

УПРУГИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАТВЕРДЫХ ФУЛЛЕРИТОВ

В. Д. Бланк*^{a,b}, В. М. Левин^c, В. М. Прохоров^a,
С. Г. Буга^a, Г. А. Дубицкий^a, Н. Р. Серебряная^b

^a Научно-технический центр «Сверхтвердые материалы»
Министерства науки и технологий РФ
142092, Троицк, Московская обл., Россия

^b Институт спектроскопии Российской академии наук
142092, Троицк, Московская обл., Россия

^c Центр акустической микроскопии, Институт биохимической физики
Российской академии наук
117334, Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 марта 1998 г.

Методами акустической микроскопии исследованы упругие свойства образцов фуллерита C_{60} , синтезированных при давлении $P = 13.0$ ГПа и высоких температурах. Измерены скорости продольных ($c_L = 17 \div 26$ км/с) и поперечных ($c_T = 7.2 \div 9.6$ км/с) упругих волн в образцах. Установлено, что ультратвердые фуллериты представляют собой материалы с рекордно высокими значениями продольной скорости звука по сравнению с другими известными на сегодняшний день твердыми телами. Объемный модуль упругости ультратвердых образцов превышает по величине модуль алмаза и достигает величины более 1 ТПа. Высокие значения объемного модуля, достаточно большие сдвиговые модули и значительная величина коэффициента Пуассона указывают на принципиальное отличие структуры ультратвердых фуллеритов от структуры алмаза.

За последние годы установлено существование большого числа неизвестных ранее фаз, образуемых молекулами фуллерена C_{60} под действием высоких давлений и температур, вплоть до сверхтвердых и ультратвердых фуллеритов, получаемых из исходного ГЦК фуллерита при высоких давлениях: $P \geq 18$ ГПа при комнатной температуре [1–3] и $P \geq 8$ ГПа при повышенных температурах, $T \geq 700$ К [4–12]. Получаемые таким образом фазы остаются метастабильными при нормальных условиях, образуя новые аллотропные формы углерода. Нами впервые было установлено, что трехмерно-полимеризованные фуллериты представляют собой новый класс сверхтвердых материалов [6]. Реальная структура этих материалов отличается большим разнообразием в зависимости от условий синтеза — от кристаллических фаз различной симметрии до упорядоченных, рентгеноаморфных модификаций. На рис. 1 представлена $P - T$ -диаграмма синтеза сверх- и ультратвердых структур из исходного ГЦК C_{60} , уточненная на основании последних данных о состоянии углеродных фаз [8–10]. Как принципиально новые углеродные материалы ультратвердые фуллериты рассматриваются в [11, 12].

Аномально высокая твердость фуллеритов ($50 \div 300$ ГПа, [4–9, 13, 14]) вызывает большой интерес к исследованию их упругих характеристик. Упругие свойства исходного кристаллического C_{60} исследованы достаточно хорошо, включая измерение полной матрицы упругих модулей ультразвуковым методом [15]. Как и все молекулярные

