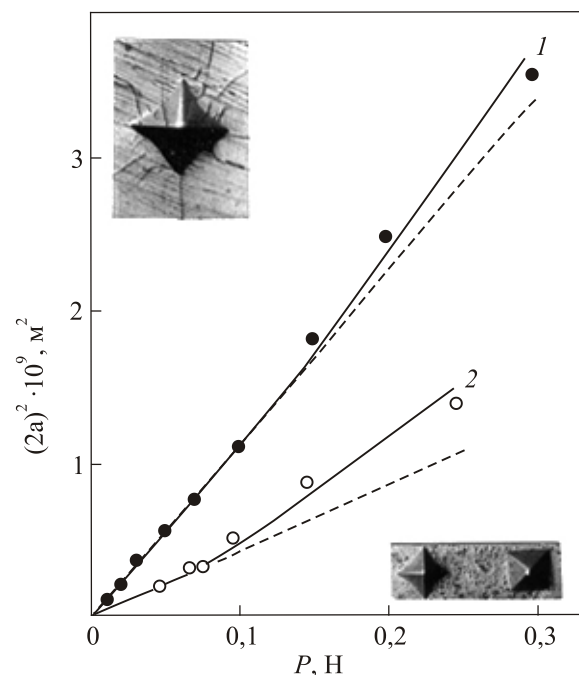


Рис. 27. Зависимость квадрата диагонали отпечатка индентора на плоскости (100) кристалла чистого C_{60} от величины нагрузки на индентор при $T = 290$ К (1) и $T = 77$ К (2). Вставка сверху — отпечаток индентора на плоскости (100) при $P = 0,25$ Н, $T = 77$ К, направление диагонали отпечатка [011]. Вставка внизу — отпечатки индентора на плоскости (100) при $P = 0,05$ Н, $T = 290$ К; горизонтальное направление параллельно [011] [63].

пературах 77 и 290 К на плоскости индентирования (100) кристаллов C_{60} [63]. Линейное соотношение между $(2a)^2$ и P , соответствующее постоянству $H_V(P)$, наблюдалось только при нагрузках $P \leq 0,1$ Н (температура 290 К) и $P \leq 0,075$ Н (температура 77 К). 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 было указать как предпочтительное для их распространения. При азотных температурах трещинообразование шло более интенсивно (см. вставку на рис. 27) и начиналось при меньших нагрузках. Независимость микротвердости от нагрузки наблюдалась в [93] при индентировании плоскости $\{111\}$ кристаллов C_{60} при комнатной температуре вплоть до $P \approx 0,14$ Н, тогда как в [96] для этой же плоскости величина микротвердости существенно уменьшалась с ростом нагрузки до $\sim 0,2$ Н и только затем оставалась неизменной вплоть до $P = 0,8$ Н. Существование широкого интервала нагрузок, при которых $H_V(P) = \text{const}$, свидетельствовало об однородности исследованных в [63] кристаллов, обусловленной условиями их роста. Причиной уменьшения микротвердости с ростом нагрузки (т.е. увеличением глубины внедрения индентора), наблюдавшегося в работах [89,90], мог быть градиент концентрации примесей, диффундировавших через поверхность образца.

Для кристалла C_{70} линейное соотношение между $(2a)^2$ и P наблюдалось в довольно широком интервале нагрузок ($P \leq 0,2$ Н) при индентировании плоскости базиса [72]. На плоскости пирамиды линейная аппроксимация оказалась возможной только при малых нагрузках $P \leq 0,05$ Н, а при больших нагрузках происходило разрушение материала. Латеральные и радиальные трещины в окрестности отпечатков не имели строго кристаллографических направлений. Шероховатость исходных поверхностей кристаллов C_{70} способствовала трещинообразованию.

Появление трещин ограничивает максимальную нагрузку на индентор при измерении микротвердости кристаллов C_{60} и C_{70} .

3.4.3. Влияние освещения, фотохимические реакции

Методом наноиндентирования был обнаружен своеобразный фотопластический эффект [96] — зарегистрировано изменение микротвердости при облучении кристалла C_{60} зеленым светом с длиной волны $\lambda = 514$ нм (рис. 28). При измерении в темноте в атмосфере аргона величина твердости увеличивалась со временем. После кратковременного включения зеленого света отмечено существенное уменьшение твердости (разупрочнение кристалла), а продолжение измерений в темноте приводило к восстановлению процесса ее возрастания. При измерениях в естественных условиях твердость как функция времени освещения возрастала.

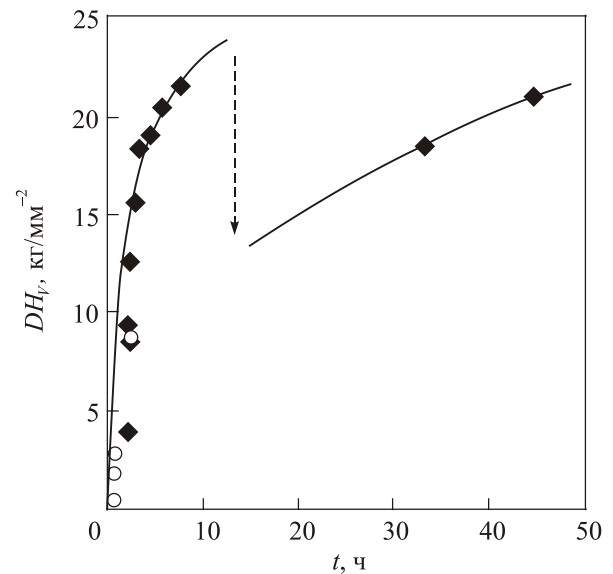


Рис. 28. Динамическая микротвердость DH_V исходного кристалла C_{60} в зависимости от времени выдержки t в аргоне: ромбиками на сплошной линии показаны измерения в темноте, а пунктирная линия со стрелкой иллюстрирует влияние мгновенного облучения кристалла зеленым светом. Пустыми кружками показаны результаты повторных измерений в темноте после отжига дефектов решетки в печи [96].

В этой работе влияние освещения и газовой среды на пластичность фуллерита авторы связали с образованием апексных $C-O_2$ ковалентных связей при внедрении в кристалл кислорода [97] и с полимеризацией молекул C_{60} в цепочки в условиях вакуума или в атмосфере инертного газа [98] (рис. 29).

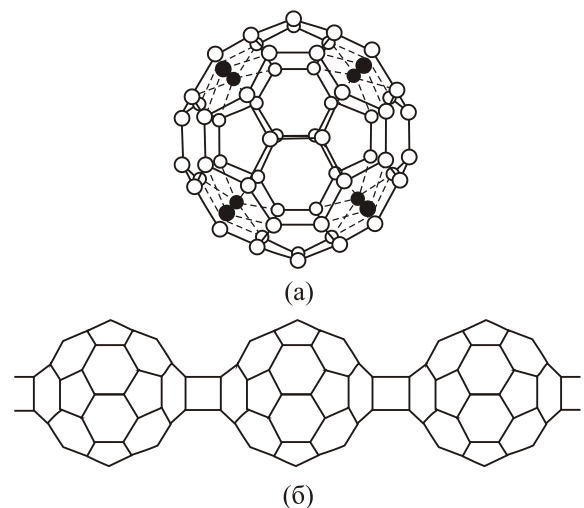


Рис. 29. Влияние освещения на фуллериты: в присутствии O_2 , когда молекулы O_2 занимают апексные положения и образуют ковалентные связи с соседними атомами углерода [97] (а); в вакууме или атмосфере инертного газа, когда ковалентные связи образуются между различными молекулами, приводя к образованию C_{60} -цепочек внутри кристалла (б) («2+2 циклоприсоединение» [98]).

Авторы [99] при облучении белым светом от галогенной лампы наблюдали повышение микротвердости, независимо от газовой атмосферы, в которой находились кристаллы (воздух, N_2 или Ag). Микротвердость кристаллов C_{60} [99] и C_{70} [42] увеличивалась с ростом времени облучения, достигала максимума, а затем оставалась постоянной. Максимальная величина упрочнения составляла почти 100% от начального значения микротвердости, но время освещения для ее достижения в кристаллах C_{70} было на порядок больше, чем в кристаллах C_{60} (рис. 30) [42].

Влияние освещения было необратимым: повышенная твердость сохранялась после прекращения освещения. Фотопластический эффект в кристаллах C_{60} и C_{70} отличается от хорошо исследованных фотопластических эффектов в кристаллах полупроводников [100,101] и в щелочно-галогидных кристаллах [102], которые интерпретируются как результат влияния на подвижность дислокаций локализованных электронных возбуждений. В [42,99] предполагается, что влияние освещения на механические характеристики фуллеритов сводится, прежде всего, к процессам полимеризации молекул C_{60} и C_{70} . Для восстановления значений микротвердости кристаллов C_{60} до начальных значений был необходим отжиг при $T = 400$ К в течение нескольких десятков минут [99]. В работе [103] была обнаружена более сложная ступенчатая зависимость прироста микротвердости кристаллов C_{60} от длительности освещения, что указывало на реализацию двух механизмов упрочнения. Авторы связали первый механизм с процессами полимеризации молекул C_{60} с образованием димеров и цепочек молекул, а второй — либо с фотохимическим процессом образования ковалентных связей C–O–C, либо с более высокой степенью полимеризации молекул C_{60} с образованием разветвленных полимерных цепей [103].

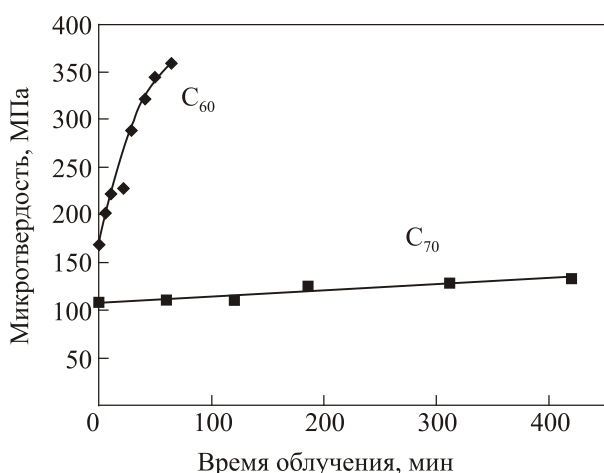


Рис. 30. Сопоставление зависимостей микротвердости кристаллов C_{60} (плоскость индентирования (111)) и C_{70} (плоскость индентирования (1 $\bar{1}$ 01)) от времени облучения светом с интенсивностью $2,0$ мВт/мм² при температуре 300 К [42].

Величина упрочнения, вызванного освещением фуллеритов белым светом, зависела от температуры: максимальный эффект в кристаллах C_{70} [42] был зафиксирован при $T \approx 348$ К (вблизи температуры фазового перехода), а в кристаллах C_{60} он наблюдался в интервале температур $T \approx 298$ – 380 К; при $T = 400$ К фотопластический эффект в кристаллах C_{60} не наблюдался [99].

Относительно влияния длины волны падающего света на фотопластический эффект в фуллеритах в литературе имеются противоречивые сведения. Так, в работе [104] эффект упрочнения возрастал при увеличении длины волны и достигал максимума при $\lambda \approx 700$ нм (красный свет) (рис. 31), т.е. красный свет был более эффективным, чем ультрафиолетовый. В то же время в работах [96,103] сообщается об усилении эффекта при уменьшении длины волны: величина упрочнения и снижение дислокационной подвижности возрастали линейно при увеличении энергии фотонов [103]. Возможно, такие расхождения связаны с методическими особенностями: разные авторы проводили индентирование в разных интервалах нагрузок и, тем самым, получали информацию о состоянии материала в поверхностном слое образца разной толщины. В [104] влияние длины волны на величину упрочнения обсуждается с точки зрения соотношения между эффективной глубиной фотополимеризации и глубиной проникновения индентора. Освещение кристалла C_{60} приводило не только к повышению твердости [42,96,99,103], но и к образованию трещин на поверхности образцов [75,92,105].

В заключение отметим, что, несмотря на некоторые расхождения в результатах, полученных разными авторами, все авторы единодушны в том, что природа фоточувствительности фуллерита состоит в образовании в приповерхностном слое ковалентно связанных димеров

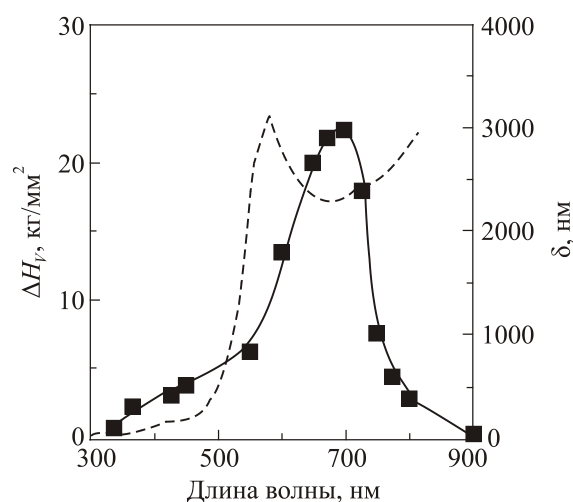


Рис. 31. Сопоставление фотопластического упрочнения $\Delta H_{1/2}$ (сплошная линия) и глубины δ (пунктир) оптического проникновения света в кристалл C_{60} при изменениях длины волны [104].

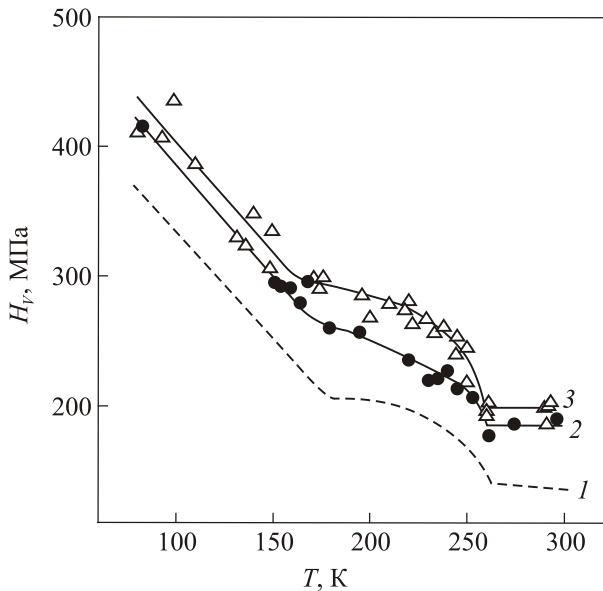


Рис. 32. Температурные зависимости микротвердости монокристалла C_{60} , подвергнутого различным воздействиям на протяжении времени t от начала манипуляций с образцом [87]: $t = 0$ (1), через $t = 72$ ч (2), после механохимической полировки (3).

