

Структура и механические свойства фуллерита C₆₀

С.О. Рудченко*, А.Т. Пугачёв, В.Е. Пуха, В.В. Стариков

Національний технічний університет «ХПИ», ул. Фрунзе 21, 61002 Харьков, Украина

(Получено 19.06.2013; опубликована online 31.01.2014)

Конденсацией молекул C₆₀ на подложках KCl, LiF и Si были получены пленки фуллерита с текстурой (110). Методом наноиндентирования при непрерывном сканировании по глубине определены модуль упругости ($E = 14,1$ ГПа) и твердость ($H = 0,42$ ГПа) пленки фуллерита. Проведено сравнение полученных результатов с теоретическими оценками упругих модулей и данными предыдущих работ по измерениям упругих характеристик и твердости кристаллического C₆₀.

Ключевые слова: Фуллерен, Фуллерит, Микродифракция, Нанотвердость, Модуль упругости.

PACS numbers: 61.48. – c, 62.20. – x

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается возрастающий интерес исследователей к изучению физических свойств фуллеритов – молекулярных кристаллов, в решетках которых размещены большие полые углеродные молекулы фуллерена общей формулы C_{2n} ($10 \leq n \leq 120$).

Межмолекулярное взаимодействие наиболее изученных фуллеритов, состоящих из молекул C₆₀, характеризуется слабыми ван-дер-ваальсовыми связями с небольшой “примесью” ковалентности. При $T \cong 260$ К наблюдается ориентационный фазовый переход из плотноупакованной г.ц.к. фазы Fm $\bar{3}$ m в простую кубическую (Pa $\bar{3}$) и при $T = 90$ К – переход в состояние ориентационного стекла.

При образовании кристаллов фуллерита внутренняя структура молекул C₆₀ фактически не изменяется и межмолекулярные расстояния оказываются примерно на порядок больше межатомных. Как и в обычных молекулярных кристаллах, энергия связи молекул в фуллерите много ниже внутримолекулярной, вследствие чего частоты трансляционных и либрационных колебаний его решетки существенно ниже частот колебаний атомов углерода в молекуле C₆₀.

Вместе с тем, фуллериты уникальны в том отношении, что допускают легирование атомами любых размеров (от водорода до урана), вследствие чего они рассматриваются как перспективные материалы для нового поколения приборов и устройств микро- и нанoeлектроники, сверхпроводящей электроники, молекулярных ловушек для атомов, в том числе радиоактивных, легких перезаряжаемых батарей высокой емкости и др.

К фундаментальным свойствам кристаллических твердых тел традиционно относят их упругие, пластические и прочностные свойства. Упругие свойства зависят от квантово-механического состояния материальных частиц, образующих кристалл – атомов, ионов или молекул, т.е. от характера химической связи.

Первые экспериментальные измерения упругих постоянных фуллерита были выполнены на основе измерений скоростей ультразвука (частота 5 МГц) в монокристаллических образцах различных кристал-

лографических ориентаций [1]. Однако такие измерения возможны только после получения монокристаллического C₆₀ достаточно большого размера и высокого качества. Также были определены упругие постоянные монокристаллического C₆₀ по рентгенодифрактометрическим данным, выполнен теоретический расчет упругих постоянных монокристаллического C₆₀ на основе реалистических силовых моделей, и измерены твердость и модуль упругости монокристаллического C₆₀ в направлении (111) ГЦК решетки методом наноиндентирования [2, 3, 4]. Понятно, что измерения на монокристаллах дают более полную информацию, однако очень малые размеры и не правильная геометрическая форма монокристаллов не позволяет выполнять измерения с высокой точностью. В настоящее время имеются работы по измерению упругих свойств поликристаллических, а точнее, компактированных образцов фуллерита [5], и измерения на поликристаллических пленках методом поверхностных акустических волн [6].

