

# Об особенностях микротвердости монокристаллического фуллерита $C_{60}$ при склерометрических испытаниях

© А.Г. Мелентьев, Н.В. Классен, Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, Ю.А. Осипьян

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: yalovets@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 1998 г.  
В окончательной редакции 11 ноября 1998 г.)

Методами склерометрии и контактной прецизионной профилометрии исследованы механические свойства монокристаллического фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы. Получены количественные оценки анизотропии микротвердости на плоскостях (100) и (111). На плоскости (111) обнаружен эффект полярности механических свойств. Рассмотренные механизмы процессов ориентационной деформации монокристаллов  $C_{60}$  движущимся индентором подтверждают известные данные о том, что пластическая деформация в твердом  $C_{60}$  осуществляется по системам [011](111).

До недавнего времени исследование механических свойств фуллеритов ограничивалось в основном их индентированием [1–3]. Применение таких методов, как объемное деформирование сжатием, изгибом и т.д. было затруднено из-за отсутствия монокристаллических образцов достаточно больших размеров. Синтезирование в последнее время монокристаллов  $C_{60}$  объемом до нескольких десятков кубических миллиметров [4] открывает перспективу исследования их механических свойств и другими методами, в частности методом склерометрии, который позволяет получить более полную информацию о характере деформирования материала (особенно о его ориентационных зависимостях), чем индентирование. Кроме того, поскольку царапание представляет собой элементарный акт многих механико-технологических процессов, склерометрические исследования представляют не только научный, но и практический интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию методами склерометрии и контактной прецизионной профилометрии механических свойств монокристаллического фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы.

## 1. Образцы и методика

Все измерения были проведены на монокристаллических образцах ГЦК-фазы твердого  $C_{60}$ . Для выращивания монокристаллов  $C_{60}$  был применен метод сублимации и десублимации (рост из паровой фазы). Хроматографически очищенный порошок фуллерита чистотой 99.95% в количестве 100–150 мг помещался в кварцевую ампулу диаметром 8–10 мм и длиной 250 мм, которую вакуумировали до давления  $1 \times 10^{-6}$  мм Hg и нагревали до 300°C. При динамическом вакууме в течение 8–10 часов производилась очистка порошка от органических растворителей и легколетучих примесей. Затем он трижды подвергался вакуумной сублимации. Очищенные таким образом мелкие кристаллы  $C_{60}$  опять помещались в кварцевую ампулу диаметром 8–10 мм и длиной 150 мм,

которая вакуумировалась до давления  $1 \times 10^{-6}$  мм Hg, запаивалась и помещалась в горизонтальную двухзонную печь. Процесс выращивания монокристаллов проводился в следующих условиях: температура сублимации — 600°C, температура кристаллизации — 540°C, время роста кристаллов — 8–10 часов.

Были получены хорошо ограненные монокристаллы фуллерита  $C_{60}$  весом до 10 мг, которые затем медленно охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. Внешняя огранка кристаллов характеризовалась гранями квадратной, прямоугольной, треугольной и шестиугольной форм. Рентгенограммы Лауэ и рентгеновские топограммы подтвердили монокристалличность полученных образцов фуллерита  $C_{60}$ .

