

Анизотропия упругих свойств и микротвердости разупорядоченного сверхтвердого углерода, полученного из фуллерита C_{60} при высоких давлениях

А. Г. Глазов, В. В. Мухамадьяров, В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, С. В. Попова

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 г.Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 17 апреля 2001 г.

Обнаружена анизотропия скоростей распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн и микротвердости для разупорядоченных графитоподобных образцов, полученных из фуллерита C_{60} при нагревании до различных температур от 1000 до 1300 °С под давлением $P = 7.5$ ГПа. Анизотропия упругих свойств и микротвердости связывается с дополнительной компонентой давления, существующей в экспериментальных квазигидростатических условиях. Определены упругие характеристики полученных образцов с учетом одноосной ориентационной анизотропии. Предложено модельное описание, связывающее наблюдаемые свойства сверхтвердого sp^2 углерода с возможными особенностями их структуры и механизма формирования.

PACS: 62.20.-x

1. Фуллерит C_{60} является чрезвычайно интересным объектом для исследований, так как углеродные фазы, полученные из него, сочетают малую плотность и высокие механические и упругие характеристики [1–16]. Под действием температуры и давления фуллерит C_{60} в зависимости от условий эксперимента может переходить в молекулярно полимеризованные, разупорядоченные и нанокристаллические состояния [1–19]. Варьируя условия синтеза, фактически удается управлять такими важными для углеродных материалов структурными характеристиками, как плотность, доля атомов в sp^2 - и sp^3 -состояниях, эффективная размерность связывания ковалентных структур (одномерная – 1D, двумерная – 2D или трехмерная – 3D), степень полимеризации в структурах на основе молекул C_{60} , а также степень однородности в нанокompозитных фазах [7–11, 16–18]. В данной работе будет показано, что ориентационная анизотропия упругих свойств может быть также управляемым экспериментально параметром для создаваемых из C_{60} материалов.

Инструментом для управления анизотропией должно, очевидно, являться наличие одноосной компоненты давления. Анизотропия давления естественным образом возникает в квазигидростатических условиях в камерах типа “тороид” с одной осью нагружения. Для 3D полимеров фуллерита C_{60} , полученных в подобных камерах, наблюдалось наличие структурной анизотропии [20]. Одним из прямых методов обнаружения анизотропии является ультразвуковая методика. Исследование

анизотропии упругих свойств актуально и с другой точки зрения. До сих пор при исследовании упругих свойств материалов, полученных из C_{60} , для расчета модулей объемной упругости B и сдвига G использовалось приближение изотропной среды [12–16]. При этом сообщалось об аномально высоких для ковалентных структур значениях коэффициента Пуассона [12–15] и нефизически больших величинах объемного модуля [12–14], однако возможная ориентационная анизотропия и неоднородность (см. пример в [15]) материала не учитывались.

В настоящей работе была исследована ориентационная анизотропия упругих свойств и микротвердости в сверхтвердых образцах с разупорядоченной графитоподобной (то есть преимущественно sp^2) структурой, которые могут быть синтезированы при относительно невысоких давлениях до 9 ГПа и температурах ~ 1000 °С. Интерес именно к этим фазам обусловлен двумя причинами. Во-первых, эти фазы имеют, по-видимому, как и графит, двумерную ковалентную структуру ближнего порядка, то есть существенную анизотропию в упаковке атомов на атомном масштабе. Во-вторых, при плотности, как правило, ниже плотности графита ($1.8–2.2$ г/см³) разупорядоченные sp^2 фазы имеют твердость, сравнимую или превосходящую твердость корунда Al_2O_3 (20–40 ГПа) [4, 10, 16].