*E-mail: buga@ntcstm.msk.ru

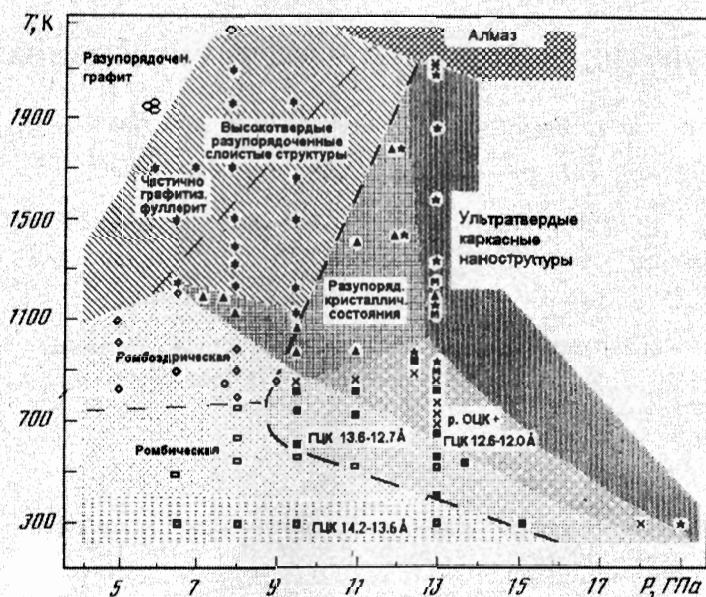


Рис. 1. P – T -диаграмма синтеза метастабильных фаз углерода из фуллерита C_{60} . Жирная штриховая линия разделяет твердые и «мягкие» состояния (при $T < 1000$ К) и полуметаллические и полупроводниковые состояния (при $T > 1000$ К)

кристаллы, кристаллический C_{60} характеризуется невысокими значениями скоростей звука: $c_L = 3.0 \div 3.4$ км/с для продольных волн и $c_T = 1.6 \div 2.0$ км/с для поперечных волн. В данной работе впервые измерены скорости продольных и поперечных акустических волн и определены упругие модули образцов сверх- и ультратвердых фуллеритов. Измерения показывают, что эти материалы характеризуются уникально высокими значениями скорости продольных упругих волн и широким диапазоном этих значений в пределах от 11 км/с до 26 км/с в зависимости от их структуры, определяемой условиями синтеза. Измеренное для одной из фуллеритовых фаз значение $c_L = 26.0$ км/с является рекордным — оно почти на 20% больше скорости продольных волн в графите вдоль атомных слоев ($c_L = 21.6$ км/с — значения, бывшего до последнего времени максимальным среди известных веществ [16]) и на 40% больше соответствующей скорости в алмазе ($c_{L \max} = 18.6$ км/с [17]). Скорости поперечных волн в твердых фуллеритовых фазах также высоки: значения c_T лежат в пределах от 7 км/с до 9.7 км/с. Тем не менее они оказываются меньшими по сравнению со значениями c_T в алмазе ($c_T = 11.6 \div 12.8$ км/с [17]), которые по-прежнему остаются рекордными среди известных в настоящее время веществ. Данные о скоростях звука и плотностях позволили определить полный набор упругих характеристик ультратвердых фуллеритов — объемный K и сдвиговый G модули, модуль Юнга E , коэффициент Пуассона σ ; выявить характерные особенности их упругих свойств и сделать попытку связать наблюдаемые особенности со структурой материалов.

Постановка задачи и описание метода

Для твердых фуллеритовых фаз применение стандартных методов измерения скорости звука затруднено ввиду малых размеров образцов и их существенной гетерогенности. Поэтому мы использовали модификацию эхо-импульсного метода с применением фокусирующей системы акустического микроскопа. Образец помещался в область фокальной перетяжки фокусированного ультразвукового пучка, создаваемого в иммерсионной жидкости акустической линзой (рис. 2). Мы использовали режим ультракоротких зондирующих импульсов, что давало возможность регистрировать отдельные сигналы, обусловленные отражением импульса от стенок образца [18, 19]. Измерение временных интервалов между эхо-импульсами позволило по известной толщине образца d рассчитать скорости звуковых волн в нем. Методика требует применения длиннофокусных систем с малыми апертурами $2\theta_m$. В этом случае зондирующий пучок можно рассматривать как узкий столбик излучения с почти плоским волновым фронтом. Эхо-сигналы из образца формируются параксиальными лучами, распространяющимися в образце под малыми углами к оси пучка. Длина пути, проходимого такими лучами между двумя последовательными актами их взаимодействия с границами образца, с достаточной точностью равна толщине образца d . Несмотря на малые угловые апертуры, фокусированные пучки возбуждают в твердотельных образцах с высокими значениями звуковых скоростей не только продольные, но и поперечные волны, благодаря преобразованию (конверсии) мод при наклонном падении волны на границу раздела. В результате выходной сигнал акустической фокусирующей системы включает сигналы, соответствующие отражению как продольных, так и поперечных волн [19].