или цепочек в молекулярной решетке кристалла. Важную роль в упрочнении фуллеритов при освещении играют также процессы окисления, и длительное хранение фуллерита на воздухе в условиях естественного освещения вследствие процессов полимеризации и окисления приводит к заметной поверхностной деградации фуллеритов даже при комнатной температуре [106]. Эти процессы влияют на микротвердость фуллеритов не только при комнатной температуре, эффект сохраняется в широком интервале низких температур 77–300 К (рис. 32) [87].

3.4.4. Влияние газовых примесей. Кинетика абсорбции и десорбции водорода в C_{60}

Существенное влияние на физико-механические свойства кристаллического C_{60} оказывает интеркалирование его различными примесями, источником которых может быть и окружающая среда [107]. Это связано со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами C_{60} и наличием в решетке фуллерита довольно больших пустот, в результате чего этот кристалл обладает повышенными абсорбционными свойствами и сравнительно легко поддается интеркалированию. Наиболее ярким эффектом, связанным с введением примесных атомов в решетку фуллерита, является его сверхпроводимость, возникающая при интеркалировании щелочными металлами [108].

Важное место среди возможных интеркалянтов для C_{60} занимают газы. Большой интерес к данному типу примеси связан с несколькими обстоятельствами [107]. Газы часто используются для передачи давления к твер-

дому C_{60} , при этом атомы или молекулы газов способны диффундировать в пустоты кристаллической решетки фуллерита и образовывать растворы внедрения. По расположению центров тяжести молекул фуллерит C_{60} имеет ГЦК решетку, где на каждую молекулу C_{60} приходится две тетраэдрические и одна октаэдрическая пустоты, которые могут быть заполнены примесными атомами или молекулами. Фуллерит C_{60} способен обратимо поглощать различные атомы и молекулы малого размера, такие как He, H_2 , Ne, Ar, Kr, Xe, O_2 , N_2 , CO, CO_2 , NO, CH_4 (см., например [107]). Возможно также химическое взаимодействие примесей с молекулами C_{60} , включая образование полимерных связей.

Значительное влияние газовой среды на механические свойства фуллерита C_{60} было отмечено в [89,90,109] и частично изучено в [96] методом наноиндентирования. Показано, что наиболее сильное упрочнение происходит при выдержке кристаллов в атмосфере аргона или кислорода в результате внедрения атомов Ar или молекул O_2 в октаэдрические пустоты ГЦК решетки C_{60} [96]. Так, микротвердость и модуль Юнга кристалла, помещенного после выращивания в атмосферу Ar, через 45 ч выдержки при комнатной температуре увеличивались почти в 100 раз. Последующий отжиг приводил к восстановлению первоначальных характеристик (рис. 28).

Механические свойства поликристаллического фуллерита C_{60} , интеркалированного ксеноном (Xe_xC_{60} , $x \approx 0,35$), изучали в интервале температур 77–300 К [110]. Зарегистрировано сильное увеличение микротвердости данного материала (в 2–3 раза) по сравнению с монокристаллами чистого фуллерита C_{60} . Насыщение ксеноном вызывало не только существенное упрочнение, но и охрупчивание фуллерита. Повышение абсолютных значений (фона) микротвердости \bar{H}_V , по мнению авторов, может быть обусловлено различиями морфологии чистого монокристалла и интеркалированного ксеноном компакта (упрочняющим действием границ между кристаллитами и частиц второй фазы внутри кристаллитов), но возможно также влияние атомов Xe на подвижность дислокаций. Было показано, что ступенчатообразная особенность, наблюдаемая на температурной зависимости микротвердости монокристаллов чистого C_{60} в области ориентационного ГЦК \rightarrow ПК фазового перехода ($T_c \approx 260$ К), качественно сохраняется и в случае соединения Xe_xC_{60} , но ее начало смещается в сторону более низких температур примерно на 40 К, ступенька становится менее выраженной и более размытой.

В работе [111] методом микроиндентирования изучена кинетика абсорбции и десорбции водорода в монокристаллах C_{60} : получены зависимости микротвердости (рис. 33(а)) и параметра решетки (рис. 34) от времени насыщения водородом под давлением 30 атм при нескольких значениях температуры насыщения 250, 300 и 350 °С. Измерения микротвердости проводили при ком-

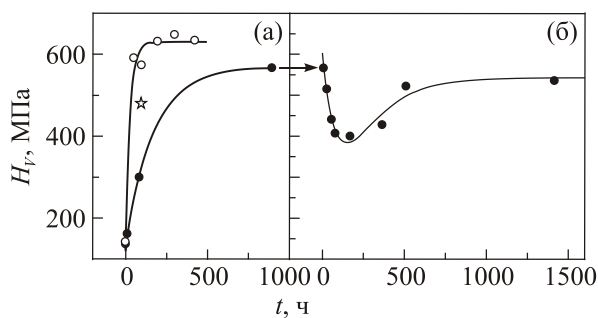


Рис. 33. Зависимость микротвердости фуллерита C_{60} от времени выдержки при абсорбции и десорбции водорода, измерения H_V проведены при комнатной температуре: процесс абсорбции в атмосфере водорода при давлении $P = 30$ атм, $T = 250$ °C (●), $T = 300$ °C (☆), $T = 350$ °C (○), сплошными линиями показаны графики аналитической аппроксимации (19) (а); процесс десорбции при выдержке насыщенных водородом образцов в атмосфере воздуха, сплошная кривая является графиком аналитической аппроксимации (22) (б). Стрелка обозначает, что десорбцию изучали на образце, насыщенном водородом при $T = 250$ °C [111].

натной температуре. Видно, что по мере насыщения водородом микротвердость H_V сильно возрастает по сравнению с ее значением H_{V0} в чистом фуллерите, а зависимость приращения микротвердости от времени насыщения t хорошо аппроксимируется двухпараметрической функцией:

$$H_V(t) = H_{V0} + \delta_H [1 - \exp(-t/\tau_H)]. \quad (19)$$

Эмпирические значения параметров аппроксимации равны: $H_{V0} \simeq 140$ МПа; $\delta_H \simeq 430$ МПа, $\tau_H \simeq 175$ ч при $T = 250$ °C; $\delta_H \simeq 487$ МПа, $\tau_H \simeq 28$ ч при $T = 350$ °C. Графики функции (19) при этих значениях параметров показаны на рис. 33(а) сплошными линиями. Отметим некоторые наиболее существенные особенности полученных в [111] результатов:

- резкое увеличение микротвердости наблюдается при малых временах насыщения, в дальнейшем H_V асимптотически стремится к предельному значению $H_{V0} + \delta_H$;

- влияние водорода на микротвердость фуллерита весьма велико в количественном отношении, $H_{V0} + \delta_H \simeq 4H_{V0}$;

- второе слагаемое в (19) характеризует кинетику насыщения, оно свидетельствует об одностадийном характере этого процесса с одним характеристическим временем τ_H , которое зависит от температуры.

Авторы [111] предположили, что кинетика абсорбции определяется термически активированными скачками молекул H_2 между октаэдрическими пустотами, а температурная зависимость характеристического времени процесса описывается законом Аррениуса:

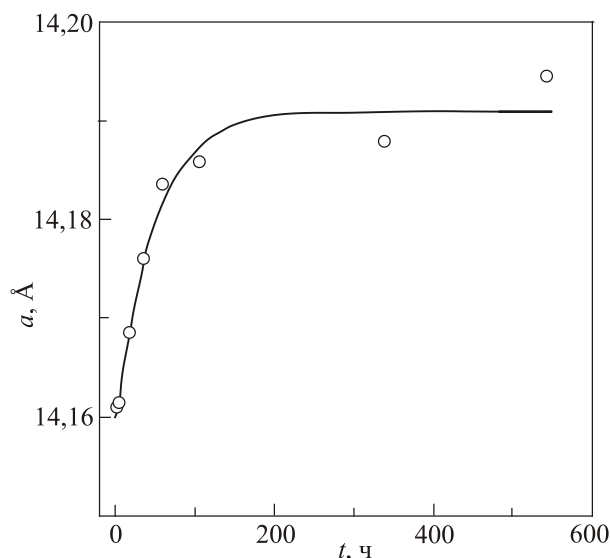


Рис. 34. Зависимость параметра решетки фуллерита C_{60} от времени насыщения в атмосфере водорода при давлении $P = 30$ атм и температуре $T = 250$ °C, измерения выполнены при комнатной температуре [111]. Сплошная линия — график аналитической аппроксимации (21) при оптимальных значениях параметров.

$$\tau_H(T) = \tau_{H0} \exp\left(\frac{E}{kT}\right). \quad (20)$$

По значениям τ_H при двух температурах насыщения получены грубые оценки величины активационных параметров этого процесса: $E \simeq 0,52$ эВ, $\tau_{H0} \simeq 7$ с.

Выявленные при изучении микротвердости особенности абсорбции водорода монокристаллами фуллерита качественно коррелировали с характером изменения параметра решетки в процессе насыщения образцов водородом (рис. 34). Параметр решетки a после каждого цикла насыщения измерялся рентгеновским методом при комнатной температуре. Зависимость $a(t)$ также имеет одностадийный характер и достаточно хорошо аппроксимировалась аналогичным (19) выражением:

$$a(t) = a_0 + \delta_a [1 - \exp(-t/\tau_a)]. \quad (21)$$

Эмпирические значения параметров аппроксимации равны: $a_0 \simeq 14,16$ Å, $\delta_a \simeq 0,0312$ Å, $\tau_a \simeq 49$ ч при температуре насыщения 250 °C. График функции (21) при этих значениях параметров показан сплошной линией.

Обращает на себя внимание количественное различие характеристических времен τ_H и τ_a . Такая разница может быть обусловлена как различием измеряемых характеристик (микротвердости и параметра решетки), так и особенностями их усреднения в условиях градиента концентрации водорода. При измерении микротвердости в формировании отпечатка участвует поверхностный слой глубиной примерно 1–2 мкм, в то время как рентгеноструктурные исследования охватывают

большой объем материала глубиной до 1 мм и площадью в несколько мм².

При выдержке длительностью t максимально насыщенных водородом образцов на воздухе при комнатной температуре происходила десорбция водорода, что приводило к изменению их микротвердости [111]. Микротвердость сначала быстро уменьшалась от своего предельного значения $H_{VS} = H_{V0} + \delta_H$, достигала минимума за время порядка 100–170 ч, затем падение сменялось ее ростом (рис. 33(б)). Для исключения возможного влияния процессов фотополимеризации на поверхности образцов в работе принимались специальные меры предосторожности: образцы находились в темноте и подвергались непродолжительному освещению только в процессе измерения на микротвердомере. Зависимость изменения H_V от времени выдержки, зарегистрированная в этих экспериментах, была описана суммой двух экспоненциальных функций с разными характеристическими временами τ_{H1} и τ_{H2} :

$$H_V(t) = H_{VS} - \delta_{H1} [1 - \exp(-t/\tau_{H1})] + \delta_{H2} [1 - \exp(-t/\tau_{H2})] \quad (22)$$

Удовлетворительное соответствие результатов измерений формуле (22) достигалось при выборе значения микротвердости в начальный момент времени $H_{VS} = (570 \pm 30)$ МПа, что соответствовало исходной твердости насыщенных образцов с учетом естественного разброса. Остальные параметры аппроксимации (22) имели эмпирические значения: $\delta_{H1} = 813$ МПа, $\delta_{H2} = 755$ МПа, $\tau_{H1} = 100$ ч, $\tau_{H2} = 188$ ч. График функции (22) при этих значениях параметров показан на рис. 33(б) сплошной линией.

Сложная зависимость микротвердости от времени выдержки предположительно обусловлена двумя процессами [111]: десорбцией водорода из образца, что вызывает падение микротвердости, и одновременным вхождением в образец газовых примесей из окружающего воздуха, что сопровождается упрочнением. Различие характеристических времен τ_H при абсорбции (175 ч) и при десорбции (100 ч), по-видимому, тоже связано с конкуренцией процессов выхода водорода из образца и поглощением молекул воздуха. Встречные потоки приводят к тому, что десорбция водорода происходит лишь частично, так что величина микротвердости далеко не восстанавливается и ее минимум в три с лишним раза превышает значение для чистого фуллерита. Насыщение частицами воздуха при комнатной температуре происходит намного медленнее, чем абсорбция водорода при температуре 250 °С. Это видно из сравнения характеристических времен τ_{H1} в (19) и τ_{H2} в (22).

Таким образом, в работе [111] показано, что кинетика абсорбции водорода в монокристаллах фуллерита описывается простой экспоненциальной функцией с

одним значением характеристического времени, которое зависит от температуры и характеризует процесс объемной диффузии молекул водорода. Десорбция водорода при выдержке интеркалированного образца $C_{60}(H_2)_x$ в естественных условиях атмосферы воздуха сопровождается встречной абсорбцией частиц воздуха, а кинетика этого комбинированного процесса описывается суммой двух экспонент с разными характеристическими временами.

Высокие значения микротвердости твердого раствора $C_{60}(H_2)_x$ сохранялись и в области низких температур 77–300 К. Такое упрочнение может быть обусловлено изменением сил межмолекулярного взаимодействия (увеличением модулей упругости), образованием в процессе интеркаляции водорода широкого спектра потенциальных барьеров для движения дислокаций, увеличением плотности дислокаций леса (своеобразное деформационное упрочнение) вследствие релаксации внутренних напряжений в областях с большими значениями градиента концентрации молекул H_2 . Интеркаляция водорода вызывает существенные изменения температурных зависимостей микротвердости и параметра кристаллической решетки, особенно в области фазового перехода ГЦК → ПК. Температура перехода понижается примерно на 30 К, а переход становится сильно растянутым по температуре. Данные по зависимости $H_V(T)$ свидетельствуют о значительном изменении характера дислокационно-ориентационного взаимодействия в кристалле $C_{60}(H_2)_x$ по сравнению с чистым фуллеритом C_{60} .