Экспериментально действительно была обнаружена значительная анизотропия упругих свойств, причем неожиданно оказалось, что скорости распространения продольных и поперечных ультразвуковых

Таблица 1

Экспериментальные значения плотности, продольных (l) и поперечных (t) ультразвуковых волн (нижний индекс соответствует оси распространения, верхний – направлению поляризации) и микротвердости (индекс указывает ось индентирования) для образцов, синтезированных из C_{60} при различных температурах синтеза T_{syn} под давлением 7.5 ГПа

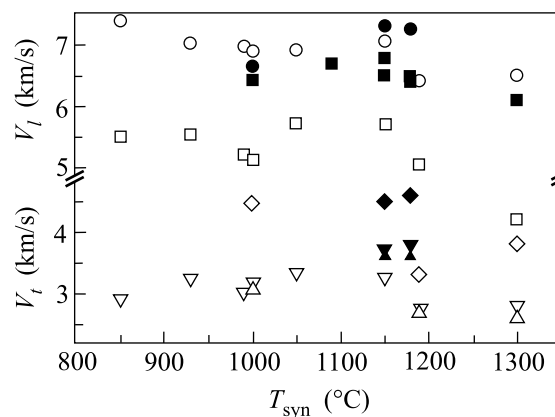
#	T_{syn} (°C)	ρ (г/см ³)	V_{lz} (км/с)	V_{lx} (км/с)	V_{tz} (км/с)	V_{tz}^z (км/с)	V_{tx}^y (км/с)	H_z (ГПа)	H_x (ГПа)
1	1000	2.2	5.14	6.9	3.2	3.05	4.48	–	–
2	1000	2.21	6.44	6.55				27	32
3	1150	2.3	6.78	7.3	3.7	3.6	4.5	–	–
4	1180	2.4	6.5	7.25	3.8	3.6	4.6	21	27
5	1190	2.05	5.05	6.42	2.75	2.7	3.3		
6	1300	1.99	4.2	6.5	2.8	2.6	3.8	–	–
$\pm\Delta$	100	0.1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	3	3

вых волн вдоль оси, соответствующей оси нагружения при синтезе образца, систематически меньше, чем соответствующие скорости в перпендикулярном направлении. Модельное описание наблюдаемого явления дает важную информацию о механизме формирования из C_{60} углеродной фазы с sp^2 структурой.

2. Разупорядоченные образцы были синтезированы из порошка фуллерита с содержанием C_{60} не менее 99.9% при давлении $P = 7.5$ ГПа и температуре от 1000 до 1300 °C. Для создания высокого давления использовалась камера типа “тороид”. Температура измерялась хромель-алюмеливыми термопарами. Для исследования возможного влияния вещества, окружающего фуллерит, на анизотропию условий синтеза использовались два типа контейнеров: из графита, который служил одновременно нагревателем, и NaCl с внешним нагревателем из Ta. Из полученных цилиндрических образцов вытачивались параллелепипеды с типичными размерами $1.5 \times 1.5 \times 1.2$ мм. Фазовый состав полученных образцов контролировался методом рентгеновской дифракции ($CuK\alpha$). Плотность образцов измерялась пикнометрическим методом. Ультразвуковые измерения проводились непосредственным измерением времени прохождения продольных и поперечных ультразвуковых волн через образец на частоте 10 МГц. Измерение микротвердости проводилось методом индентирования по Виккерсу твердомером ПМТ-3 при нагрузке 2Н.

3. Результаты экспериментальных измерений представлены на рисунке и в табл.1. Полученные значения плотности $\rho = 1.9\text{--}2.4$ г/см³ и микротвердости $H_V = 21\text{--}32$ ГПа находятся в хорошем соответствии с данными для разупорядоченных фаз из работ [4, 10, 16]. Продольные и поперечные скорости ультразвуковых волн также согласуются

с величинами скоростей, измеренными ранее для подобных фаз [15, 16]. Кривые рентгеновской дифракции для синтезированных образцов (см. аналогичные кривые в работах [4, 16]) указывают на то, что рассматриваемые фазы сильно разупорядочены и имеют графитоподобную (sp^2) структуру. Оценка характерной длины когерентности рентгеновского рассеяния из ширины первого дифракционного пика (см. детали подобного расчета в [8]), которая соответствует фактически среднему размеру графитоподобных кластеров или нанокристаллитов, дает размер порядка 16–20 Å.