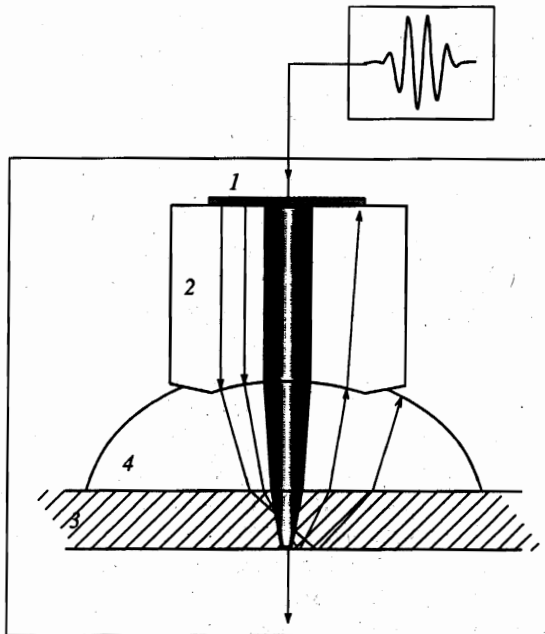


Рис. 2. Схема акустического микроскопа: 1 — преобразователь; 2 — звуковод со сферической преломляющей поверхностью; 3 — образец; 4 — иммерсионная жидкость

Проведение измерений базируется на уверенной идентификации эхо-сигналов, при этом важны не только расстояния между сигналами, но и полярность сигналов. На осциллограммах всегда присутствует базовый сигнал B , обусловленный отражением падающего пучка от передней границы образца. Когда фокус линзы смещен в глубину образца, на эхограмме появляется L -импульс, обусловленный однократным пролетом импульса продольных волн через образец и обратно после отражения от задней стенки. В наших измерениях L -импульс должен иметь полярность, обратную по отношению к B -импульсу. Временной интервал τ_L между эхо-импульсами определяется скоростью продольных ультразвуковых волн c_L в образце и его толщиной. Измерение этого интервала дает возможность вычислить скорость продольного звука: $c_L = 2d/\tau_L$. При определенных положениях линзы наблюдается LT -сигнал, обусловленный последовательной конверсией мод на передней и задней границах образца: продольная волна в жидкости трансформируется на передней поверхности образца в поперечную моду T , доходит до задней поверхности образца, там в результате конверсии вновь образуется продольная волна, которая достигает передней грани образца и выходит через нее в жидкость. Имеется альтернативный путь формирования LT -сигнала: продольная волна входит в образец, на задней поверхности трансформируется в поперечную волну, которая достигает передней поверхности образца и здесь вновь трансформируется в продольную волну в жидкости. Задержка эхо-сигнала в обоих случаях одинакова, а сам LT -импульс также оказывается инверсным по отношению к основному B -импульсу. Именно LT -сигнал и используется для определения скорости поперечного звука из соотношения $c_T = d/(\tau_{LT} - 0.5\tau_L)$, где τ_{LT} — временной интервал между LT -импульсом и основным B -сигналом. В принципе возможно наблюдение более слабого T -сигнала, возникающего из-за двойной конверсии волн на передней границе образца: падающий сигнал входит в образец в виде T -волны, которая отражается на задней грани образца и трансформируется в продольную волну в жидкости на передней его границе. Время задержки T -сигнала по отношению к B -сигналу определяется удвоенным временем распространения импульса поперечных волн по образцу: $\tau_T = 2d/c_T$. T -сигнал, если он наблюдается, имеет тот же знак, что и основной B -сигнал.