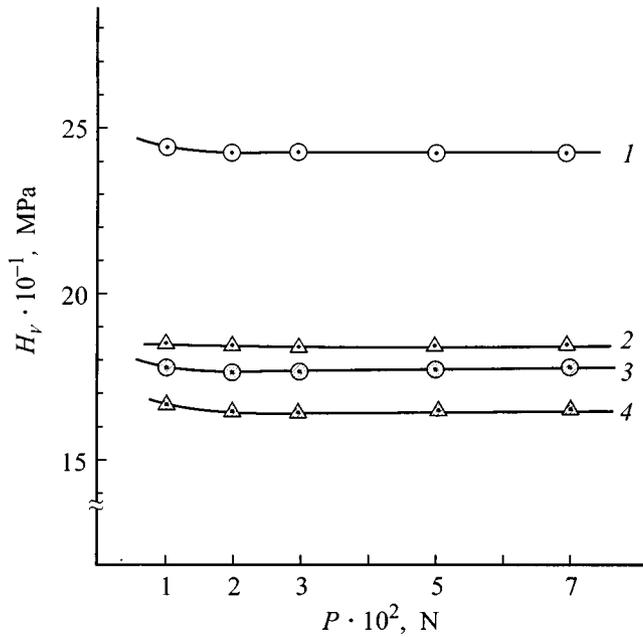
Склерометрические испытания проводились на ростовых гранях образцов двух кристаллографических ориентаций: (100) и (111). Царапины (в основном в виде прямоугольных петель) наносились на гранях (100) в направлениях [100] и [110] и на гранях (111) в направлениях типа [112] и [110] на приборе ПМТ–3 алмазной призмой Виккерса с углом при вершине 136°, при фиксированных нагрузках от 1 до 7 г. Ширина царапины определялась либо визуально на оптическом микроскопе Neofot–2, либо (до десятых долей микрона) с помощью профилометра Talystep [5]. Микротвердость кристаллов оценивалась по известному соотношению

$$H_v = kP/b^2,$$

где  $H_v$  — микротвердость в  $\text{kg/mm}^2$ ,  $k = 3.71$  — безразмерный коэффициент,  $b$  — ширина царапины в мм,  $P$  — нагрузка на индентор в кг. Все эксперименты проводились на свежих образцах (в течение нескольких часов после извлечения из ампулы) при комнатной температуре.

## 2. Результаты измерений и обсуждение

Как показали результаты исследований, величина микротвердости  $H_v$  при достаточно больших значениях  $P$  (рис. 1) слабо зависит от нагрузки и уже при  $P = 3$  г



**Рис. 1.** Зависимости склерометрической микротвердости  $H_v$ -фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы от величины нагрузки  $P$  на индентор для разных плоскостей и кристаллографических направлений: 1 —  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle (111)$ ; 2 —  $\langle 110 \rangle (100)$ ; 3 —  $\langle 11\bar{2} \rangle (111)$ ; 4 —  $\langle 010 \rangle (100)$ .

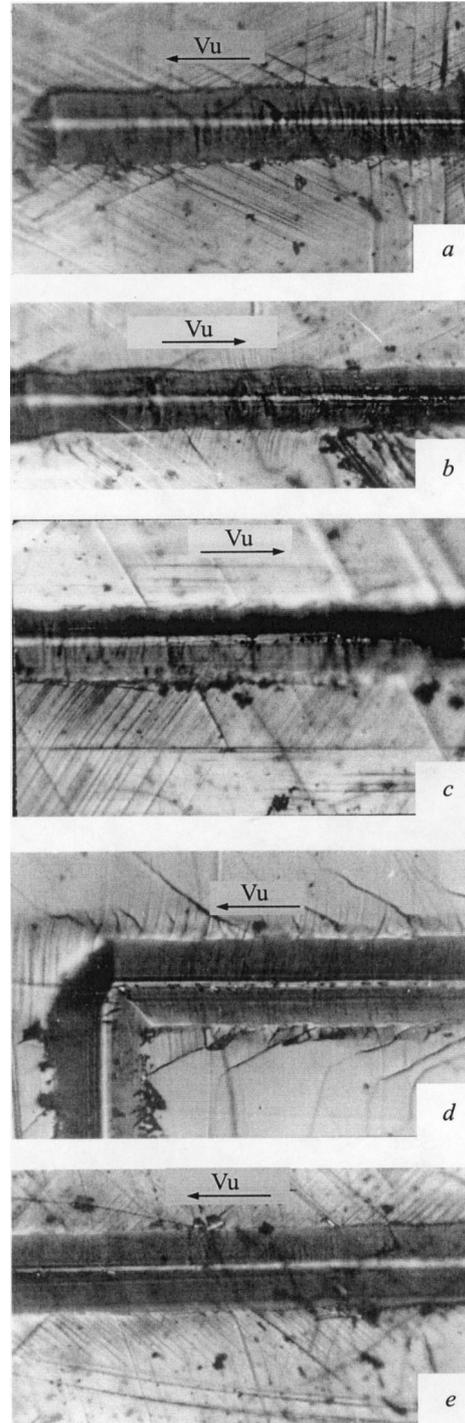
$H_v(P) = \text{const}$ . Типичный вид царапин, нанесенных при  $P = 3$  г на грани (100) и (111) монокристалла  $C_{60}$  в различных кристаллографических направлениях, показан на рис. 2. Как видно из рисунка, царапины носят в основном вязкопластический характер, сопровождаются мелкими сколами, немногочисленными трещинами, а также полосами сброса.