Приведенные в перечисленных работах экспериментальные и расчетные значения модуля упругости иногда существенно отличаются. Ситуация еще более неоднозначна когда объект является не монокристаллом а поликристаллом. Целью данной работы является экспериментальное определение модуля упругости и твердости поликристаллического фуллерита применяя технологию наноиндентирования.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения пленок C₆₀ использовался порошок фуллерена C₆₀ с чистотой 99,5 % (NeoTechProduct, Санкт-Петербург, Россия). Перед использованием порошок фуллерена очищался с помощью вакуумной дистилляции.

Пленки фуллерита C₆₀ толщиной 4,3 мкм были получены методом термического вакуумного осаждения (давление в вакуумной камере составляло $P = 5 \times 10^{-6}$ Торр, скорость осаждения 1 Å/с) на монокристаллы KCl, LiF и Si при температуре подложки 50 °С.

Микроскопические исследования структуры полученных пленок C₆₀ были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К с раз-

* sveta_rud87@mail.ru

решением 0,2 нм. Подготовка образцов для ПЭМ проводилась путем растворения щелочно-галлоидных кристаллов после осаждения пленки, затем пленки были промыты в деионизированной воде и помещены на медную сетку.

Нанотвердость и модуль упругости пленок C_{60} измерялись наноиндентором МТС G200 с использованием алмазного наконечника Берковича ($R < 20$ нм). Использовалась методика непрерывного сканирования по глубине, что позволяло регистрировать модуль упругости и твердость в зависимости от глубины проникновения индентора. Величина E и H определялась при глубине проникновения индентора 10-15 % от толщины пленки. Результаты усреднялись после 5 измерений для данного образца.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Использование метода непрерывного измерения жесткости (CSM), позволяет регистрировать нанотвердость H и модуль упругости E как функцию глубины внедрения индентора. Механические испытания были выполнены для пленок фуллерита C_{60} толщиной 4,3 мкм нанесенных на пластины кремния, KCl и LiF при температуре подложки $T_s = 50^\circ$ C. В эксперименте были использованы различные подложки и толстые пленки для исключения влияния подложки на действительные значения нанотвердости и модуля упругости фуллерита.

Электронномикроскопические исследования пленок фуллерита на KCl и LiF подложках указывают, что пленки имеют гранецентрированную кубическую решетку с параметром 1,42 нм и размер зерна 1 мкм. Электронограммы содержали отражения типа (111), (220), (311), (420) и др., характерные для (211)-ориентировки в ГЦК решетке (рис. 1). Неравномерное распределение интенсивности по кольцу (220) указывает на то, что плоскости (220) большинства зерен ориентированы вдоль первичного пучка и в исследуемых пленках реализуется текстура (110).

Для индентирования применяли трехгранную алмазную пирамидку — индентор Берковича с углом заточки 65° и радиусом острия 10 нм. Нагружение происходило автоматически при комнатной температуре. Диаграммы нагружения и разгрузки представлены на рис. 2.

Максимальная нагрузка составляла 3,7-3,9 мН, глубина внедрения индентора при максимальной нагрузке 600 нм, а после снятия нагрузки — 550 нм. Следует обратить внимание на большую площадь между нагрузочной и разгрузочной кривой, которая пропорциональна необратимым энергетическим потерям в процессе индентирования. При снятии нагрузки остаточные пластические деформации в пленке существенны, а упругое восстановление мало (< 10 %).

На рис. 3 и 4 представлены графики изменения E и H в зависимости от глубины внедрения индентора. В таблице 1. приведены измеренные значения модуля упругости и нанотвердости пленки фуллерита на различных подложках.