Образцы

Образцы ультратвердых фуллеритов синтезированы при давлениях $P = 13$ ГПа и различных температурах в диапазоне от 1500 К до 1870 К. Методика синтеза сверхтвердых и ультратвердых фуллеритов описана в [6]. Калибровка камеры для синтеза по давлению проводилась по фазовому переходу в Рб ($P = 13$ ГПа). Синтез образца № 1 проводился при $P = 12.5$ ГПа и $T = 1000$ К. Размер синтезированных образцов достигал $\varnothing 3 \times 4$ мм³, вес — до 80 мг. Плотность образцов ρ измерялась методом погружения в жидкости различной плотности, полученные смешиванием дийодметана ($\rho = 3.32$ г/см³) с ацетоном. Структура образцов была исследована методами рентгеновской дифракции и КРС-спектроскопии [7, 8]. Образец № 1 имеет разупорядоченную структуру с остатками 3D-полимеризованных кристаллических фаз C_{60} . В структуре образцов № 2–4 никаких следов кристаллических фаз не наблюдалось. Картины рентгеновской дифракции и спектры КРС этих образцов отличаются от других известных сверхтвердых аморфных углеродных материалов.

Для проведения акустических измерений образцы клеивались в сквозные отверстия стальных плоскопараллельных шайб и шлифовались алмазными пастами таким образом, что рабочие поверхности образцов становились также плоскопараллель-

ными и толщина шлифованных образцов совпадала с толщиной стальной обоймы ($1 < d < 2$ мм). Использование алмазных паст позволяет проводить только шлифовку поверхности ультратвердых образцов, полировать их не удастся из-за большей чем у алмаза твердости. Все образцы после шлифовки имели на поверхности редкую сеть неглубоких (< 1 мкм) и нешироких (< 25 мкм) бороздок; их размеры малы по сравнению с размером ультразвукового пятна на поверхности образцов. Наличие таких дефектов мало влияло на выходной сигнал акустического микроскопа. Дефекты в объеме образцов могли рассеивать часть энергии ультразвукового пучка, но не могли приводить к эффекту «ложного дна образца».

Измерения

Измерения проводились на импульсном сканирующем акустическом микроскопе WFRAM (рабочая частота $f = 50$ МГц, полоса частот $\Delta f = 20$ МГц). Ультразвуковой пучок вводился в объем образца через иммерсионную жидкость (воду или ртуть) от малоапертурной акустической линзы ($\theta_m = 11^\circ$). Длительность зондирующих ультразвуковых импульсов составляла ≈ 30 нс. Диаметр пучка на облучаемой поверхности образца был ≈ 100 мкм. Наряду с записью осциллограмм эхо-сигналов акустический микроскоп использовался в режимах *B*- и *C*-сканирования. *B*-скан представляет собой развертку осциллограммы при сканировании акустической линзы вдоль одного направления (рис. 3 и 4). Уровень сигнала в точках сканирования передается разными степенями яркости. *B*-сканы отображают как топологические особенности образцов (геометрия передней и задней поверхности, наличие пустот, трещин и других дефектов), так и неоднородность распределения упругих свойств (скоростей звука) по образцу. Мы использовали *B*-сканы для контроля геометрии образца и однородности его упругих свойств. Обычные акустические изображения (*C*-сканы) использовались для визуализации поверхности образца и выбора на ней точек для измерений.

Результаты

Основные результаты измерений и расчетов упругих характеристик ультратвердых фуллеритов, а также стандартных погрешностей сведены в таблицу. Для сравнения представлены полученные нами в этих же экспериментах данные по синтетическому поликристаллическому алмазу «карбонадо» (образец № 5) и литературные данные по монокристаллическим алмазу, графиту и исходному фуллериту C_{60} .

Остановимся более подробно на результатах, полученных на конкретных образцах.

Образец № 1. Из-за малых размеров образец имел только одну шлифованную поверхность. Поэтому для измерения звуковых скоростей в нем использовался метод $V(z)$ -кривых, применяемый в акустической микроскопии для измерения скорости поверхностных акустических волн [20]. Скорость рэлеевской волны C_R измерялась при использовании воды в качестве иммерсии; для измерения скорости продольного звука (боковой волны) в качестве иммерсии использовалась ртуть. Были получены следующие значения скоростей: $c_L = 17.0 \pm 0.9$ км/с и $c_R = 8.6 \pm 0.5$ км/с. Следует подчеркнуть, что из-за малых размеров образца и дефектности его поверхности соответствующие $V(z)$ -кривые содержали лишь несколько затухающих осцилляций. Поэтому результаты, относящиеся к образцу № 1, носят оценочный характер.