Зависимость продольных и поперечных скоростей ультразвука с различными направлениями распространения и поляризации от температуры синтеза для образцов, полученных в контейнерах из графита (светлые символы) и NaCl (черные символы): (○, ●), V_{lz} (□, ■), V_{lx} (▽, ▼), V_{tz}^z (△, ▲) и V_{tx}^y (◇, ◆)

Принципиально новым результатом является обнаруженная сильная анизотропия поперечных и осо-

Таблица 2

Рассчитанные из уравнений (1) компоненты тензора упругих констант, оценка для c_{13} (см. текст), объемный модуль и коэффициенты Пуассона в разных направлениях для образцов из табл.1 (нумерация сохранена)

#	c_{11} (ГПа)	c_{33} (ГПа)	c_{44} (ГПа)	c_{12} (ГПа)	c_{13} (ГПа)	B (ГПа)	σ_z	σ_x^y	σ_x^z
1	104.7	58.1	22.5	16.4	9.1	37.4	0.08	0.15	0.13
2	94.8	91.7	–	–	–	–	–	–	–
3	122.6	105.7	31.5	29.4	25.4	56.8	0.17	0.20	0.19
4	126.2	101.4	34.7	24.6	19.8	53.5	0.13	0.17	0.16
5	84.5	52.3	15.5	39.8	24.7	44.4	0.20	0.38	0.29
6	84.1	35.1	15.6	26.6	11.1	33.4	0.10	0.28	0.23

бенно продольных скоростей ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль и перпендикулярно оси z , соответствующей оси нагружения при синтезе образцов. Величина анизотропии для скоростей составляет 20–30%. Для микротвердости также наблюдаются разные значения при индентировании параллельно и перпендикулярно оси z (H_z) и (H_x), причем величина анизотропии ~ 15 –20%.

С точки зрения условий синтеза, материал получаемых образцов должен представлять собой вещество с анизотропией по одному выделенному направлению z , тогда как все направления в плоскости xu должны быть эквивалентны. Тензор упругих констант такого вещества аналогичен тензору кристалла с гексагональной симметрией [21], который характеризуется пятью независимыми постоянными – c_{11} , c_{12} , c_{33} , c_{13} и c_{44} (для остальных ненулевых упругих констант справедливы тождества: $c_{22} = c_{11}$, $c_{23} = c_{13}$, $c_{55} = c_{44}$ и $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$). В эксперименте измерялись пять скоростей ультразвука (табл.1): две продольные вдоль осей x и z (V_{ix} и V_{iz}), а также три поперечные вдоль оси z и вдоль оси x с двумя направлениями поляризации y и z (V_{tz} , V_{tx}^y и V_{tx}^z). Для указанных скоростей хорошо известна их связь с компонентами тензора упругих констант [22]:

$$\rho V_{ix}^2 = c_{11}, \quad \rho V_{iz}^2 = c_{33}, \quad (1a)$$

$$\rho V_{tx}^y2 = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}), \quad (1b)$$

$$\rho V_{tx}^z2 = \rho V_{tz}^2 = c_{44}. \quad (1c)$$

Уравнение (1c) дает естественный способ проверки правильности нашего описания упругих свойств через тензор среды с одной осью анизотропии. Из рисунка действительно хорошо видно, что значения скоростей V_{tz} и V_{tx}^z совпадают в пределах точности эксперимента, причем разброс значений этих скоростей от образца к образцу гораздо больше. Результаты

расчета компонент тензора упругих констант представлены в табл.2. Неопределенной остается только величина c_{13} , для определения которой было необходимо измерение скоростей, распространяющихся под углом к осям x и z , что было затруднительно в силу геометрических ограничений на размер синтезированных образцов. В изотропной среде $c_{13} = c_{12}$, а степень анизотропии вдоль z можно оценить через отношение c_{33}/c_{11} , то есть можно получить оценку $c_{13} \approx c_{12}(c_{33}/c_{11})$ (см. табл.2). Модуль объемной упругости B можно найти усреднением по Фохту–Ройсу–Хиллу [23, 24].