На плоскости (100) царапины, нанесенные в направлениях типа [010] и [001], идентичны друг другу и симметричны; полосы сброса по краям царапины лежат под углом  $45^\circ$  к оси царапины и направлены навстречу движению индентора. Трещины на этих царапинах сравнительно редки и ориентированы под углом  $45^\circ$  к оси царапины.

Царапины, нанесенные в направлениях типа [011], также симметричны и идентичны друг другу. Ширина этих царапин несколько меньше, т.е. на плоскости (100) наблюдается небольшая так называемая анизотропия микротвердости 1-го рода (рис. 2 и 3). При царапании в этих направлениях наблюдаются немногочисленные трещины, отходящие от царапины под углом  $45^\circ$ , которые при удалении от царапины меняют свое направление на  $90^\circ$  к ее оси. Полосы сброса на этих царапинах наблюдаются не всегда. Однако в тех случаях, когда их удавалось наблюдать (рис. 2), эти полосы лежали под углом  $90^\circ$  к царапине.

На плоскости (111) кристалла ширина царапин и соответственно его микротвердость зависят не только от ориентации царапины, но и от знака направления движения индентора (рис. 4), т.е. на этой плоскости

наблюдается так называемый эффект механической поляризации [6]. При этом от направления движения индентора зависит и внешний вид царапин (рис. 2). Так, царапины, нанесенные в направлении [112], носят вязко-



**Рис. 2.** Типичный вид царапин, нанесенных на плоскости (111) и (100) движущимся индентором при  $P = 3$  г;  $a, b, c$  — плоскость (111), направления:  $\langle 11\bar{2} \rangle$  — (a);  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  — (b);  $\langle 110 \rangle$  — (c);  $d, e$  — плоскость (100), направления:  $\langle 110 \rangle$  — (d);  $\langle 010 \rangle$  — (e). Стрелками указано направление движения индентора.

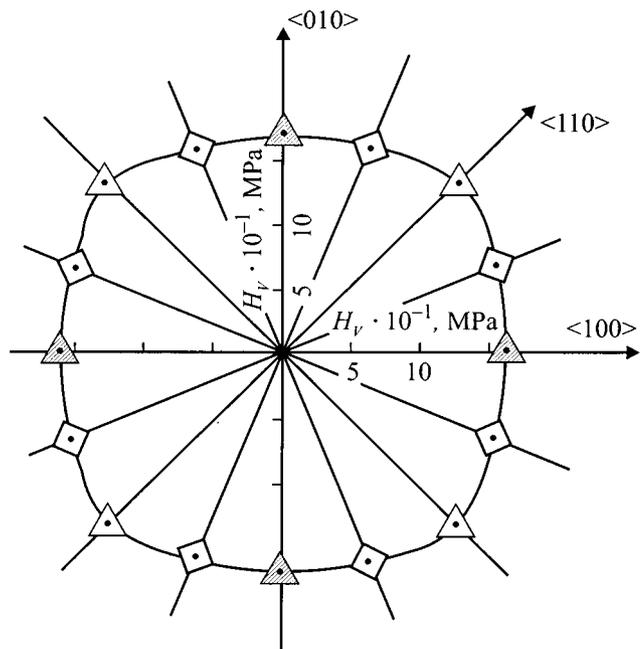


Рис. 3. Анизотропия микротвердости  $H_v$  1-го рода на плоскости (100) фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы при  $P = 3$  г.