Образец № 2. Выполнена серия измерений при фокусировании ультразвукового пучка на разных точках поверхности образца. Во всех точках были получены близ-

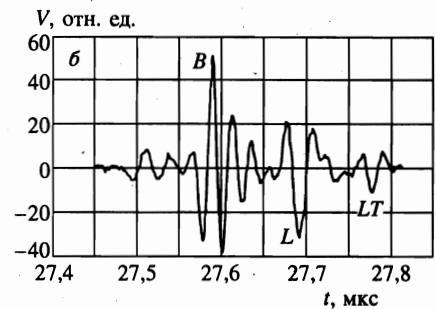
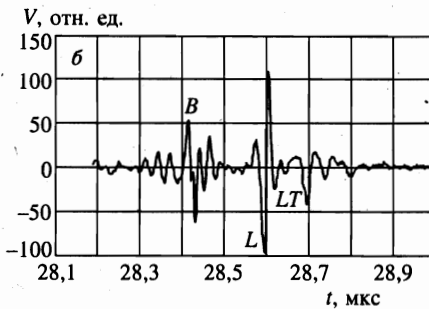
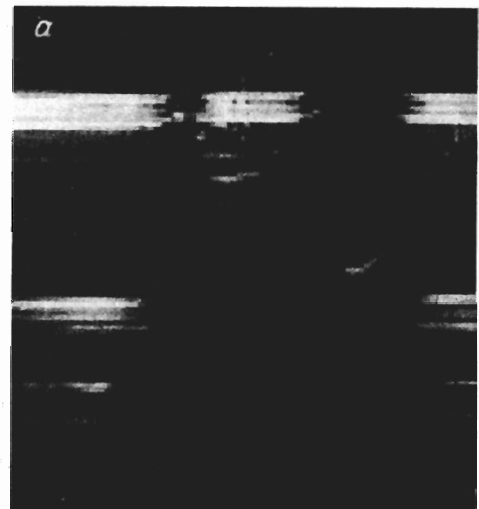
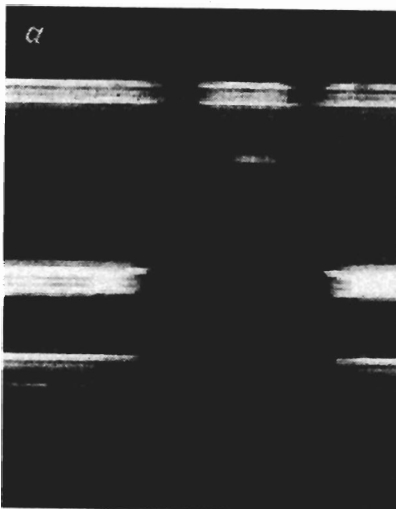


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. В-скан (а) и осциллограмма измерительного сигнала (б) акустического микроскопа для образца № 3. На В-скане: по краям эхо-сигналы от стальной шайбы-держателя (верхний сигнал — отражение от передней поверхности — В-сигнал; два нижних сигнала, обусловленные отражением импульса продольных волн от задней поверхности держателя, L-сигнал, и отражением с конверсией мод — LT-сигнал); в центральной части — эхо-сигналы от образца (только основной В-импульс и L-сигнал, обусловленный отражением продольных волн)

Рис. 4. В-скан (а) и осциллограмма измерительного сигнала (б) акустического микроскопа образца № 4

кие по величине значения τ_L и τ_{LT} : $\tau_L = (130 \pm 7)$ нс и $\tau_{LT} = (219 \pm 6)$ нс, что свидетельствует о достаточной однородности упругих свойств образца. При толщине образца $d = 1.11 \pm 0.01$ мм измеренные временные интервалы соответствуют значениям $c_L = 17.0 \pm 0.9$ км/с для скорости продольных и $c_T = 7.2 \pm 0.4$ км/с для скорости поперечных ультразвуковых волн.