3.4.5. Влияние импульсного магнитного поля на микротвердость кристаллов C_{60}

В [112] обнаружено влияние на микротвердость кристаллов C_{60} магнитного поля с индукцией более 10 Тл. Установлено, что магнитное поле обратимо изменяет объемные свойства материала. В экспериментах использовались кристаллы, выращенные из газовой фазы. На рис. 35 показано относительное изменение микротвердости кристаллов в зависимости от амплитуды импульса магнитного поля длительностью 140 мкс. Здесь H и H_0 — микротвердость образцов, подвергавшихся и не подвергавшихся воздействию магнитного поля соответственно. Разупрочнение было долговременным, но постепенно исчезало со временем, прошедшим после экспозиции образца в поле. Постоянное магнитное поле с индукцией 2 Тл не влияло на микротвердость.

В работе [113] было изучено действие магнитного поля на микротвердость в интервале температур, включающем фазовый переход ГЦК → ПК, поскольку в области критической температуры многие физические свойства фуллерита испытывают скачкообразное изменение. Обнаружено, что микротвердость кристаллов, подвергнутых действию импульса магнитного поля при температуре ниже критической $T < T_c$, увеличивается по

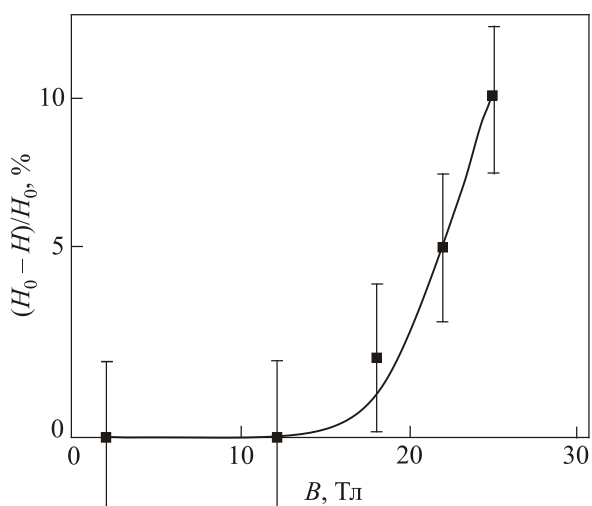


Рис. 35. Зависимость относительного изменения микротвердости кристаллов C₆₀ от амплитуды импульса магнитного поля B . Температура комнатная, длительность импульса 140 мкс [112].

сравнению с ее значением в образце, не подвергавшемся действию магнитного поля. При $T > T_c$ импульс магнитного поля вызывает уменьшение микротвердости. Результаты измерений показаны на рис. 36. Видно, что знак магнитоэластического эффекта в области T_c претерпевает инверсию, причем ее температурный интервал близок к обнаруженному в [99] при измерении температурной зависимости микротвердости.

Индукцированное магнитным полем изменение микротвердости постепенно исчезает со временем, а повышение температуры приводит к росту скорости процесса восстановления исходного состояния. Данные,

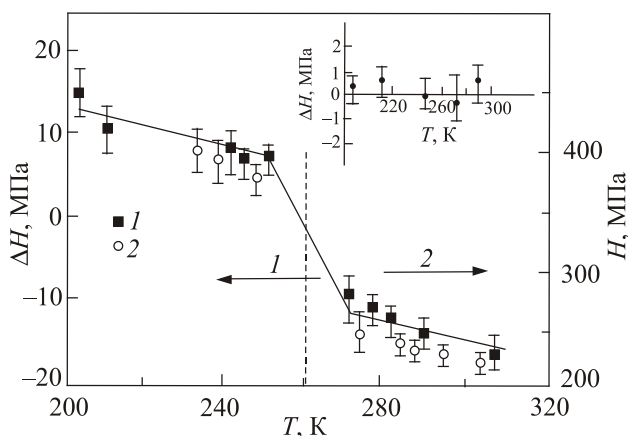


Рис. 36. Зависимость величины магнитоэластического эффекта ΔH в кристаллах C₆₀ от температуры, при которой производилась экспозиция образцов в магнитном поле (1), и зависимость микротвердости образцов C₆₀ от температуры по данным [99] (2). На вставке — зависимость ΔH от температуры в контрольной серии опытов в отсутствие магнитного поля перед измерением [113].

полученные на образцах, подвергнутых действию импульсного магнитного поля при комнатной температуре, а затем релаксировавших при температурах 298, 258 и 248 К в течение 80 ч, показали, что релаксация возбужденного состояния происходит термоактивационным путем с энергией активации $\sim 0,18$ эВ. Это меньше, чем значение энергии активации 0,3 эВ, необходимой для перехода между гексагональной и пентагональной конфигурациями молекул.

Проанализировав различные версии о природе наблюдаемого эффекта, авторы [112] пришли к выводу, что магнитоэластический эффект в фуллерите C₆₀ заключается, скорее, в изменении самой структуры кристаллической решетки, а не точечных дефектов, как это имеет место в ионных кристаллах [114].

3.4.6. Микропластичность полимеризованного низким давлением фуллерита C₆₀

Физические свойства компактированного и монокристаллического фуллерита заведомо не идентичны. Если о кристаллах фуллерита, особенно наиболее устойчивого твердого C₆₀, можно сказать, что их физические свойства достаточно хорошо изучены, то компакты, как перспективный для практического использования материал, продолжают привлекать внимание физиков и химиков. Проводятся специальные исследования, в частности, с целью получения стабильного 3D сверхтвердого состояния углеродного материала в результате индуцированного высоким давлением твердофазного превращения фуллерита. Несмотря на значительное количество работ, посвященных развитию технологии процесса получения объемных поликристаллических образцов, изучению структуры компактов, фазового состава и свойств формирующихся фаз, остался нерешенным ряд важных вопросов. Среди них отметим: влияние термобарических условий приготовления синтезированных образцов на их конечный фазовый состав и структуру фаз; гомогенность полимерного состояния на различных стадиях его формирования, особенно в режиме низкого давления и промежуточных температур.

В данном подразделе представлены одни из первых результатов изучения фазовой структуры и параметров решетки фаз, морфологии поверхности и микротвердости компактированного низким давлением фуллерита C₆₀ [115]. Образцы были приготовлены из фуллерита высокой чистоты 99,98%, полученного сублимационным методом. Навеску порошка подвергали всестороннему сжатию до давления 1,1 ГПа, затем выдерживали при температуре 563 К в течение 5 ч. Давление снимали после охлаждения до комнатной температуры. Согласно [116], такая обработка приводит к полимеризации C₆₀.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при комнатной температуре в свежеприготовленных прессовках существуют главным образом 3 фазы: сжатая кубическая фаза с параметром решетки $a = 13,94$ Å, ортором-

бическая фаза O' с параметрами $a = 9,12 \text{ \AA}$, $b = 9,82 \text{ \AA}$, $c = 14,60 \text{ \AA}$ и ромбоэдрическая фаза симметрии $R3m$ с параметрами $a = 9,2 \text{ \AA}$ и $c = 24,27 \text{ \AA}$. Механическое измельчение или отжиг при 573 К приводили к деполимеризации и восстановлению ГЦК структуры.

Измерение микротвердости компакта показало, что он достаточно однороден по глубине. Это позволило получить температурную зависимость микротвердости на одном образце (рис. 37(б)). Для сопоставления на

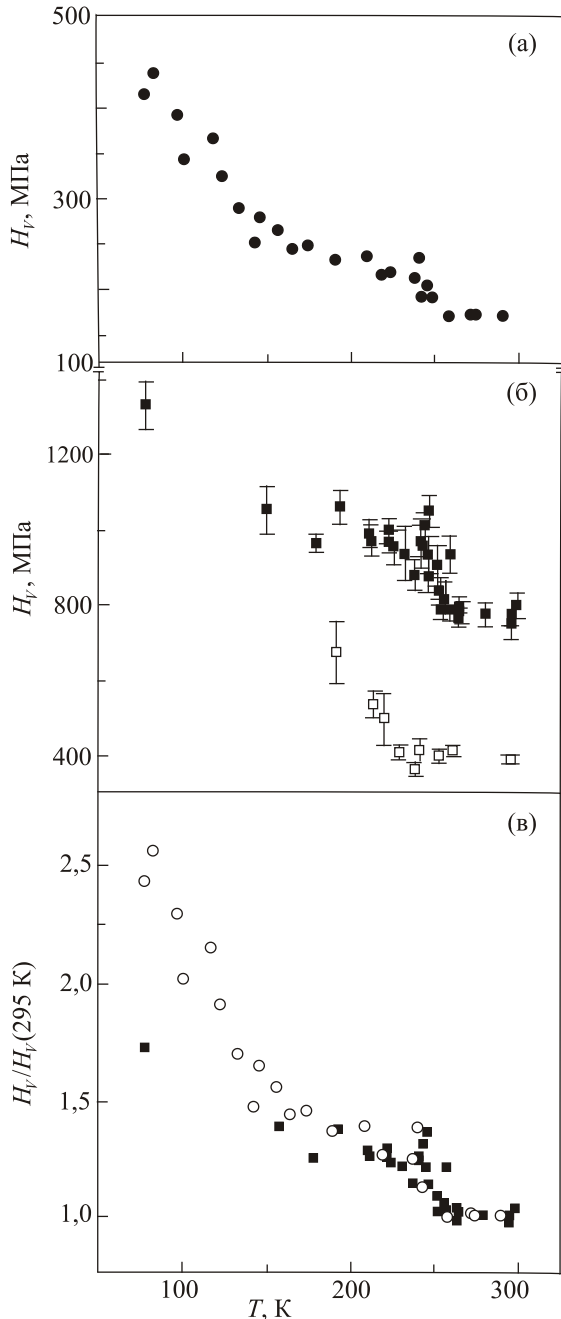


Рис. 37. Температурная зависимость среднего значения микротвердости чистого монокристалла C_{60} (индентирование плоскости $\{100\}$) [63,74] (а); полимеризованного (■) и отожженного (□) поликристаллов C_{60} (б); результаты для полимеризованного образца (■) и монокристалла (○) в относительных единицах $H_V(T)/H_V(295 \text{ K})$ [115] (в).

рис. 37(а) приведена зависимость $H_V(T)$, полученная на монокристаллах фуллерита C_{60} [63,74]. Обе зависимости представлены вместе в относительных координатах на рис. 37(в). Обратим внимание на следующие основные моменты.

Во-первых, во всем исследованном интервале температур микротвердость полимеризованного поликристаллического C_{60} оказалась существенно выше, чем неполимеризованных монокристаллов: при комнатной температуре в 3,8–4,5 раза, а при температуре жидкого азота в 2,6 раза. Двукратное увеличение микротвердости при комнатной температуре наблюдалось авторами [117] на образцах C_{60} , подвергнутых воздействию более высокого давления $P = 2 \text{ ГПа}$ при $T = 623 \text{ K}$.

Во-вторых, на температурной зависимости микротвердости как неполимеризованных, так и полимеризованных образцов C_{60} , можно видеть резкое возрастание микротвердости в области температур 240–260 К, т.е. в области фазового перехода ГЦК \rightarrow ПК. Этот факт кажется удивительным, поскольку, как показали рентгеноструктурные исследования, для полимеризованных образцов фазовый переход в области 260 К отсутствует. Никаких видимых аномалий при этой температуре не было обнаружено также при изучении акустических и диссипативных свойств полимеризованной фазы C_{60} [118]. Возможно, что такая особенность микротвердости связана с частичным разрушением полимеризованного состояния в тонком слое материала в зоне контакта с индентором, высокими механическими напряжениями и неоднородными сдвиговыми деформациями. Это согласуется с наблюдением деполимеризации при измельчении компактированного фуллерита.

Температурная зависимость микротвердости полимеризованного образца в интервале 77–175 К примерно в два раза слабее, чем такая же зависимость для монокристаллов C_{60} (рис. 37(в)). Это хорошо согласуется с результатами измерений модулей упругости полимеризованного и исходного C_{60} в низкотемпературной области [118].

Более высокие значения микротвердости компактированного поликристаллического образца C_{60} по сравнению с монокристаллом могут быть обусловлены двумя факторами: мелкозернистой структурой компакта и полимеризацией в результате термобарической процедуры. Зависимость твердости от размера зерна d описывается соотношением [119]:

$$H_V = H_{V0} + K_H d^{-0.5}, \quad (23)$$

где H_{V0} — микротвердость монокристалла, K_H — константа материала. Проведенные в [115] грубые оценки показали, что размер зерна, который может обеспечить экспериментально наблюдаемую разность между микротвердостью компактированного образца и монокристалла $\Delta H_V \approx 600 \text{ МПа}$, должен быть равным $d \approx 10^{-5} \text{ см}$. Это примерно соответствует нижнему пределу оценки раз-

мера зерен 10^{-4} – 10^{-5} см, полученной в рентгеновских исследованиях полимеризованных образцов.

Отжиг полимеризованного C_{60} при температуре 573 К изменяет фазовое состояние образца и приводит к существенному уменьшению твердости. Скачок в области перехода ГЦК \rightarrow ПК расширяется и смещается в сторону более низких температур. Наблюдения полированной поверхности отожженного образца в оптическом микроскопе выявили области с разной отражательной способностью, светлые и темные. Это указывает на фазовую неоднородность образца, возникшую в результате отжига. Светлые и темные области имеют разную твердость: одна из фаз имела признаки обычной ГЦК фазы с микротвердостью монокристаллов C_{60} ; вторая фаза оказалась более твердой и пока не идентифицирована.

Учитывая перспективы практического применения компактированного фуллерита, следует обратить внимание на то, что его упрочнение связано не только с морфологией компакта, но и с полимеризацией. Такое упрочнение зарегистрировано в экспериментах по измерению микротвердости. Отметим, однако, что разделить упомянутые два фактора с тем, чтобы оценить влияние на твердость именно полимеризации, не представляется возможным. Следует также учесть, что при измерениях микротвердости неконтролируемый вклад вносит возможная деполимеризация под индентором.

4. Анизотропия микротвердости фуллеритов

В экспериментах по микроиндентированию наблюдались два типа анизотропии упругопластической деформации фуллеритов: зависимость формы отпечатка индентора и величины микротвердости от азимутальной ориентации пирамидального индентора по отношению к осям симметрии кристалла — анизотропия I рода; различие значений микротвердости для разных плоскостей индентирования — анизотропия II рода.