В рамках выбранного приближения оценим значения коэффициентов Пуассона, зависящих от ориентации измерения, через компоненты тензора, обратного к тензору упругих констант (нижний индекс соответствует оси нагружения, а верхний – оси, вдоль которой измеряется изменение поперечного размера):

$$\sigma_z = c_{13}/(c_{11} + c_{12}), \quad (2a)$$

$$\sigma_x^y = \frac{c_{12}c_{33} - c_{13}^2}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}, \quad (2b)$$

$$\sigma_x^z = \frac{(c_{11} - c_{12})c_{13}}{c_{11}c_{33} - c_{13}^2}. \quad (2c)$$

Рассчитанные значения коэффициентов Пуассона представлены в табл.2.

4. Наличие анизотропии естественно связывать с одноосной анизотропией давления в квазигидростатических условиях эксперимента. В случае использования при синтезе контейнеров из NaCl, которые дают более высокую степень гидростатики (графит – мягкий материал только при низких давлениях), различие упругих свойств в разных направлениях значительно меньше (см. рисунок). Неожиданным оказалось то, что значения скоростей ультразвука, распространяющихся вдоль оси x , больше соответствующих скоростей вдоль оси z . Дополнительная положительная компонента давления направлена вдоль z , и

это определяет, например, более высокую степень полимеризации вдоль z в 3D полимерах [20]. Из данных по бриллюэновскому рассеянию известно также, что в аморфных (преимущественно sp^3) образцах, синтезированных из C_{60} под давлением около 13 ГПа, скорость акустических волн выше при распространении вдоль оси z [25].

Данные рентгеновской дифракции позволяют предположить, что рассматриваемые sp^2 фазы имеют нанокластерную структуру, причем кластеры могут представлять собой графитоподобные кристаллиты с параллельной упаковкой атомов или же аморфный конгломерат частично упорядоченных нанобластей, как, например, в пленках CN_x [26]. При этом ориентация кластеров должна иметь широкий разброс, что не исключает возможных дальних корреляций в ориентации кластеров, наблюдавшихся ранее с помощью электронной дифракции и имеющих отношение к структуре исходного фуллерита [27]. Как известно, скорости распространения ультразвуковых волн вдоль графитовых плоскостей выше, чем скорости распространения перпендикулярно им (для поперечных волн и поляризация должна быть вдоль плоскостей в случае быстрых волн). Наблюдаемую анизотропию упругих свойств естественно связать с анизотропией пространственной ориентации структурообразующих кластеров, а именно, с преимущественным расположением графитоподобных плоскостей перпендикулярно оси z . Отклонение от сферически симметричного распределения ориентаций графитоподобных кластеров приводит к формированию своего рода текстуры в разупорядоченных образцах.

Рассмотрим возможный механизм формирования анизотропной системы кластеров под давлением при разрушении структуры фуллерита. Известно, что графит гораздо более сжимаем вдоль направления (001), то есть при наличии дополнительной положительной компоненты давления вдоль оси камеры z предпочтительнее оказывается ориентация графитовых кластеров, для которых направление (001) $\parallel z$, так как в этом случае плотность системы кластеров выше, а вклад PV в термодинамический потенциал Гиббса меньше. Несмотря на то, что при рассматриваемых условиях ($P = 7.5$ ГПа и $T \sim 1000$ °C) система далека от термодинамического равновесия (в этом случае стабильной фазой является алмаз), тем не менее, энергетические соотношения могут быть существенны при сравнении различных сценариев формирования графитоподобных кластеров из структуры на основе молекул C_{60} , так как подобный процесс должен идти диффузионным путем.

Заметим, что скорости ультразвука слабо зависят от температуры синтеза образцов (рисунок). Однако разброс экспериментальных значений заведомо больше погрешности измерений и связан, по-видимому, с вариацией текстуры. В интервале 1200–1300 °C происходит некоторое падение ультразвуковых скоростей, связываемое нами с процессами рекристаллизации в конгломерате нанокластеров.