Образец № 3. Образец достаточно однороден по своим упругим свойствам. Это де-

№	P , ГПа/Г, К	ρ , г/см ³	c_L , км/с	c_T , км/с	K , ГПа	G , ГПа	E , ГПа	σ
1	12.5/1000	3.10±0.05	17.0±0.9	9.4±0.5	540±60	270±30	700±170	0.28±0.04
2	13/1670	3.10	17.0±0.9	7.2±0.4	690±70	160±20	450±100	0.39±0.06
3	13/1770	3.30	18.4±1.0	8.7±0.7	790±70	250±40	680±180	0.36±0.04
4	13/1870	3.15	26±2	9.7±1.0	1700±250	300±60	850±300	0.42±0.08
5	Синт. алмаз «карбонадо»	3.74	16±0.5	9.6±0.3	490±30	340±20	850±120	0.22±0.04
	Алмаз [17]	3.51	17.5 ÷ 18.6	11.6 ÷ 12.8	417 ÷ 586	354 ÷ 535	884 ÷ 1144	0.1
	Графит [16]	2.27	4.0 ÷ 21.6	0.3 ÷ 14.0				
	Крист. C ₆₀ [15]	1.68	3.0 ÷ 3.4	1.6 ÷ 2.0	10.8*	4.85*	12.6*	0.31*

* — расчет для поликристалла [15].

монстрирует приводимый на рис. 3а В-скан: L -сигнал, отраженный от дна образца, представляет собой ровную линию, параллельную основному B -сигналу. Для определения величины c_L проведена серия измерений в разных точках, которые дают величину $\tau_L = (177 \pm 7)$ нс. С использованием акустического трансформера (стальной полусферы, уменьшающей рефракционные потери и потери на отражения, но не меняющей структуры входящего в образец ультразвукового пучка) была получена осциллограмма, на которой присутствуют три пика: B -, L - и LT (рис. 3б) с интервалами $\tau_L = (180 \pm 10)$ нс и $\tau_{LT} = (280 \pm 10)$ нс между ними. При толщине образца $d = 1.66 \pm 0.01$ мм скорости равны: $c_L = 18.4 \pm 1.0$ км/с и $c_T = 8.7 \pm 0.7$ км/с.

Образец №4. Показанный на рис. 4а В-скан свидетельствует о том, что образец делится, по крайней мере, на 2 части с различными значениями скорости продольных ультразвуковых волн — сигнал, образованный импульсом, отраженным от дна образца, находится на различном расстоянии от основного сигнала в левой и правой частях образца. Это обстоятельство может быть обусловлено только гетерогенностью упругих свойств образца, а не дефектами его формы или непараллельностью граней. Последнее проверялось визуально в оптическом микроскопе и с помощью акустического микроскопа при переворачивании образца. В соответствии с этим осциллограммы, измеренные в разных частях образца, дают различные значения скорости продольных волн. Часть осциллограмм дает значение $\tau_L = (130 \pm 10)$ нс, что соответствует $c_L = 22.3 \pm 1.7$ км/с. На рис. 4б приведена осциллограмма, снятая в другой, более жесткой, части образца. Из этой осциллограммы получаются следующие значения для временных интервалов: $\tau_L = (103 \pm 8)$ нс, $\tau_{LT} = (189 \pm 10)$ нс. При толщине образца $d = 1.335 \pm 0.005$ мм им соответствуют значения $c_L = 26 \pm 2$ км/с и $c_T = 9.7 \pm 1.0$ км/с. В образце наблюдались также включения третьей фазы, которой соответствует временной интервал $\tau_L = (190 \pm 10)$ нс и скорость продольной волны $c_L = 15.2 \pm 0.8$ км/с.

Полученные данные о скоростях звука и измеренные значения плотности (средней) позволили рассчитать для каждого образца полный набор упругих характеристик — объемный модуль K , модуль сдвига G , модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ .

Обсуждение результатов

Ультратвердые фуллериты обладают очень высокими значениями скорости продольного звука. До последнего времени наибольшие значения c_L наблюдались в алмазе: $17.5 \div 18.6$ км/с в зависимости от направления [17] и в кристаллическом графите для направления вдоль атомных плоскостей: $c_L = 21.6$ км/с по результатам прямых измерений упругих модулей ультразвуковым методом [16] и $c_L = 22.6$ км/с, согласно данным по низкотемпературной теплоемкости и тепловому расширению природного графита [21]. В случае исследуемых фуллеритов наблюдаются скорости продольных волн, близкие к значениям скорости в алмазе (образцы № 1–3) или существенно превышающие их: $c_L = 22.3$ км/с и 26.0 км/с (образец № 4). Последнее значение на 20% превышает значение c_L , измеренное в графите и являвшееся рекордным до настоящего времени. Обращает на себя внимание и большой диапазон вариаций c_L как при переходе от образца к образцу, так и в различных частях одного и того же образца. Образец № 4 оказался состоящим из областей с существенно различными величинами c_L — вариации достигают 40%.

Практически отсутствует корреляция между величиной плотности (средней по образцу) и наблюдаемыми значениями c_L . Этот факт для сред с локальной изотропией представляется достаточно интересным и, возможно, свидетельствует о частичном упорядочении и выраженной упругой анизотропии на атомарном уровне, подобно тому как это имеет место в квазикристаллическом графите (НОРГ) — параллельное выстраивание атомных плоскостей приводит к рекордному значению c_L в направлении этих плоскостей. Возможен также вариант неоднородного распределения локальной плотности по образцу.

Наблюдавшиеся значения скоростей поперечных волн оказываются в ультратвердых фуллеритах также очень высокими ($7.2 \div 9.6$ км/с), однако все же их значения на 25–40% ниже, чем у монокристаллического алмаза.

Упругие модули K и G ультратвердых фуллеритов, рассчитанные по измеренным значениям c_L , c_T и ρ , и их соотношение между собой существенно отличаются от тех же величин в алмазе. Особое внимание привлекает поведение объемного модуля для образцов, полученных при высоких температурах синтеза, его величина возрастает до рекордных значений. Этот результат требует дальнейших исследований, теоретических и экспериментальных. Одним из возможных объяснений его может служить упругая анизотропия или текстурированность образца. В этом случае аномально большая величина c_L будет определяться одной из компонент (или набором компонент) тензора упругих постоянных, подобно тому как это имеет место для компоненты C_{11} в кристаллическом графите [16], а объемный модуль K термобарически обработанного образца (керамики) должен рассчитываться путем усреднения компонент этого тензора по известным моделям. С другой стороны, имеющиеся данные по зависимости сжимаемости от давления в алмазе и графите свидетельствуют [22], что при высоких давлениях объемный модуль в графите сначала становится равным (при $P \approx 10$ ГПа) значению K в алмазе, а затем при $P \approx 20$ ГПа в $1.5 \div 2$ раза превышает его.

Вследствие значительного различия между скоростями продольного и поперечного звука для фуллеритов характерна величина коэффициента Пуассона ($\sigma = 0.36 \div 0.42$) близкая к предельному $\sigma = 0.5$, а значения модуля Юнга ($E = 450 \div 850$ ГПа) заметно меньше величин объемного модуля K . Исключение составляет образец № 1 ($\sigma = 0.28$; $E = 660$ ГПа), структура которого отличается от образцов, синтезированных при бо-

лее высоком давлении. Условия синтеза этого образца являются пограничными для получения сверх- и ультратвердых материалов (рис. 1).

Необычно высокое значение объемного модуля, его соотношение с модулем Юнга и большая величина σ — все это указывает на принципиальное отличие структуры ультратвердых фуллеритов от структуры алмаза. Величина объемного модуля K для образцов, синтезированных в области температур $1000 \div 1670$ К, соответствует величине $600 \div 650$ ГПа, рассчитанной теоретически для плотной ГЦК структуры C_{60} в [23]. Существование больших значений K не обсуждалось в литературе, но дальнейший рост K , возможно, соответствует переходу от материала, состоящего из объемно-полимеризованных молекул C_{60} , к фуллериту на базе кластеров существенно меньшего размера. В частности, при сближении двумерно-полимеризованных плоскостей $\{111\}$ ГЦК фуллерита на месте тетраэдрических пустот ГЦК решетки C_{60} могут образовываться кластеры C_{22-28} , в которых все атомы углерода находятся в sp^3 -состоянии, тогда как часть атомов молекул C_{60} сохраняет sp^2 -гибридизацию [13]. При дальнейшем увеличении температуры (при $P > 12.5$ ГПа) фрагменты молекул C_{60} , вероятно, образуют трехмерную сетку с сопряженными связями между атомами углерода с различными типами гибридизации.