Фуллерит C_{60} . На рис. 27 (вставки) видно, что стороны отпечатков индентора на плоскости $\{100\}$ имеют вогнутую форму, если диагональ индентора ориентирована вдоль направления $\langle 110 \rangle$, и выпуклую форму, если она ориентирована вдоль направления $\langle 100 \rangle$. В кубических кристаллах это обусловлено перемещением материала, вытесняемого при внедрении индентора в направлении скольжения [120] (в случае фуллерита C_{60} — направление $\langle 110 \rangle$). Сохранение формы отпечатка при изменении температуры индентирования свидетельствует о сохранении систем скольжения в C_{60} при фазовом переходе.

В температурном интервале 77–300 К значение микротвердости на плоскости $\{111\}$ выше, чем на плоскости $\{100\}$ (рис. 38) [63]. Отношение величин H_V для этих плоскостей имеет значение $\sim 1,25$ – $1,5$ в области комнатных температур, что хорошо согласуется с данными [95]; при понижении температуры это отношение уменьшается и при 77 К равно $\sim 1,1$. Анизо-

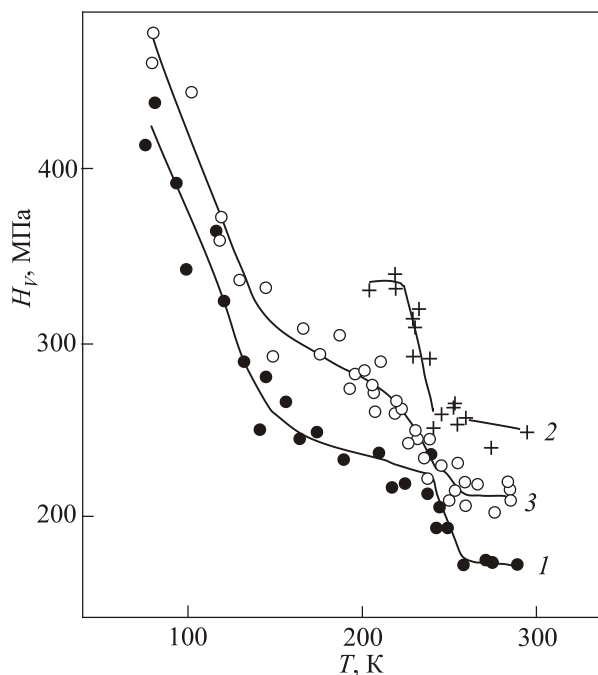


Рис. 38. Температурные зависимости микротвердости, полученные при индентировании габитусных плоскостей $\{100\}$ (1) и $\{111\}$ (2), (3) трех разных кристаллов C_{60} , выращенных из газовой фазы [63].

тропия твердости в значительной мере обусловлена различной интенсивностью деформационного упрочнения материала под индентором при внедрении в направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ (см. схему на рис. 16(в)).

Фуллерит C_{70} . При индентировании плоскости базиса не обнаружено заметного влияния азимутальной ориентации индентора на величину микротвердости, форма отпечатка близка к квадратной, но с вогнутыми сторонами [72]. Вместе с тем на плоскостях пирамиды (рис. 39(а)) и призмы (рис. 39(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), а длина диагонали отпечатка в этом направлении существенно меньше, чем длина другой диагонали. Количественные характеристики анизотропии получены как раз при такой геометрии индентирования плоскости пирамиды [72]. При повороте диагонали индентора на 45° относительно направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ отпечаток приобретает форму бабочки, т.е. квадрата с вогнутыми в этом направлении сторонами (рис. 39(б)).

Анизотропию микротвердости I рода характеризуют параметром $K_I = (a_2/a_1)^2$, где $2a_1$ и $2a_2$ — длина меньшей и большей диагонали отпечатка соответственно. Для плоскости пирамиды в кристаллах C_{70} коэффициент K_I существенно зависит от нагрузки на индентор и температуры: при повышении нагрузки и понижении температуры коэффициент анизотропии уменьшается и отпечаток становится более симметричным. Зависи-

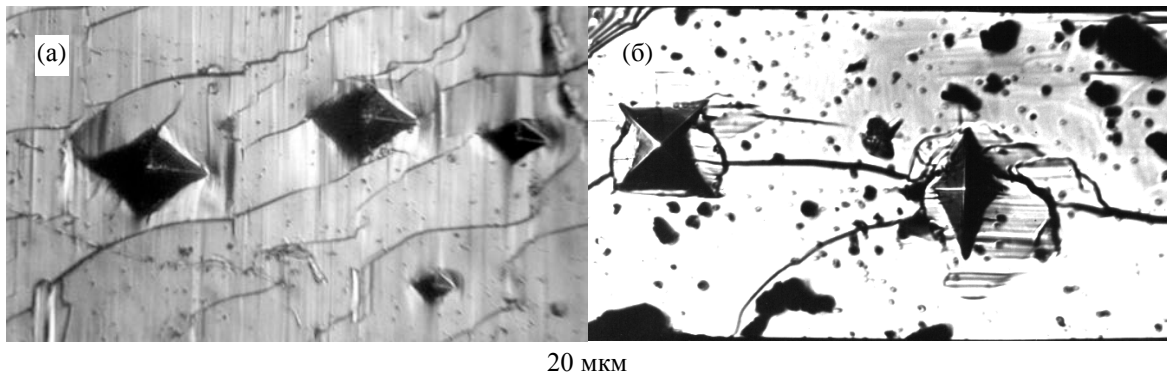


Рис. 39. Отпечатки индентора на габитусных плоскостях монокристаллов C_{70} : плоскость пирамиды ($1\bar{1}01$) ($P = 0,05; 0,02$ и $0,01$ Н для трех верхних отпечатков) (а), плоскость призмы ($10\bar{1}0$) ($P = 0,05$ Н) (б). $T \approx 290$ К. Меньшая диагональ ромбических отпечатков параллельна следу плоскости базиса (0001) [72].

мость $K_1(T)$ показана на рис. 40, а на вставке видно изменение формы отпечатка с температурой индентирования.

Различие форм отпечатка и пирамиды Виккерса может быть обусловлено упругим восстановлением отпечатка после поднятия индентора [120]. Это может быть существенным только для твердых материалов, для которых H_V составляет порядка нескольких гигапаскалей. Для мягкого фуллерита C_{70} следует учитывать формирование вблизи отпечатков навалов, связанных с неоднородностью локальной пластической деформации, и главная причина искажения формы отпечатка связана, очевидно, с анизотропией пластической деформации

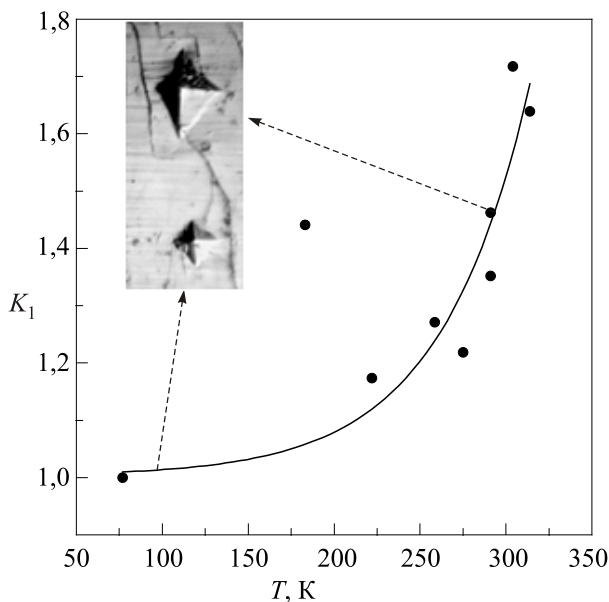


Рис. 40. Зависимость от температуры коэффициента анизотропии микротвердости первого рода $K_1 = (a_2/a_1)^2$ для плоскости пирамиды ($1\bar{1}01$) монокристалла фуллерита C_{70} при $P = 0,05$ Н. На вставке — отпечатки, полученные при $P = 0,05$ Н при температурах $T = 291$ К и $T = 77$ К; горизонтальная диагональ отпечатка параллельна следу плоскости базиса (0001) [72].

под индентором. Степень анизотропии деформации в области отпечатка, по-видимому, зависит от активности действующих систем скольжения и уровня напряжений под индентором, что, в свою очередь, определяется величиной нагрузки на индентор и температурой. Наблюдения [72] показывают, что в ГПУ кристаллах C_{70} легким является базисное скольжение. Сильная зависимость формы отпечатков от азимутальной ориентации пирамидального индентора свидетельствует о значительной анизотропии пластических и упругих свойств этих кристаллов.

Описанные выше наблюдения анизотропии микропластической деформации фуллерита C_{70} при комнатной температуре были сопоставлены с исследованиями формы отпечатков индентора на плоскости призмы ГПУ монокристаллов Zn [72]: при комнатной температуре эти кристаллы имеют близкие значения c/a . Эксперименты не выявили влияния величины нагрузки на коэффициент анизотропии микротвердости в Zn. Такое различие данных материалов может быть связано с тем, что в фуллерите C_{70} вблизи отпечатков на плоскости пирамиды при больших нагрузках образуются трещины, которые являются одним из механизмов релаксации напряжений, а в кристаллах Zn этот канал релаксации отсутствует. При понижении температуры анизотропия микротвердости в кристаллах Zn усиливалась: в интервале 300–77 К коэффициент анизотропии увеличился почти в 2 раза (рис. 41). Это может быть связано с повышением роли базисного скольжения в низкотемпературной деформации Zn, поскольку сопротивление пирамидальному скольжению дислокаций через барьеры Пайерлса в этих условиях сильно возрастает [121]. В кристаллах C_{70} коэффициент анизотропии K_1 уменьшается при понижении температуры и при 77 К становится равным единице: такое поведение естественно считать следствием фазового перехода от ГПУ к моноклинной решетке при температуре $T_{\gamma^r-\alpha} \approx 276$ К. Симметричная форма отпечатка при низких температурах определяется, по-видимому, дейст-

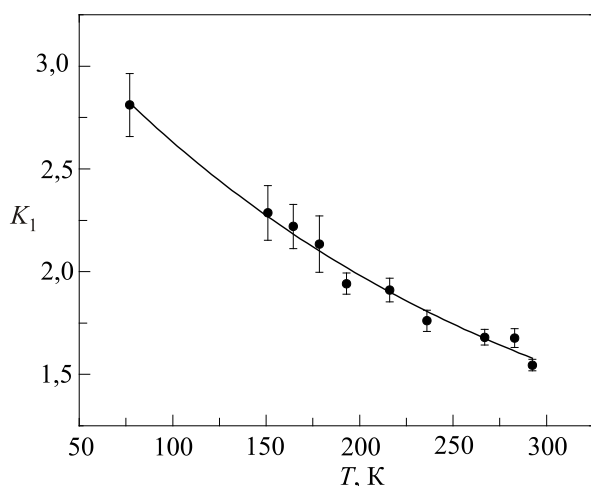


Рис. 41. Зависимость от температуры коэффициента анизотропии микротвердости первого рода $K_I = (a_2/a_1)^2$ на плоскости призмы $(10\bar{1}0)$ монокристалла Zn; $P = 1$ Н, угол между меньшей диагональю и следом плоскости базиса (0001) равен 25° [72].

вием систем скольжения, которые свойственны моноклинной решетке [72].

Анизотропия микротвердости II 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. 42).

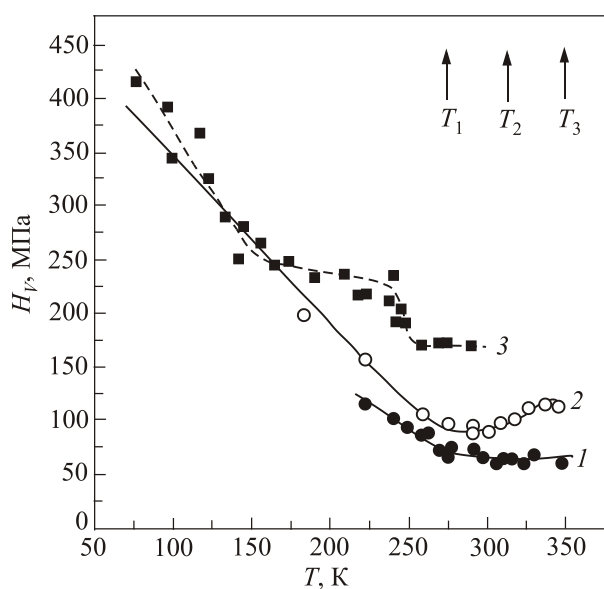


Рис. 42. Температурные зависимости микротвердости монокристаллов фуллеритов C_{70} (1 — базисная плоскость, 2 — пирамидальная плоскость, значения H_V рассчитаны по длинной диагонали отпечатка) и C_{60} (3 — плоскость куба (100)) [63]; $T_1 = T_{\gamma''-\alpha} = 276$ К, $T_2 = T_{\gamma'-\gamma''} = 308$ К, $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'} = 348$ К [72].

5. Аномалии пластичности вблизи структурных фазовых превращений в кристаллах C_{60} и C_{70}

5.1. Особенности на температурных зависимостях микротвердости

Кристаллы C_{60} . Измерения температурной зависимости микротвердости фуллерита C_{60} [63,74,90,93] выявили качественные различия образцов, синтезированных разными способами. Первая температурная зависимость микротвердости, которая указывала на термоактивированный характер пластической деформации в этом материале, получена на кристаллах, выращенных из раствора (рис. 23) [90]. Для этих кристаллов наблюдался монотонный рост H_V при понижении температуры от 600 до 77 К без заметных аномалий. Эти кристаллы были несовершенными, текстурированными поликристаллами и содержали большое количество примесей в виде молекул C_{70} и других фаз (см. раздел 3).

В совершенных кристаллах C_{60} , выращенных из газовой фазы, при температуре $T_c \approx 260$ К четко регистрировалась аномалия, связанная с фазовым превращением ГЦК \rightarrow ПК [15,16,20,63,74], а микротвердость таких кристаллов в области T_c испытывала скачок [63,74,93] и заметный излом при $T \approx 155$ К [63,74], коррелирующий со слабой аномалией на температурной зависимости параметра решетки. Выше T_c в интервале 260–300 К твердость этих кристаллов практически постоянна [63,74,93].