Как видно из таблицы 1 при толщине пленки 4,3 мкм подложка существенно не влияет на величину E и H , и по результатам наноиндентирования

пленка фуллерита имеет твердость $H = 0,42$ ГПа и модуль упругости $E = 14,1$ ГПа. Значение модуля упругости хорошо совпадает с данными полученными при теоретическом расчете модуля упругости для направления (110) в ГЦК решетке монокристаллического фуллерита ($E_{110} = 14,7$ ГПа) [3], расчетами, выполненными на основе измерений скорости звука в монокристаллическом C_{60} ($E_{110} = 13,2 \pm 1$ ГПа) [1], и величиной модуля упругости поликристаллического C_{60} ($E = 12,6 \pm 0,45$ ГПа) рассчитанной из значений модулей C_{ij} для монокристалла [1, 3, 6]. В то же время

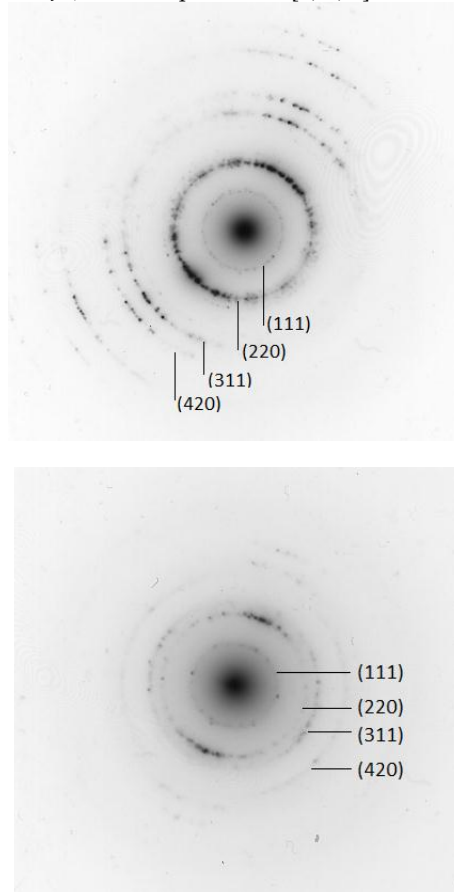


Рис. 1 – Картины микродифракции тонких пленок фуллерита C_{60} на подложке: а – KCl, б – LiF

Таблица 1 – Модуль упругости и твердость пленки фуллерита C_{60} на различных подложках

Подложка	E , ГПа	H , ГПа
Si	14.159 ± 0.642	0.411 ± 0.036
KCl	13.995 ± 0.359	0.419 ± 0.057
LiF	14.23 ± 0.755	0.421 ± 0.049

Таблица 2 – Результаты наноиндентирования фуллерита C_{60}

	E , ГПа	H , ГПа
Экспериментальные данные	14,1	0,42
C_{60} (110) (литературные данные)	14,7[3]; 13,2 [1]; 12,6 [1,6].	0,024
Полимеризованный C_{60} (литературные данные)	–	0,4-0,65

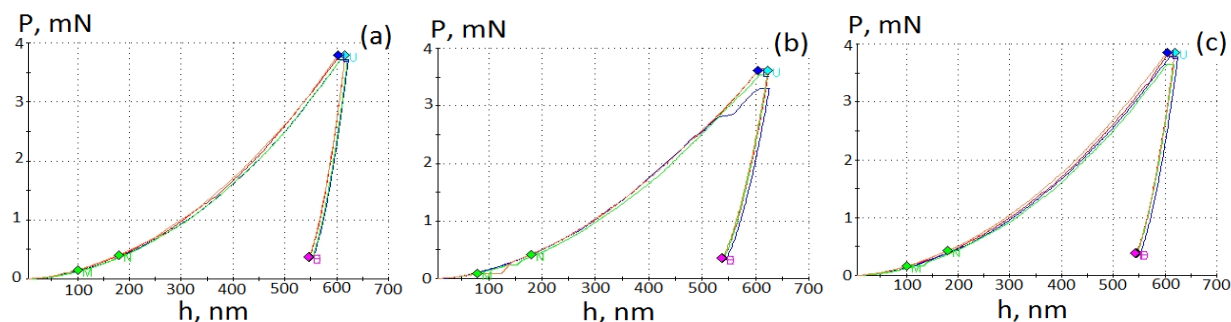


Рис. 2 – Кривые нагружения пленок фуллерита C₆₀ на различных подложках: а – подложка Si, б – подложка KCl, с – подложка LiF