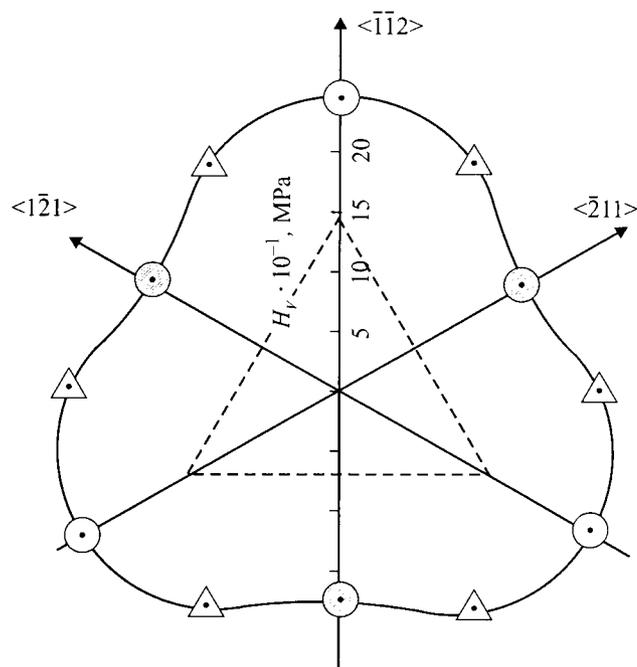


Рис. 4. Эффект механической полярности микротвердости на плоскости (111) фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы,  $P = 3$  г.

пластический характер, практически не имеют трещин и сопровождаются частыми полосами сброса, расположенными под углом  $30^\circ$  к оси царапины и навстречу движению индентора. Царапины, нанесенные в противоположном направлении  $[\bar{1}\bar{1}2]$  — хрупкопластические, нередко сопровождаются сколами, а также резкими и короткими

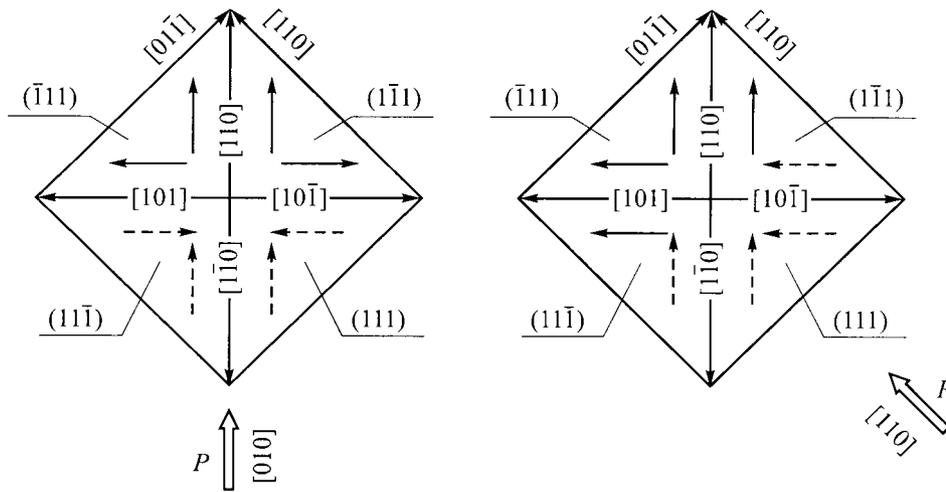
полосами сброса, расположенными перпендикулярно к оси царапины. Для царапин, нанесенных на этой плоскости в направлениях типа  $[110]$ , эффект механической полярности проявляется в несимметричности царапин: с одной стороны царапины многочисленные полосы сброса лежат под углом  $60^\circ$  к ее оси, а с другой стороны царапины полосы сброса очень редкие и располагаются параллельно оси царапины.

Наблюдаемый в эксперименте характер формирования царапин, а также расположение полос сброса и трещин вдоль них в основном согласуются с уже известными литературными данными о плоскостях пластического скольжения и плоскостях спайности ГЦК-фазы твердого  $C_{60}$ . Так, согласно [3,7], системами скольжения в  $C_{60}$  являются системы  $[110]\{111\}$ , а плоскостями спайности — плоскости типа  $\{111\}$ . На рис. 5 и 6 показаны проекции на плоскости (100) и (111) плоскостей и направлений дислокационного скольжения, по которым может происходить вдавливание материала вглубь и вынос его на поверхность кристалла при движении индентора в разных кристаллографических направлениях. Сопоставление экспериментально наблюдаемых полос сброса (рис. 2) с рис. 5 и 6 позволяет предложить следующие схемы работы дислокационных систем скольжения.