Обнаруженная анизотропия упругих свойств существенна при анализе экспериментальных данных. Действительно, при вычислении упругих модулей в рамках модели изотропной среды при измерении вдоль одной оси могут возникать значительные ошибки. Например, для образца # 6 (табл.1) приближение изотропной среды, примененное по отдельности к данным для разных направлений, привело бы к значениям модуля объемного сжатия $B \approx 15$ ГПа (ось z) или 55 ГПа (ось x), отличающимся более чем в 3 раза. Отмеченные ранее аномально высокие для ковалентных структур значения коэффициентов Пуассона [12–15], по-видимому, связаны с применением подобного некорректного подхода. В нашем случае применение приближения изотропной среды отдельно для измерений вдоль одной оси для образцов # 1, 2 и 3 дают значения $\sigma \sim 0.25–0.32$, что заметно выше, чем значения коэффициентов Пуассона, полученных с учетом анизотропии и, по-видимому, более адекватных для ковалентных углеродных структур.

5. Таким образом, при анализе упругих свойств фаз, синтезированных из C_{60} под давлением в квазигидростатических условиях, необходимо строго учитывать анизотропию, например, применяя уравнения (1) и (2). Значительный интерес представляет исследование анизотропии полимеризованных фаз, что может дать информацию о механизмах их формирования. Возможность создания анизотропии (текстуры) в сверхтвердых образцах может иметь практический интерес, например, для увеличения твердости в определенных направлениях.

Авторы выражают благодарность А. П. Кочкину и Е. В. Татьянину за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 99-02-17408, # 00-15-99308 и # 01-02-16557).

1. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, Ю. В. Антонов и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 328 (1995).
2. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова, Письма в ЖЭТФ **64**, 755 (1996).
3. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, УФН **166**, 893 (1996).
4. М. Е. Kozlov, М. Hirabayashi, К. Nozaki et al., Appl. Phys. Lett. **66**, 1199 (1995).

5. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., *Phys. Lett.* **A205**, 208 (1995).
6. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., *Phys. Lett.* **A220**, 149 (1996).
7. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova et al., *Phys. Rev.* **B56**, 11465 (1997).
8. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, S. V. Popova et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 219 (1998).
9. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. Г. Ляпин и др., *УФН* **167**, 1019 (1997).
10. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 401 (1999).
11. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, Р. Н. Волошин и др., *Письма в ЖЭТФ* **69**, 822 (1999).
12. В. Д. Бланк, В. М. Левин, В. М. Прохоров и др., *ЖЭТФ* **114**, 1365 (1998).
13. V. M. Levin, V. D. Blank, V. M. Prokhorov et al., *J. of Phys. and Chem. of Sol.* **61**, 1017 (2000).
14. V. D. Blank, V. M. Prokhorov, S. G. Buga et al., *Physica* **B265**, 220 (1999).
15. S. Berezina, V. Blank, V. Levin, and V. Prokhorov, *Ultrasonics* **38**, 327 (2000).
16. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, E. L. Gromnitskaya et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 712 (2000).
17. L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Núñez-Regueiro et al., *Phys. Rev.* **B54**, R12633 (1996).
18. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina et al., *Phys. Rev.* **B58**, 14786 (1998).
19. H. Hirai, K. Kondo, N. Yoshizawa, and M. Shiraishi, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1797 (1994).
20. L. Marques, M. Mezouar, J. L. Hodeau et al., *Science* **283**, 1720 (1999).
21. G. Grimvall, *Thermodynamical Properties of Materials*, Amsterdam: Elsevier, 1999, p. 329.
22. Р. Труэлл, Ч. Эльбаум, Б. Чик, *Ультразвуковые методы в физике твердого тела*, М.: Мир, 1972.
23. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*, Киев: Наукова думка, 1982.
24. M. W. Guinan and D. J. Steinberg, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 1501 (1974).
25. M. N. Manghnani, S. Tkachev, P. V. Zinin et al., submitted to *Phys. Rev. Lett.* (2001).
26. M. Sjöström, S. Stafström, M. Boman et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1336 (1995).
27. V. D. Blank, Ye. V. Tatyana, and B. A. Kulnitskiy, *Phys. Lett.* **A225**, 121 (1997).