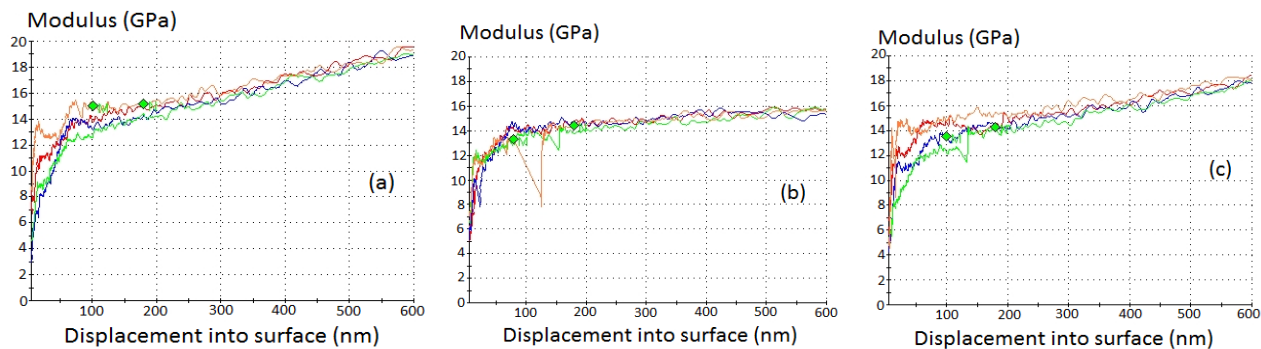


Рис. 3 – Модуль упругости пленок фуллерита C₆₀ на различных подложках: а – подложка Si, б – подложка KCl, с – подложка LiF

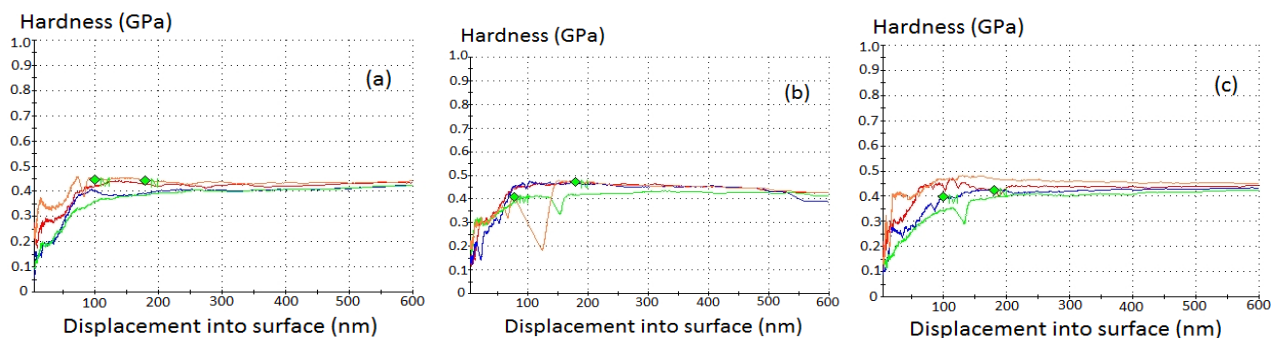


Рис. 4 – Нанотвердость пленок фуллерита C₆₀ на различных подложках: а – подложка Si, б – подложка KCl, с – подложка LiF

значение твердости значительно превосходит значения, приводимые в литературе [7], но хорошо согласуется с данными, полученными на полимеризованном фуллерите [8]. Эти данные представлены в таблице 2.