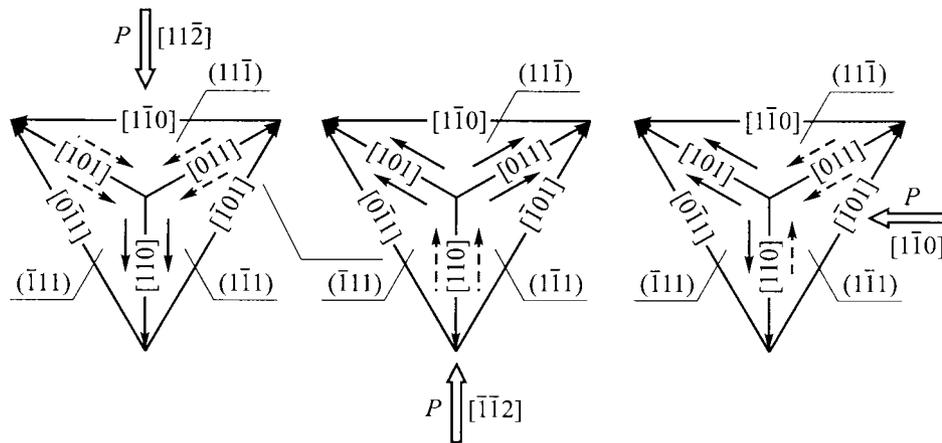
На плоскости (100) (рис. 5) при движении индентора вдоль направления  $[010]$  (а также ему аналогичных) вдавливание материала в глубь кристалла происходит слева от царапины по плоскости  $(11\bar{1})$ , справа — по плоскости  $(111)$ , а вынос материала — по плоскостям  $(\bar{1}11)$  и  $(\bar{1}\bar{1}1)$  соответственно. При этом на поверхности образца должны формироваться сходящиеся полосы сброса вдоль направлений  $[01\bar{1}]$  и  $[011]$ , что и наблюдается в эксперименте.

При царапании вдоль направления типа  $[011]$  вдавливание материала может происходить по плоскости  $(111)$  (перед царапиной) и по плоскостям  $(11\bar{1})$  и  $(\bar{1}\bar{1}1)$  соответственно слева и справа от царапины, а вынос материала — по плоскости  $(\bar{1}11)$  (перед индентором) и по плоскостям  $(1\bar{1}1)$  и  $(11\bar{1})$  справа и слева от царапины. При этом можно ожидать некоторое увеличение микротвердости кристалла, связанного хотя бы с тем, что, как показали профилометрические исследования, при царапании в таком направлении перед движущимся индентором формируется так называемая деформационная зона, которая препятствует продвижению индентора и приводит к сужению царапины. Нужно также отметить, что в этом случае деформирование кристалла может происходить по нескольким системам скольжения одновременно, а это значит, что здесь велика вероятность их взаимного пересечения, что, следовательно, может приводить к большой концентрации внутренних напряжений — с чем, вероятно, связано и наличие большого количества трещин при царапании вдоль направления  $[011]$ , а также ему аналогичных.

При царапании плоскости  $(111)$ , как видно из схемы на рис. 6, характер формирования царапин вдоль направле-



**Рис. 5.** Схема работы систем скольжения при движении индентора на плоскости (100) фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы. Сплошные стрелки — направления выноса материала на поверхность кристалла; штриховые стрелки — направления развития деформации в глубь кристалла.



**Рис. 6.** Схема работы систем скольжения при движении индентора на плоскости (111) фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы. Сплошные стрелки — направления выноса материала на поверхность кристалла; штриховые стрелки — направления развития деформации в глубь кристалла.