На рис. 38 приведены зависимости $H_V(T)$, полученные при индентировании трех различных монокристаллов C_{60} на плоскости $\{100\}$ (кривая 1) и на плоскости $\{111\}$ (кривые 2, 3) [63]. Абсолютные величины микротвердости при комнатной температуре ($H_V^{(100)} = 170$ МПа и $H_V^{(111)} = 210\text{--}250$ МПа) близки к полученным в работах [90,92,93,96]. Разброс значений H_V от образца к образцу для кристаллов одной ориентации составлял примерно 20%.

Основные особенности температурной зависимости микротвердости (рис. 38 и рис. 43) воспроизводились для всех образцов, они не были чувствительны к ори-

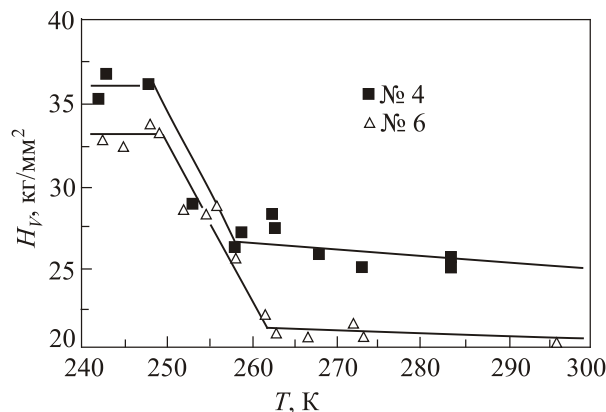


Рис. 43. Температурная зависимость микротвердости двух разных кристаллов C_{60} № 4 и № 6 при $T < T_c$ [93].

ентации плоскости индентирования и, очевидно, были обусловлены спецификой структуры фуллерита C_{60} [65,74,93]. Первая из них — атермичность H_V в высокотемпературной фазе C_{60} [63], она характерна для механических свойств пластичных молекулярных кристаллов с высокосимметричными решетками [122]. Наиболее интересные особенности наблюдались в окрестности фазового перехода ГЦК \rightarrow ПК и в низкотемпературной ПК фазе: со стороны низких температур к точке перехода T_c примыкает узкий интервал 240–260 К [63,74,93], в котором происходит резкое увеличение микротвердости; после этого зависимость $H_V(T)$ выходит на протяженное плато в интервале 160–240 К и при дальнейшем охлаждении микротвердость снова довольно резко увеличивается [63,74]. Монотонное возрастание микротвердости при охлаждении является стандартным свойством кристаллических материалов, однако наличие на такой зависимости нескольких участков с четко определенными границами — специфическая особенность фуллерита C_{60} .

Связь особенностей температурной зависимости микротвердости с ориентационными превращениями в системе молекул четко видна при сопоставлении $H_V(T)$ (рис. 44(б)) с температурной зависимостью параметра решетки a (рис. 44(а)): в окрестности T_c резкому возрастанию H_V соответствует резкое уменьшение a , а в

области $T \sim 150$ К излому на зависимости $H_V(T)$ соответствует слабая особенность производной dH_V/dT , которую можно связать с первыми признаками ориентационного стеклования [63].

Ступенька на H_V в области ГЦК \rightarrow ПК перехода имеет величину 30–50% [63,74,93], а микротвердость в интервале 290–77 К увеличивается примерно в 2 раза [63,74]. Нет сомнения в том, что основное приращение H_V при охлаждении обусловлено существенным влиянием на кинетику скольжения (подвижность дислокаций) термоактивационных процессов [84]. Об активационном характере развития скольжения свидетельствует, в частности, увеличение размера деформированной области с хорошо развитыми полосами скольжения при увеличении времени выдержки под нагрузкой (рис. 16(б)).

В работе [65] проанализированы два типа релаксационных процессов, которые оказывают существенное влияние на подвижность дислокаций в фуллерите C_{60} . Эти процессы обусловлены динамическим взаимодействием дислокации с вращательными степенями свободы молекул C_{60} , и каждый из них может давать значительный вклад в ее торможение. В непосредственной окрестности T_c основную роль играют релаксационные потери, сопровождающие взаимодействие упругого поля дислокации с полем параметра порядка, соответствующего этому переходу, и этот механизм может объяснить ступенчатообразный рост H_V ниже T_c . В области температур порядка 160 К максимальной величины достигают динамические потери дислокации, обусловленные термически активированными возбуждениями и релаксацией в системе пентагонных и гексагонных конфигураций молекул. Этот механизм торможения дислокаций позволяет объяснить начало сильного роста H_V при понижении температуры в области ориентационного стеклования фуллерита. Оба механизма торможения дислокаций более подробно описаны в следующем разделе.

Влияние примесей на аномалию микротвердости кристаллов C_{60} в области ГЦК \rightarrow ПК перехода.

Ступенчатообразный рост микротвердости в окрестности фазового превращения наблюдается в довольно широком интервале температур от 10 К до 20 К и больше (рис. 38, 43, 44) [63,74,93]. Значительное содержание примесей внедрения типа фрагментов молекул C_n , молекулярных N_2 , O_2 и других компонент воздуха может не только понижать температуру перехода T_c , но и заметно увеличивать этот интервал [45].

В работе [63] высказано предположение, что растянутая ступенька на зависимости $H_V(T)$ при переходе через T_c может быть обусловлена молекулярными примесями, захваченными поверхностью образца из окружающего воздуха или при его механохимической полимеровке. Для проверки этого предположения один из образцов был отожжен в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при

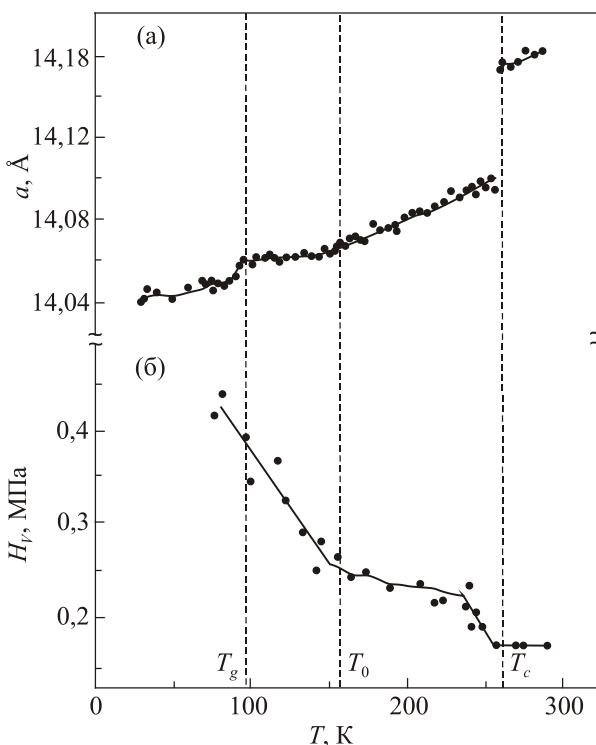


Рис. 44. Температурные зависимости для кристаллов C_{60} : параметра решетки a (а) и микротвердости H_V (б); плоскость индентирования $\{100\}$, нагрузка на индентор $P = 0,05$ Н. Температуры T_c , T_0 и T_g отвечают обсуждаемым аномалиям: $T_c = 260$ К, $T_0 = 155$ К и $T_g > 95$ К [63].

температуре 400 К в течение суток, в результате отжиг привел к резкому сужению температурного интервала изменения микротвердости. 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 [97] и на особенности фазового перехода ГЦК → ПК [123]. Высокая подвижность кислорода в C_{60} , обусловленная низкой энергией активации диффузии 0,24 эВ [12], способствует как насыщению поверхностных слоев образца кислородом, так и их очистке в умеренном вакууме и при невысокой температуре. Детали влияния примесей на особенности фазового перехода в C_{60} требуют дополнительных исследований.

Влияние насыщения фуллерита C_{60} ксеноном на температурную зависимость микротвердости было подробно изучено в работе [110]. На рис. 45 показаны температурные зависимости микротвердости поликристалла $Хе_xC_{60}$ ($x > 0,35$) и монокристалла чистого фуллерита C_{60} [74] (индентирование плоскости (001)). Их сопоставление позволило авторам выявить существенные изменения ступенчатообразной особенности на зависимости $\bar{H}_V(T)$ ниже 260 К: начало ступеньки смещается в сторону более низких температур (до 220 К), сама ступенька становится сильно размытой, а ее ширина $\Delta T' > 60$ К для интеркалированного фуллерита по сравнению с $\Delta T > 20$ К для чистого C_{60} . В случае чистого фуллерита к низкотемпературному краю ступень-

ки на зависимости $\bar{H}_V(T)$ примыкает интервал сравнительно слабого изменения микротвердости, который ниже 150 К переходит в интервал весьма сильного роста $\bar{H}_V(T)$. Для поликристалла $Хе_xC_{60}$ аналог первого из этих интервалов также можно выделить ниже 160 К, однако установить наличие или отсутствие второго интервала авторы не смогли в силу отсутствия в их распоряжении методики измерения микротвердости ниже 77 К.

Интеркалирование решетки фуллерита большим количеством атомарных примесей внедрения существенно влияет на динамику ориентационных степеней свободы молекул C_{60} и, тем самым, вызывает смещение на шкале температур и размытие фазового перехода ГЦК → ПК и ориентационного стеклования. Такое влияние подтверждается данными рентгеноструктурного анализа образцов $Хе_xC_{60}$ [125]: значения критической температуры T_c и температуры стеклования понижаются на 30–40 К. Сравнение между собой показанных на рис. 45 зависимостей $\bar{H}_V(T)$ для чистого и насыщенного ксеноном фуллерита и их сопоставление с данными рентгеновских измерений температурных зависимостей параметра решетки $a(T)$ [125] привело авторов [110] к выводу, что дислокационно-ориентационное взаимодействие и в присутствии газовых примесей определяет характерные аномалии на температурной зависимости микротвердости. Исследование микромеханических свойств монокристаллов $C_{60}(H_2)_x$ согласуется с такими выводами [111].

На рис. 46 показаны температурные зависимости микротвердости монокристаллов $C_{60}(H_2)_x$, имеющих разную степень насыщения водородом: кривая 1 — чистый монокристалл [74], данные 2 и 3 отвечают временам насыщения порядка 80 и 900 ч соответственно [111]. Видно, что по мере абсорбции водорода ступенька на зависимости $H_V(T)$ исчезает и для слабо насыщенных образцов отмечается лишь излом при температуре ~ 230 К. Для максимально насыщенных образцов исчезает даже эта особенность и зависимость $H_V(T)$ приобретает линейный характер во всей области температур.

При изучении температурной зависимости параметра решетки $a(T)$ монокристаллов $C_{60}(H_2)_x$ [111] также выявлены аналогичные особенности (рис. 47). В насыщенных водородом образцах (время насыщения 80 ч) фазовый переход ГЦК → ПК сильно размывается, и скачок параметра a отсутствует, поэтому температуру перехода можно приблизительно определить только по точке перегиба на зависимости $a(T)$. Точка перегиба (~ 200 К) ниже, чем температура излома на зависимости $H_V(T)$ (рис. 46) в умеренно насыщенном водородом кристалле фуллерита. Таким образом, при абсорбции водорода изменения микротвердости и параметра кристаллической решетки монокристаллов фуллерита качественно подобны. По мере насыщения температурные зависимости $H_V(T)$ и $a(T)$ в области температуры

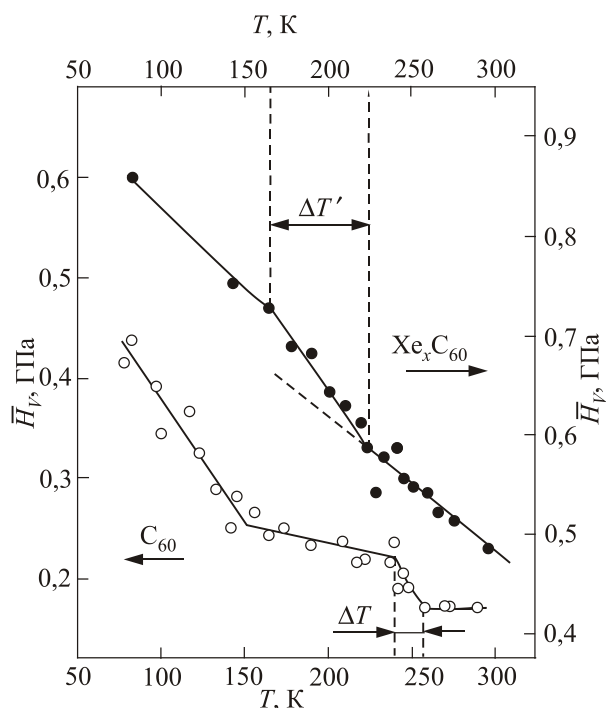


Рис. 45. Температурная зависимость средней микротвердости \bar{H}_V для поликристалла $Хе_xC_{60}$ ($x > 0,35$) (верхняя кривая) и монокристалла чистого C_{60} (нижняя кривая). Стандартное отклонение для \bar{H}_V составляло около 3% [110].

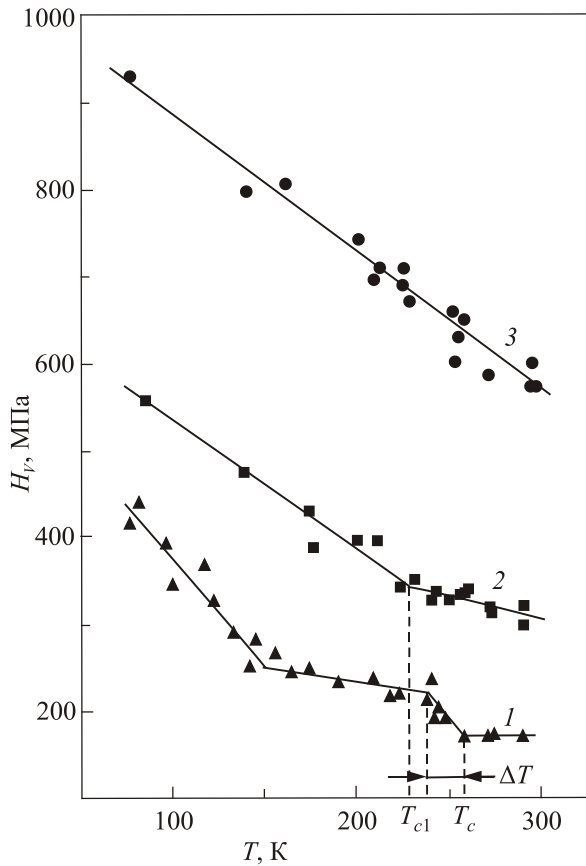


Рис. 46. Температурные зависимости микротвердости кристаллов чистого C_{60} и твердых растворов $C_{60}(H_2)_x$ при различных значениях времени насыщения в атмосфере водорода при давлении $P = 30$ атм и температуре $T = 250$ °С: монокристалл чистого C_{60} (1); монокристалл после насыщения в течение 80 ч (2); монокристалл после насыщения в течение 900 ч (3). Сплошные линии проведены через точки с минимальным среднеквадратичным отклонением [111].