Известно, что при облучении пленок C₆₀ видимым или ультрафиолетовым излучением, а также при взаимодействии с кислородом в приповерхностных слоях фуллерена наблюдается полимеризация (фотополимеризация и формирование на поверхности фуллерита оксиполимерной пленки) [9, 10, 11]. Исследуемые нами пленки хранились без специальных мер по защите от влияния кислорода и освещения, поэтому мы предполагаем, что полимеризационные процессы имели место и на наших образцах.

4. ВЫВОДЫ

В работе были получены поликристаллические пленки фуллерита C₆₀ для которых реализуется текстура (110). Применяя технологию наноиндентирования для полученных объектов, были измерены модуль упругости ($E = 14,1$ ГПа) и твердость ($H = 0,42$ ГПа). Результаты наших измерений согласуются с результатами большинства ранее проведенных оценок упругих свойств твердого C₆₀. В тоже время значение твердости значительно превосходит значения, приводимые в литературе (0,024 ГПа), но хорошо согласуется с данными, полученными на полимеризованном фуллерите ($H = 0,4-0,65$ ГПа).

The Structure and Mechanical Properties of C₆₀ Fullerite

S.O. Rudchenko, A.T. Pugachov V.E. Pukha, V.V. Starikov

National Technical University "KPI", 21, Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine

The fullerite films with texture (110) were prepared by the condensation of C₆₀ molecules on KCl, LiF, and Si substrates. The hardness ($H = 0,42$ GPa) and Young's modulus ($E = 14,1$ GPa) of the fullerite films were determined by nanoindentation method at continuous scanning in depth. The results were compared with theoretical estimates of elastic modules and previous works on measurements of elastic characteristics and hardness of crystalline C₆₀.

Keywords: Fullerene, Fullerite, Microdiffraction, Nanohardness, Elastic modules.

Структура та механічні властивості фуллериту C₆₀

С.О. Рудченко, А.Т. Пугачов, В.Е. Пуха, В.В. Старіков

Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе 21, 61002 Харків, Україна

Конденсацією молекул C₆₀ на підкладках KCl, LiF та Si були отримані плівки фуллериту з текстурою (110). Методом наноіндентування при безперервному скануванні по глибині визначені модуль пружності ($E = 14,1$ ГПа) і твердість ($H = 0,42$ ГПа) плівки фуллериту. Проведено порівняння отриманих результатів з теоретичними оцінками пружних модулів та даними попередніх робіт з вимірювань пружних характеристик та твердості кристалічного C₆₀.

Ключові слова: Фуллерен, Фуллерит, Мікродифракція, Нанотвердість, Модуль пружності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Н.П. Кобелев, Р.К. Николаев, *ФТТ* **40** № 1, 173 (1998) (N.P. Kobelev, R.K. Nikolaev, Ya.M. Soifer, S.S. Khasanov, *Phys. Solid State* **40**, 154 (1998)).
2. L. Shebanovs, L. Maniks, J. Kalnacs, *J. Cryst. Growth* **234**, 202 (2002).
3. В.П. Михальченко, В.В. Моцкин, *Термоелектричество* №3, 32 (2004).
4. V.E. Pukha, A.N. Drozdov, A.T. Pugachev, S.N. Dub, *Funct. Mater.* **14** No 2, 209 (2007).
5. Н.П. Кобелев, А.П. Моравский, *ФТТ* **36** № 1, 216 (1994).
6. H. Coufal, K. Meyer, *Appl. Phys. A* **59**, 83 (1994).
7. A. Richter, R. Ries, R. Smith, *Diam. Relat. Mater.* **9**, 170 (2000).
8. I. Manika, J. Maniks, J. Kalnacs, *Carbon* **36**, 641 (1998).
9. V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, *Carbon* **42**, 2091 (2004).
10. T.L. Makarova, K.H. Han, P. Esquinazi, *Carbon* **41**, 1575 (2003).
11. A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, *Science* **259**, 955 (1993).