ний  $[11\bar{2}]$  и  $[\bar{1}\bar{1}2]$  различен, что и приводит к возникновению полярности механических свойств. Так, при царапании вдоль  $[11\bar{2}]$  вдавливание материала происходит перед царапиной — скольжением по плоскости  $(11\bar{1})$ ; кроме того, здесь могут работать системы  $[101](\bar{1}\bar{1})$  слева и  $[011](1\bar{1}\bar{1})$  справа от царапины; вынос же материала на поверхность образца происходит по системам  $[110](\bar{1}\bar{1})$  и  $[110](1\bar{1}\bar{1})$  соответственно слева и справа от царапины. При этом на поверхности должна формироваться сходящаяся система полос сброса, направленных под углом  $30^\circ$  к царапине (рис. 2, а). При движении индентора вдоль  $[\bar{1}\bar{1}2]$  вдавливание материала происходит только по двум системам скольжения ( $[110](\bar{1}\bar{1})$  и  $[110](1\bar{1}\bar{1})$ ), поэтому глубина царапины здесь должна быть меньше. Кроме того, вынос материала на поверхность кристалла по плоскости  $(11\bar{1})$  происходит непосредственно перед индентором, что также должно вызывать дополнитель-

ное сопротивление процессам формирования царапины. Ожидаемое при этом увеличение микротвердости (эффект полярности механических свойств) наблюдается в эксперименте (рис. 4).

При царапании вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ , как следует из рис. 6, работа систем скольжения слева и справа от царапины различается. Слева от царапины вдавливание материала происходит по системам  $[011](1\bar{1}\bar{1})$  и  $[011](1\bar{1}\bar{1})$ , а справа от царапины — по системе  $[\bar{1}\bar{1}0](1\bar{1}\bar{1})$ . При этом вынос материала на поверхность слева от царапины происходит по плоскости  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , что должно приводить к формированию сходящихся полос сброса, лежащих под углом  $60^\circ$  к оси царапины. Справа от царапины может происходить вынос материала на поверхность кристалла по системе  $[101](1\bar{1}\bar{1})$  и формироваться полосы сброса, параллельные царапине. Все это и наблюдается экспериментально (рис. 2, с).

Таким образом, в работе исследована склерометрическая микротвердость фуллерита  $C_{60}$  на плоскостях (100) и (111). Установлено, что царапины на исследованных плоскостях фуллерита  $C_{60}$  ГЦК-фазы несут в основном вязкопластический характер. Показано, что плоскость (100) характеризуется анизотропией микротвердости 1-го рода, а на плоскости (111) обнаружен эффект полярности механических свойств. Результаты исследований микротвердости и процессов формирования царапин вдоль различных кристаллографических направлений согласуются с существующими представлениями о системах дислокационного скольжения в твердом фуллерите  $C_{60}$  ГЦК-фазы.

Авторы выражают благодарность С.С. Хасанову за проведение рентгеноструктурной аттестации образцов.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Актуальные направления физики конденсированных сред: Фуллерены и атомные кластеры".

## Список литературы

- [1] J. Li, S. Komija, T. Tamura, C. Nagasaki. *Physica* **195**, 205 (1992).
- [2] Yu.A. Osipayn, V.S. Bobrov, Yu. Grushko, K.A. Dilanyan, O.V. Zharikov, M.A. Lebyodkin, V.Sh. Sheckhtman. *Appl. Phys.* **A56**, 413 (1993).
- [3] В.И. Орлов, В.И. Никитенко, Р.К. Николаев, И.Н. Кременская, Ю.А. Осипьян. Письма в ЖЭТФ **59**, 10, 667 (1994).
- [4] N.P. Kobelev, R.K. Nikolaev, Ya.M. Soifer, S.S. Khasanov. *Chem. Phys. Lett.* **276**, 263 (1997).
- [5] А.Г. Мелентьев. Кристаллография **40**, 4, 736 (1995).
- [6] Ю.С. Боярская, Д.З. Грабко, М.С. Кац. Физика процессов микроиндентирования. Штиинца, Кишинев (1986). С. 183.
- [7] С.В. Лубенец, В.Д. Нацик, Л.С. Фоменко, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, Н.А. Аксенова. ФНТ **23**, 3, 338 (1997).