ГЦК \rightarrow ПК перехода сглаживаются, а сам переход смещается в сторону более низких температур.

Кристаллы C_{70} . Влияние температуры на микротвердость фуллерита C_{70} было изучено двумя научными группами в интервалах температур 295–425 К [42] и 77–350 К [72], в которых локализованы все известные фазовые переходы в этих кристаллах. На рис. 42, 48, 49 приведены зависимости $H_V(T)$, полученные при индентировании плоскости базиса и плоскости пирамиды; на оси температур (рис. 42 и 48) символами T_1 , T_2 и T_3 отмечены температуры фазовых переходов. Микротвердость кристаллов C_{70} при комнатной температуре имеет величину порядка 65–70 МПа для базисной плоскости и порядка 90–95 МПа для плоскости пирамиды [72]. Эти значения в 1,5–2 раза ниже полученных в работах [42,126]. На рис. 49 они сопоставлены с величиной микротвердости кристалла C_{60} на плоскости куба, где при комнатной температуре $H_V \approx 170$ МПа [63].

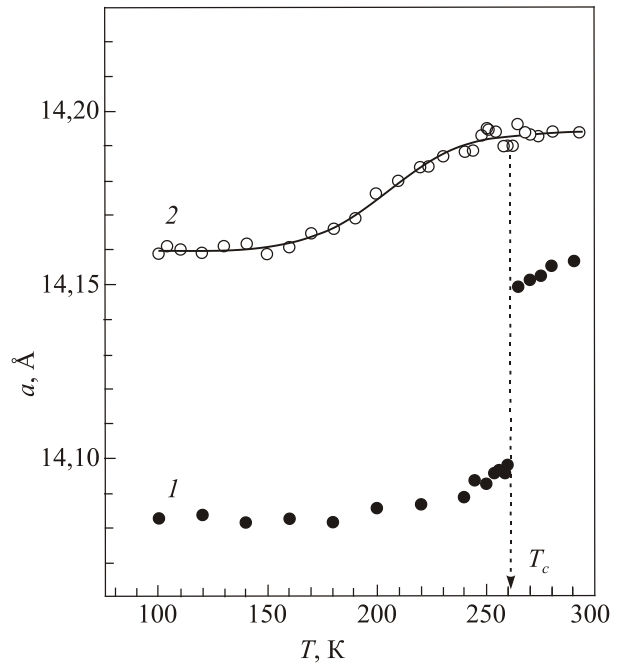


Рис. 47. Температурные зависимости параметра решетки кристаллов: чистого фуллерита C_{60} (1); твердого раствора $C_{60}(H_2)_x$ после насыщения в атмосфере водорода при давлении $P = 30$ атм и температуре 250 °С в течение 80 ч (2) [111].

При переходе в высокотемпературную ГПУ фазу авторы [72] наблюдали 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 несимметричными из-за наклона поверхности, наблюдалось сильное растрескивание вокруг отпечатка. Таким образом, корректные измерения размеров отпечатков были затруднены, и лишь в нескольких случаях удалось выполнить измерения микротвердости высокотемпературной фазы. Эти измерения, а также данные работы [42] показали, что микротвердость в окрестности точки фазового перехода $T_3 = T_{\gamma''-\gamma'}$ = 348 К изменялась довольно слабо. Обратный переход в γ'' -фазу происходил с переохлаждением примерно на 40 К при температуре $T_2 = T_{\gamma'-\gamma''}$ \approx 308 К [42,72].

Вместе с тем была зафиксирована особенность — излом на зависимости $H_V(T)$ в окрестности низкотемпературного фазового перехода $\gamma''-\alpha$, который сопровождается значительным понижением симметрии кристаллической решетки (ДГПУ \rightarrow моноклиная решетка) [72]. При температурах ниже 276 К наблюдается сильная температурная зависимость микротвердости, она возрастает в несколько раз при понижении температуры от 276 К до 77 К.

Рост микротвердости в низкотемпературной моноклиной фазе может быть частично обусловлен ростом

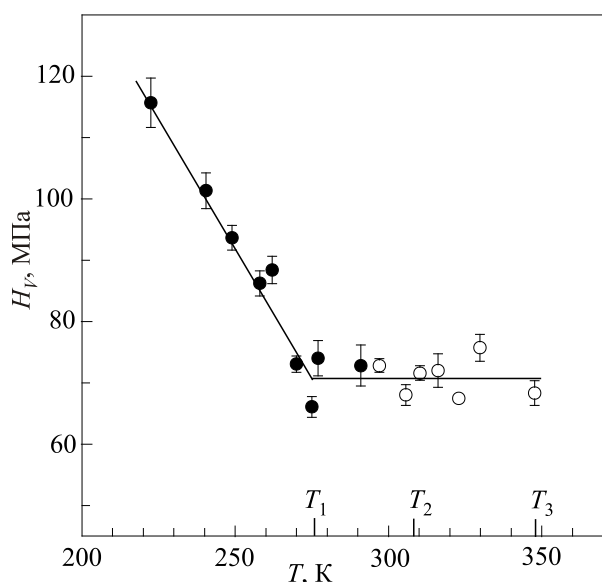


Рис. 48. Температурная зависимость [72] микротвердости монокристалла C_{70} — индентирование плоскости базиса (0001) при нагрузке $P = 0,05$ Н. Данные получены на низкотемпературном твердомере (темные значки) при понижении температуры и на микроскопе Neophot со специальной приставкой при повышении температуры (светлые значки). На температурной оси: $T_1 = T_{\gamma''-\alpha} = 276$ 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); ГПУ — гексагональная плотноупакованная решетка, ДГПУ — деформированная гексагональная плотноупакованная решетка.

модулей упругости. К сожалению, акустические свойства фуллерита C_{70} в настоящее время не изучены. 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 (рис. 42): в этом случае он интерпретирован как следствие ориентационного стеклования и динамического взаимодействия дислокаций с заторможенным термически активированным вращением молекул в ПК фазе [63–65,127]. 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} ,

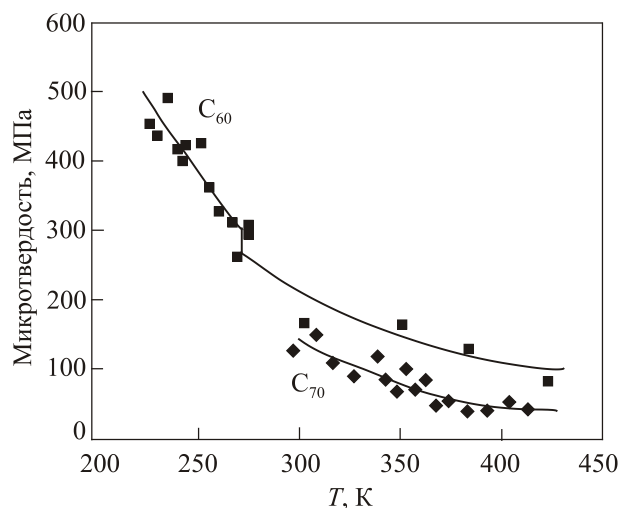


Рис. 49. Сопоставление температурных зависимостей микротвердости, измеренной на плоскости (0001) кристаллов C_{70} [72] и на плоскости (111) кристаллов C_{60} в темноте [42].

позволило выявить их основные различия [72]: отсутствие на зависимости $H_V(T)$ для кристаллов C_{70} ступеньки и примыкающего к ней плато со стороны низких температур. Причиной таких различий может быть отсутствие в кристаллах C_{70} аналога пентагональных и гексагональных конфигураций, присущих низкотемпературной фазе ПК C_{60} , а также различия процессов ориентационного упорядочения молекул в кристаллах C_{60} и C_{70} .

5.2. Теоретическое описание влияния ориентационного упорядочения молекул на подвижность дислокаций в фуллерите C_{60}

Воспользовавшись комплексным модулем упругости (1) и результатами релаксационной теории торможения дислокаций, развитой в работе [128], можно получить оценку для силы трения дислокаций в фуллерите, обусловленной ее энергетическими потерями на возбуждение вращательных степеней свободы молекул. Если дислокация движется с постоянной скоростью v , то приложенное напряжение $\sigma(v, T)$, компенсирующее релаксационные потери, равно:

$$\sigma(v, T) = \frac{b}{\pi v} \int_0^{\omega_m} d\omega C''(\omega, T), \quad \omega_m \approx (\pi/b)v. \quad (24)$$

Это выражение основано на представлении поля дилатации краевой дислокации в виде пакета упругих волн с волновыми векторами \mathbf{k} и частотами $\omega(\mathbf{k}) = \mathbf{k}v$. Ограничение предела интегрирования в (24) сверху связано с естественным ограничением интервала изменения $|\mathbf{k}|$ пределами первой зоны Бриллюэна ($k_m = \pi/a \approx \pi/b$, где a — параметр решетки, b — модуль вектора Бюргерса). Подстановка (1) в (24) приводит к выражению

$$\sigma(v, T) = C_0 \sum_{\alpha=\eta, U} \frac{\Delta_\alpha v_\alpha}{4v} \ln(1 + 4v^2 / v_\alpha^2), \quad (25)$$

$$v_\alpha(T) = b / (\pi\tau_\alpha(T)).$$

Данная формула позволила получить довольно грубую оценку снизу для напряжения динамического трения движущейся дислокации. Дополнительные вклады, не учтенные при ее получении, связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, вблизи ядра дислокации существует область больших упругих дилатаций, в которой действие поля деформаций на ориентации молекул не описывается приближением линейного отклика. Во-вторых, наличие в дислокационном волновом пакете волн с предельно большими значениями волновых чисел $|\mathbf{k}| \sim \pi/b$ приводит к необходимости при описании ее взаимодействия с полем параметра порядка η учитывать эффекты пространственной дисперсии и тепловые флуктуации параметра порядка, что значительно усложняет как вид температурной зависимости $\tau_\eta(T)$ [129], так и выражения (24) для $\sigma(v, T)$ [128].

Если предположить, что в процессе пластической деформации реализуется некоторая характерная скорость дислокации $v = v_0$, то формула (25) позволяет получить температурную зависимость деформирующего напряжения $\sigma_0(T)$, обеспечивающего протекание такого процесса; это напряжение можно рассматривать в качестве вклада релаксационного торможения дислокации в условный предел текучести кристалла.

Характер температурной зависимости $\sigma_0(T)$ в интервале температур $100 \text{ K} < T < 260 \text{ K}$ существенно зависит от соотношения скорости v_0 со скоростями

$$v_U(T) = \frac{b}{\pi\tau_U} \exp(-U/kT),$$

$$v_\eta(T) = \frac{b}{\pi\tau_\eta} (1 - T/T_c)$$

Каждое из слагаемых в (25) достигает максимума при достижении скоростью дислокации v значений v_U и v_η . Это означает, что на зависимости $\sigma_0(T)$ существуют два максимума, отвечающие температурам T_U и T_η , которые определяются уравнениями $v_U(T) = v_0$ и $v_\eta(T) = v_0$:

$$T_U = \frac{U}{k} \left[\ln \frac{b}{\tau_U v_0} \right]^{-1},$$

$$T_\eta = T_c \left[1 - \frac{\pi\tau_\eta v_0}{b} \right]. \quad (26)$$

В экспериментах по микроиндентированию характерный пробег дислокаций (длина линий скольжения) имеет величину порядка 10^{-2} см, а формирование отпечатка индентора происходит за время порядка 10 с, поэтому в качестве оценки для скорости v_0 можно взять

значение $v_0 \sim 10^{-3}$ см/с. Такому значению v_0 и приведенным выше оценкам параметров τ_U, τ_η и U отвечают значения $T_U \approx 160 \text{ K}$ и $T_c - T_\eta \sim 3 \cdot 10^{-2} T_c \sim 10 \text{ K}$. Значения σ_0 в точках максимума пропорциональны значениям параметров Δ_U и Δ_η , определяющих высоту пиков внутреннего трения:

$$\sigma_0(T_U) > 0, 4C_0\Delta_U, \quad \sigma_0(T_\eta) > 0, 4C_0\Delta_\eta. \quad (27)$$

Еще одна важная особенность формулы (25) — обращение в нуль напряжения $\sigma_0(T)$ при $T > T_c$. Эта особенность является прямым следствием выбранной модели фазового перехода, для которой $v_\eta(T) \sim \eta_0^2(T)$. Качественное представление о зависимости $\sigma_0(T)$ в широкой области температур дает схема, приведенная на рис. 50. Штриховой линией на этом рисунке отмечен участок, в котором формула (24) теряет свою корректность, так как формула (4) для $\tau_\eta(T)$ справедлива только в небольшой окрестности T_c .

Разумеется, нет оснований считать, что взаимодействие дислокаций с вращательными степенями свободы молекул является единственной причиной их торможения в кристаллах S_{60} . В частности, при низких температурах значительную роль в ограничении подвижности дислокаций могут играть барьеры Пайерлса [130] и неподвижные (позиционно и ориентационно «замороженные») структурные дефекты [20], которые дислокация должна преодолеть с помощью термической активации. Тем не менее сравнение рис. 38 и 50 показывает, что релаксационная компонента деформирующего напряжения $\sigma_0(T)$ качественно отражает две основные низкотемпературные особенности на зависимости $H_V(T)$: скачкообразное возрастание при переходе из ГЦК в ПК фазу и начало резкого роста при охлаждении ниже температуры 160 К.

Для получения количественной оценки вклада релаксационного торможения дислокаций в пластическую податливость кристалла S_{60} были сопоставлены максимальные значения напряжения трения (27) с соответствующими приращениями микротвердости, измеренными в экспериментах. Если принять значение

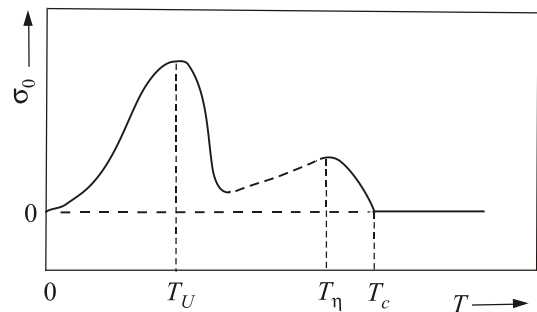


Рис. 50. Схематическое изображение температурной зависимости деформирующего напряжения σ_0 , компенсирующего релаксационные потери дислокации, движущейся с постоянной скоростью v_0 [65].

$C_0 \approx 12$ ГПа (по данным разных авторов [131,132] $C_0 \approx 10\text{--}14$ ГПа), то согласно (27) $\sigma_0(T_H) \approx 14$ МПа. Измеренная величина скачка микротвердости при ГЦК \rightarrow ПК переходе $\Delta H_V \approx 55$ МПа [74], а по данным работы [93] $\Delta H_V \approx 100$ МПа. Тогда отношение $\Delta H_V/\sigma_0(T_H)$ равно, соответственно, 4 и 7, и эти значения находятся в пределах между крайними значениями отношения микротвердости H_V к пределу текучести (деформирующему напряжению) σ_Y широкого класса материалов: для хрупких материалов или сильно деформированных металлов $H_V/\sigma_Y = 3$ [133,134], а для относительно мягких недеформированных кристаллов $H_V/\sigma_Y > 10$ [120]. Предел текучести кристаллов C_{60} при температурах ниже комнатной пока не измерен. Данные [89] для очень мягкого C_{60} показывают, что при $T = 300$ К отношение $H_V/\sigma_Y \approx 20$. Более детальная феноменологическая теория релаксационных явлений в фуллерите C_{60} развита в работе [127].

Заключение

В настоящее время наиболее изученными фуллере-нами и синтезированными на их основе фуллеритами являются C_{60} и C_{70} . Молекулы C_{60} и C_{70} отличаются повышенной устойчивостью, их геометрические формы и природа межмолекулярных связей определяют кристаллогеометрические и физико-механические свойства фуллеритов как одного из видов консолидированных наноматериалов. Установлены перспективы использования фуллеренов и фуллеритов в технике, медицине, фармакологии. Исследование решеточной структуры фуллеритов привело к обнаружению ряда кристаллических модификаций, разделенных соответствующими критическими температурами фазовых переходов. Изучена термодинамика фазовых превращений, влияние на них примесей и различных внешних факторов. Основная задача обзора состояла в систематизации и обобщении результатов экспериментального изучения механических свойств фуллеритов C_{60} и C_{70} в области низких температур, анализе их связи со структурным состоянием кристаллов, а также с динамикой и кинетикой вращения и либрационных колебаний молекул. Заметная часть результатов этих исследований получена авторами обзора.

Следует отметить довольно детальные экспериментальные и теоретические исследования акустических свойств фуллерита C_{60} , на основании которых были получены важные характеристики фазового перехода ГЦК \rightarrow ПК, либрационного движения молекул в низкотемпературной ПК фазе, а также установлена природа аномалий на температурной зависимости динамических модулей упругости в интервале температур 100–300 К.

Фундаментальные исследования пластичности фуллеритов начались практически сразу же после получения первых кристаллов. Выращенные из растворов кристаллы были весьма несовершенны, но и они позволили

установить, что фуллерит C_{60} может рассматриваться как типичный молекулярный кристалл и является самым мягким представителем этого класса материалов. Выращенные из газовой фазы кристаллы расширили возможности исследований: основная их часть была выполнена методами индентирования, и только небольшое число экспериментов проведено методами макродеформации с постоянной скоростью. Травление габитузной плоскости (111) монокристалла подтвердило дислокационную природу пластической деформации фуллерита C_{60} . Дальнейшими исследованиями установлены система скольжения в кристаллах C_{60} (октаэдрическая, как и в других ГЦК структурах) и ее неизменность при фазовом переходе ГЦК \rightarrow ПК. Менее изучен кристалл C_{70} , но и в нем выявлена система легкого (базисного) скольжения.

Большая часть данных о закономерностях пластической деформации и разрушения фуллеритов была получена в экспериментах по измерению температурной зависимости микротвердости. Результаты исследований показали однозначную корреляцию наблюдаемых аномалий со структурными превращениями при соответствующих температурах.

Изучение кинетики удлинения дислокационных лучей розетки укола индентора в кристаллах C_{60} позволило определить термоактивационные параметры движения дислокаций — энергию активации и активационный объем. Эмпирическая оценка последнего была получена при изучении релаксации напряжений в монокристалле. Полученные экспериментальные данные, а также теоретическое описание релаксационного взаимодействия дислокаций с вращательными степенями свободы молекул позволили сделать вывод о механизме, контролирующем подвижность дислокаций и пластическую деформацию фуллерита. Таковым является релаксационное торможение дислокаций и влияние на их подвижность локальных дефектов структуры, а не преодоление рельефа Пайерлса, как предполагалось в некоторых ранних работах. Теоретический анализ влияния ориентационного упорядочения молекул на подвижность дислокаций в низкотемпературной фазе фуллерита C_{60} объясняет природу наблюдаемых аномалий на температурной зависимости микротвердости. Установлено сильное влияние примесных дефектов на структуру и механические свойства при изучении микротвердости после насыщения монокристаллов и компактов фуллерита C_{60} водородом и ксеноном.

Интересным представляется сочетание наличия спайности по плоскости плотнейшей упаковки (111) в кристалле C_{60} с преобладанием ван-дер-ваальсовой связи между молекулами. В принципе это открывает возможность получения 2D фуллерита (молекулярного графена) и исследования свойств такой структуры.

Несомненно, важными являются исследования влияния различных внешних факторов на физико-механи-

ческие свойства фуллеритов. Они имеют не только фундаментальное, но и прикладное значение, ибо открывают пути к пониманию поведения данных объектов в условиях эксплуатации в различных устройствах. Освещение вызывает в фуллерите различные фотохимические реакции, зависящие от длины волны света и окружающей атмосферы, и приводит к своеобразному фотопластическому эффекту. Зарегистрировано также влияние магнитного поля на микротвердость фуллерита. Эти эффекты создают предпосылки для разработки методов управления свойствами фуллерита, в частности его прочностными характеристиками. Исследование термобарических процессов в фуллерите и наблюдение его полимеризации малым давлением открывает возможность получения 3D сверхтвердого углеродного материала.

Данный обзор подводит итог имеющихся к настоящему времени исследований закономерностей упругой деформации, микропластичности и микроразрушения монокристаллов, поликристаллов и компактов фуллеритов C_{60} и C_{70} в условиях умеренно низких температур при использовании охлаждения жидким азотом. Авторы считают целесообразным проведение в дальнейшем таких же исследований в области более низких, водородно-гелиевых температур.

- R.F. Curl, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 691 (1997); H. Kroto, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 703 (1997); R.E. Smalley, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 723 (1997) (*Nobel Lectures in Chemistry*, 1996).
- K.S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011); Andre K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 851 (2011) (*Nobel Lectures in Physics*, 2010).
- H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Nature (London)* **347**, 354 (1990).
- S. Ijima and T. Ichihashi, *Nature (London)* **363**, 603 (1993).
- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- S.F.A. Acquah, A.V. Penkova, D.A. Markelov, A.S. Semisalova, B.E. Leonhardt, and J.M. Magia, *ECS J. Solid State Sci. Techn.* **6**, M3155 (2017).
- А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев, *Природа*, № 5, 37 (1969).
- И.В. Золотухин, *Соросовский образовательный журнал*, № 2, 51 (1996).
- W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R.M. Walton, *Nature* **353**, 147 (1991).
- D.R. McKenzie, C.A. Davis, D.J.H. Cockayne, D.A. Muller, and A.M. Vassallo, *Nature* **355**, 622 (1992).
- А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, *УФН* **163**, 33 (1993).
- Official Journal of the European Union*, <http://eur-lex.europa.eu>.
- В.М. Анищук, В.Е. Борисенко, *Наноматериалы и нанотехнологии*, Центр БГУ, Минск (2008).
- W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstien, J.P. McCauley Jr., A.B. Smith, and D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- H. Kasatani, H. Terauchi, Y. Hamanaka, and S. Nakashima, *Phys. Rev. B* **47**, 4022 (1993).
- R. Tycko, G. Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V. Makhidja, and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- J.D. Axe, S.C. Moss, and D.A. Neumann, *Structure and Dynamics of Crystalline C_{60}* , *Solid State Phys.* H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.) **48**, Acad. Press, New-York (1994), p. 149.
- В.М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **18**, 149 (1992)].
- W.I.F. David, R.M. Ibberson, and T. Matsuo, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **442**, 129 (1993).
- R.C. Yu, N. Tea, M.B. Salamon, D. Lorents, and R. Malhotra, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2050 (1992).
- S. Hunklinger and A.K. Raychaudhuri, *Progress in Low Temperature Physics*, Brewer D.F. (ed.), Elsevier Science Publishers B.V. (1986), **IX**, 265.
- W. Schranz, A. Fuith, P. Dolinar, H. Warhanek, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1561 (1993).
- F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
- R. Kerkoud, P. Auban-Senzier, J. Godard, D. Jerome, J.M. Lambert, and P. Bernier, *Adv. Mater.* **6**, 782 (1994).
- A.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, and I.J. Amster, *Science* **259**, 955 (1993).
- Fullerenes and Fullerene Polymer Composites (P.C. Eklund and A.M. Rao (eds.)), Springer Verlag, New York (1997).
- Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, and T. Yagi, *Science* **264**, 1570 (1994).
- I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, and E.G. Ponyatovsky, *J. Phys.: Condens. Mater.* **6**, 7491 (1994).
- A.P. Moravsky, G.E. Abrosimova, I.O. Abrosimova, I.O. Bashkin, R.A. Dilanian, A.F. Gurov, N.P. Kobelev, V.I. Rashchupkin, O.G. Rybchenko, Ya.M. Soifer, V.Sh. Shekhtman, and E.G. Ponyatovsky, *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerene and Related Materials*, edited by Kadish K.M. and Ruoff R.S., *Proc. 187th ECS Meeting, Symp. Fullerenes: Chemistry, Physics, and New Directions VII*, Pennington, NJ.: The Electrochemical Society (1995), Vol. 2, 952.
- M. Nunes-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro, and M. Perroux, *Phys. Rev. B* **54**, R12633 (1996).
- A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, J. Tucker, M.A. Duncan, G. Bendele, P.W. Stephens, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro, I.O. Bashkin, E.G. Ponyatovsky, and A.P. Moravsky, *Appl. Phys. A* **64**, 231 (1997).

35. 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).
36. 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).
37. 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).
38. 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. B* **49**, 12614 (1994).
39. M.A. Verheijen, M.S. Couto, K.W.M. Koutstaal, and W.J.P. Van Enckevort, *Philos. Mag. A* **72**, 1141 (1995).
40. E. Grivei, B. Nysten, M. Cassart, J.-P. Issi, C. Fabre, and A. Rassal, *Phys. Rev. B* **47**, 1705 (1993).
41. T. Mitsuki, Y. Ono, H. Horiuchi, J. Li, N. Kino, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6281 (1994).
42. M. Tachibana, T. Yamaguchi, K. Kojima, and H. Sakuma, *J. Appl. Phys.* **90**, 470 (2001).
43. А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменный, К.А. Яготинцев, *ФНТ* **27**, 1406 (2001) [*Low Temp. Phys.* **27**, 1037 (2001)].
44. R.M. Fleming, T. Siegrist, P.M. Marsh, B. Hessen, A.R. Kortan, D.W. Murphy, R.C. Haddon, R. Tycko, G. Dabbagh, A.M. Mujsce, M.L. Kaplan, and S.M. Zahurak, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 691 (1991).
45. N.A. Aksенова, А.Р. Isakina, А.И. Prokhvatilov, М.А. Strzhemechny, and V.N. Varyukhin, in: *Fullerenes. Proc. Symp. On Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, К.М. Kadish and R.S. Ruoff (eds.), The Electrochemical Society, Inc., San Francisco, California, May (1994), Vol. 94, p. 1543.
46. D. Shi, A.R. Kortan, J.M. Williams, A.M. Kini, B.M. Savall, and P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 827 (1992).
47. S. Hoen, N.G. Chopra, X.-D. Xiang, S. Mostovoy, Jianguo Hou, W.A. Vareka, and A. Zettl, *Phys. Rev. B* **46**, 12737 (1992-I).
48. A. Lundin and B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* **27**, 463 (1994).
49. J.E. Fischer, P.A. Heiney, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, Jr., and A.B. Smith III, *Science* **252**, 1288 (1991).
50. Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Сойфер, *ФТТ* **43**, 2244 (2001).
51. M. Haluska, D. Havlik, G. Kirlinger, and W. Schranz, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1009 (1999).
52. N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, I.O. Bashkin, A.F. Gurov, A.P. Moravskii, and O.G. Rybchenko, *Phys. Status Solidi A* **190**, 157 (1995).
53. C. Hucho, M. Kraus, D. Maurer, V. Müller, H. Werner, M. Wohlers, and R. Schlögl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **245**, 277 (1994).
54. H. Coufal, K. Meyer, R.K. Grygier, M. de Gries, D. Jenrich, and P. Hess, *Appl. Phys. A* **59**, 83 (1994).
55. C.B. Eom, A.F. Hebard, L.E. Trimble, G.K. Celler, and R.C. Haddon, *Science* **259**, 1887 (1993).
56. Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Я.М. Сойфер, С.С. Хасанов, *ФТТ* **40**, 173 (1998).
57. N.P. Kobelev, R.K. Nikolaev, Ya.M. Soifer, and S.S. Khasanov, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 263 (1997).
58. Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, Я.М. Сойфер, *ФТТ* **44**, 415 (2002).
59. N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, R.K. Nikolaev, and V.M. Levin, *Phys. Status Solidi (b)* **214**, 303 (1999).
60. E. Burgos, E. Halas, and H. Bonadeo, *Phys. Rev. B* **49**, 15544 (1994).
61. В.Д. Нацик, А.В. Подольский, *ФНТ* **24**, 689 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 523 (1998)].
62. Н.П. Кобелев, *ФТТ* **44**, 188 (2002).
63. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменный, Н.А. Аксенова, Р.С. Руофф, *ФНТ* **23**, 338 (1997) [*Low Temp. Phys.* **23**, 251 (1997)].
64. V.D. Natsik, S.V. Lubenets, and L.S. Fomenko, *Phys. Status Solidi A* **157**, 303 (1996).
65. В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, *ФНТ* **22**, 337 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 264 (1996)].
66. К. Зинер. Упругость и неупругость металлов, в сб.: *Упругость и неупругость металлов*, изд-во Иностранная литература, Москва (1954).
67. А. Новик, Б. Берри, *Релаксационные явления в кристаллах*, Атомиздат, Москва (1975).
68. D. Lamoen and K.H. Michel, *Phys. Rev. B* **48**, 807 (1993).
69. O. Andersson, A. Soldatov, and B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* **54**, 3093 (1996).
70. Ю.А. Осипьян, *Вестник РАН* **66**, 597 (1996).
71. С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко, А.И. Изотов, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **47**, 865 (2005).
72. С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.В. Русакова, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, Н.С. Сидоров, А.Н. Изотов, *ФНТ* **38**, 286 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 227 (2012)].
73. Т. Komatsu, M. Tachibana, and K. Kojima, *Philos. Mag. A* **81**, 659 (2001).
74. Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, В.Г. Лирцман, Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржеменный, Р.С. Руофф, *ФНТ* **21**, 465 (1995) [*Low Temp. Phys.* **21**, 364 (1995)].
75. В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 667 (1994).
76. S. Muto, G. Van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Philos. Mag. B* **67**, 443 (1993).
77. S. Tamaki, N. Ide, I. Okada, and K. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 2608 (1998).
78. S. Tamaki, N. Ide, I. Okada, and K. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 6115 (1998).
79. M. Tachibana, H. Sakuma and M. Michiyama, and K. Kojima, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2618 (1995).
80. Дж. Хирт, И. Лоте, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
81. Т.П. Черняева, В.М. Грицина, *Вопросы атомной науки и техники*, № 2, 15 (2008).

82. E. Nadgorny, *Dislocation Dynamics and Mechanical Properties of Crystals*, Progr. in Mater. Sci., J.W. Christian, P. Haasen, and T.B. Massalski (eds.), Pergamon Press, Oxford (1988), Vol. 31.
83. I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov, and S.I. Chugunova, *Phys. Status Solidi A* **54**, 195 (1979).
84. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, Ю.А. Осипьян, В.И. Орлов, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **49**, 760 (2007).
85. I. Manika and K. Maniks, *Fullerene Sci. Techn.* **5**, 149 (1997).
86. T. Kuki, N. Aota, M. Tachibana, and K. Kojima, *ICIFMS-14, Program & Abstracts*, Kyoto, Japan (2005), p. 105.
87. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, A.N. Izotov, R.K. Nikolaev, and N.S. Sidorov, *Mater. Sci. Eng. A* **400-401**, 320 (2005).
88. А.И. Изотов, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейнман, Р.К. Николаев, Н.С. Сидоров, *ЖЭТФ* **114**, 2211 (1998).
89. Yu.A. Ossipyan, V.S. Bobrov, Yu.S. Grushko, R.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, and V.Sh. Sheckhtman, *Appl. Phys. A* **56**, 413 (1993).
90. V.S. Bobrov, R.A. Dilanyan, L.S. Fomenko, M.A. Lebyodkin, S.V. Lubenets, and V.I. Orlov, *Solid State Phenomena*, J. Rabier, A. George, Y. Brechet, and L. Kubin (eds.) (1994), Vol. 35–36, 519.
91. D.V. Dyachenko-Dekov, Yu.L. Iunin, A.N. Izotov, V.V. Kveder, R.K. Nikolaev, V.I. Orlov, Yu.A. Ossipyan, N.S. Sidorov, and E.A. Steinman, *Phys. Status Solidi. B* **222**, 111 (2000).
92. J. Li, S. Komiya, T. Tamura, C. Nagasaki, J. Kihara, K. Kishio, and K. Kitazawa, *Physica C* **195**, 205 (1992).
93. M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kikuchi, Y. Achiba, and K. Kojima, *Phys. Rev. B* **49**, 14945 (1994).
94. A.I. Prokhvatilov, *Plasticity and Elasticity of Cryocrystals*, Begell House, Inc. Publishers, New York (2001).
95. K. Kojima, M. Tachibana, Y. Maekava, 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.
96. M. Haluska, M. Zehetbauer, H. Kuzmany, P. Dolinar, and M. Vybornov, *Mol. Mater.* **4**, 73 (1994); M. Haluska, M. Zehetbauer, M. Hulman, and H. Kuzmany, *Mat. Sci. Forum* **210-213**, 267 (1996).
97. H. Werner, W. Wohlen, D. Bublak, Th. Belz, W. Bensch, and R. Schlögl, in: *Electron Properties of Fullerenes. Proc. Int. Winter-School, Kirchberg (Austria), Springer Ser. Sol.* **117**, 16 (1994).
98. P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, and J.M. Holden, *Thin Solid Films* **257**, 185 (1995).
99. M. Tachibana, H. Sakuma, and K. Kojima, *J. Appl. Phys.* **82**, 4253 (1997); M. Tachibana, H.H. Sakuma, T. Komatsu, and K. Kojima, *Proc. SPIE* **3142**, 229 (1997).
100. G.C. Kuczinski and R.F. Hochman, *Phys. Rev.* **108**, 946 (1957).
101. Yu.A. Osip'yan, V.F. Petrenko, A.V. Zaretskii, and R.W. Withwort, *Adv. Phys.* **35**, 115 (1986).
102. J.S. Nadeau, *J. Appl. Phys.* **35**, 669 (1964).
103. I. Manika, J. Maniks, R. Pokulis, and J. Kalnacs, *ФТТ* **44**, 417 (2002).
104. M. Tachibana, K. Kojima, H. Sakuma, and K. Komatsu, *J. Appl. Phys.* **84**, 1944 (1998).
105. M. Haluska, H. Kuzmany, M. Vybornov, P. Rogl, and P. Fejdi, *Appl. Phys. A* **56**, 161 (1993).
106. C. Sekar, A. Thamizhavel, and C. Subramanian, *Physica C* **275**, 193 (1997).
107. B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 590 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 440 (2003)].
108. A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, and A.R. Kortan, *Nature (London)* **370**, 600 (1991).
109. 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).
110. L.S. Fomenko, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 596 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 454 (2005)].
111. Л.С. Фоменко, С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Ю.Е. Стеценко, К.А. Яготинцев, М.А. Стржемечный, А.И. Прохвятилов, Ю.А. Осипьян, А.Н. Изотов, Н.С. Сидоров, *ФТТ* **34**, 86 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 69 (2008)].
112. Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Д.В. Лопатин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, С.З. Шмурак, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 110 (1999).
113. Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушилилин, С.З. Шмурак, *ФТТ* **43**, 1333 (2001).
114. Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский, *ЖЭТФ* **69**, 1 (2000).
115. A.P. Isakina, S.V. Lubenets, V.D. Natsik, A.I. Prokhvatilov, M.A. Strzhemechny, L.S. Fomenko, N.A. Aksenova, and A.V. Soldatov, *Fiz. Nizk. Temp.* **24**, 1192 (1998) [*Low Temp. Phys.* **24**, 896 (1998)].
116. P.A. Persson, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, A. Soldatov, and B. Sundqvist, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 540 (1996).
117. R. Moret, P. Launois, P.A. Persson, and B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* **40**, 55 (1997).
118. N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, I.O. Bashkin, A.P. Moravsky, and E.G. Ponyatovsky, *Mol. Mater.* **7**, 261 (1996).
119. Р. Хоникомб, *Пластическая деформация металлов*, Мир, Москва (1972).
120. Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац, *Физика процессов микровдавления*, Штиинца, Кишинев (1986).
121. И.В. Гектина, Ф.Ф. Лаврентьев, В.Д. Нацик, *ЖЭТФ* **79**, 1927 (1980).
122. J. Timmermans, *Phys. Chem. Sol.* **18**, 1 (1961).
123. J.E. Schirber, R.A. Assink, G.A. Samara, B. Morosin, and D. Loy, *Phys. Rev. B* **51**, 15552 (1995).
124. K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai, R.L. Meng, and C.W. Chu, *Philos. Mag. B* **70**, 795 (1994).
125. A.I. Prokhvatilov, N.N. Galtsov, I.V. Legchenkova, M.A. Strzhemechny, D. Cassidy, G.E. Gadd, S. Moricca, B. Sundqvist, and N.A. Aksenova, *Fiz. Nizk. Temp.* **31**, 585 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 445 (2005)].
126. K. Kojima, M. Tachibana, Y. Maekava, 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.
127. В.Д. Нацик, А.В. Подольский, *ФНТ* **26**, 304 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 210 (2000)].
128. А.М. Косевич, В.Д. Нацик, *ФТТ* **8**, 1250 (1966).
129. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
130. M.A. Strzhemechny and R.S. Ruoff, in: *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, K.M. Kadish and R.S. Ruoff (eds.), (*Proc. 187th ECS Meeting, Symp. Fullerenes: Chemistry, Physics, and New Directions VII*), Pennington, New York (1995), p. 973.
131. A. Lundin and B. Sundqvist, *Europhys. Lett.* **27**, 463 (1994).
132. H.A. Ludwig, W.H. Fietz, F.W. Hornung, K. Grube, B. Wagner, and G.J. Burkhart, *Z. Phys. B* **96**, 179 (1994).
133. D. Tabor, *Hardness of Solids*, Oxford University Press, Oxford (1951).
134. J.S. Field and M.V. Swain, *J. Mater. Res.* **8**, 297 (1993).

Низкотемпературні механічні властивості
фуллеритів: структура, пружність,
пластичність, міцність
(Огляд)

С.В. Лубенець, Л.С. Фоменко, В.Д. Нацик,
Г.В. Русакова

Систематизовано та описано результати тривалих досліджень фізико-механічних властивостей молекулярних кристалів C_{60} і C_{70} (фуллеритів). Ці матеріали — нова алотропна форма вуглецю, у них роль елементарних структурних одиниць відіграють фуллерени — стабільні молекули з 60 та 70 атомів. Молекули об'єднані в кристалічні структури переважно дисперсійними (ван-дер-ваальсовими) силами з незначною часткою ковалентного зв'язку. Обговорено особливості кристалічних структур фуллеритів та фазових перетворень в них, які обумовлені дисперсійними силами, орієнтаційним упорядкуванням та динамікою обертальних ступенів свободи молекул. Найбільш цікаві трансформації ґраткових структур та орієнтаційного стану молекул у фуллеритах спостерігаються в інтервалі температур $77\text{ K} \lesssim T \lesssim 350\text{ K}$. Більшість експериментальних досліджень виконано при цих температурах, вони були спрямовані на вивчення впливу ґратково-орієнтаційних фазових перетворень на механічні властивості монокристалів, полікристалів та компактів. В них використано методи акустичної спектроскопії при низьких і високих частотах коливань, методи мікро- і наноіндентування та макродеформування. Детально описано кристалогеометричні аспекти і дислокаційні механізми пластичного ковзання в фуллеритах, методи спостереження дислокацій та вивчення їх рухливості. Розглянуто також вплив на механічні властивості фуллеритів різних зовнішніх факторів: освітлення (фотопластичний ефект), імпульсного магнітного поля (магнітопластичний ефект), тиску при компактуванні зразків (барополімеризація),

насичення зразків з різною морфологією домішками водню, кисню та інертних газів. Обговорення результатів експериментів супроводжується коротким описом їх теоретичної інтерпретації на основі аналізу взаємодії пружних і пластичних деформацій ґратки фулерита з процесами орієнтаційного упорядкування, обертання і лібраційних коливань молекул.

Ключові слова: фуллерени, фуллерити, фазові перетворення, дислокації, пластичність, мікротвердість, акустичні властивості.

Low-temperature mechanical properties of fullerites:
structure, elasticity, plasticity, strength
(Review Article)

S.V. Lubenets, L.S. Fomenko, V.D. Natsik,
and A.V. Rusakova

The results of long-term investigations of physical-mechanical properties of C_{60} and C_{70} molecular crystals (the fullerites) were systematized and described. These materials are the new allotropic form of carbon in which fullerenes (the stable molecules consisting of 60 and 70 atoms) represent the elementary base units. The molecules are combined into the crystal structures substantially by dispersive forces (van der Waals interaction) with a small part of covalent bond. The peculiarities of the crystal structures of the fullerites and the features of the phase transitions, occurring in them, which are caused by dispersive forces, orientation ordering and dynamics of rotational degrees of freedom of the molecules, are discussed. The most interesting transformations of the lattice structures and orientation state of the fullerites are observed in the temperature range of $77\text{ K} \lesssim T \lesssim 350\text{ K}$. The majority of the experimental investigations were carried out at these temperatures. The experiments were concentrated on the study of the effect of lattice-orientation phase transitions on the mechanical properties of single crystals, polycrystals and compacts. Acoustical spectroscopy at low and high frequencies of oscillations, micro- and nanoindentation and macrodeformation methods were used in the experimental research. The crystallogometric aspects and dislocation mechanisms of plastic glide in the fullerites, the methods of the observation of dislocations and the investigation of their mobility are described in detail. Also the influence of different external factors, namely, illumination (photoplastic effect), pulsed magnetic field (magnetoplastic effect), pressure at the sample compaction (baropolymerization effect), saturation of the samples with different morphology by impurities of hydrogen, oxygen and inert gases on the mechanical properties of the fullerites was considered. The discussion of the experimental results is attended with the concise theoretical interpretation on the basis of the analysis of the interaction of elastic and plastic deformations in the fullerite lattice with the processes of the orientation ordering, the rotation and libration oscillations of the molecules.

Keywords: fullerenes, fullerites, phase transformations, dislocations, elasticity, plasticity, microhardness, acoustical properties.