Как следует из соотношения для оценки объемного модуля упругости сферических углеродных молекул: $K \approx 2h/3(S_{11} + S_{12})R$ (h — межслоевое расстояние в графите, R — радиус молекулы, S_{11} и S_{12} — компоненты тензора сжимаемости) [23], с уменьшением радиуса молекул (кластеров) величина K растет. При этом тип межатомных связей (sp^2 или sp^3) практически не влияет на эту величину, поскольку соответствующие компоненты тензора сжимаемости для графита и алмаза, входящие в знаменатель этого выражения, почти равны. Существенное влияние на упругие свойства фуллеритов могут оказать также возможные тройные связи (sp -гибридизация), обладающие гораздо большей энергией по сравнению с другими типами связей. Для установления наличия таких связей также требуются дополнительные исследования.

Известны теоретические расчеты упругих свойств гипотетических углеродных полимеров и композиционных материалов на основе нанотрубок с модулем Юнга порядка $1300\text{--}1800$ ГПа и плотностью $3.0\text{--}3.3$ г/см³ [24, 25]. Расчеты объемного модуля в данных работах не делались.

В работах [26, 27] ставится под сомнение возможность получения материалов на основе фуллерита C_{60} с твердостью, превышающей твердость алмаза. В качестве экспериментального доказательства приводятся результаты исследований структуры и некоторых свойств образцов полимеризованных фуллеритов, полученных путем нагрева порошка фуллерита C_{60} под давлением 12.5 ГПа при температурах от 20 до 900°C . В [26] приведены значения модуля Юнга для трех образцов, максимальное значение $E = 700$ ГПа получено для образца с плотностью 3.15 г/см³ (методика измерений, значения скоростей ультразвука и других модулей в работе не приводятся). Максимальная твердость $H_v = 87$ ГПа получена для образца, синтезированного при температуре 900°C ($\rho = 3.0$ г/см³). Спектры КРС образцов, представленные в этих работах, соответствуют опубликованным нами ранее спектрам КРС образцов фуллеритов, синтезированных при давлении 9.5 ГПа [6, 7]. Рентгеновские данные этих работ также более соответствуют тем, которые получены нами на образцах, синтезированных при $P = 9.5\text{--}11$ ГПа [5, 7, 9]. Из сопоставления экспериментальных данных работ [26, 27] с результатами, имеющимися в настоящее время (рис. 1), следует, что в работах [26, 27] ультратвердые фуллериты не получены.

Выводы

Проведенные в настоящей работе акустические измерения позволили определить упругие модули ультратвердых фуллеритов и сравнить их с соответствующими значениями для монокристаллического и поликристаллического алмазов. Показано, что для ультратвердых фуллеритов характерны рекордно высокие значения объемного модуля, достаточно высокие сдвиговые модули и значительная величина коэффициента Пуассона. Особенности упругих характеристик ультратвердых фуллеритов указывают на принципиальное отличие их структуры от структуры алмаза. Разработанный способ синтеза позволяет создавать на основе C_{60} материалы с уникально высокими твердостью и объемным модулем упругости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-18015) и Фонда интеллектуального сотрудничества (проект 95076).

Литература

1. В. Д. Бланк, С. Г. Буга, М. Ю. Попов и др., ЖТФ **8**, 153 (1994).
2. V. D. Blank, M. Yu. Popov, S. G. Buga et al., Phys. Lett. A **188**, 281 (1994).
3. V. D. Blank, S. G. Buga, M. Yu. Popov et al., New Journal of Chemistry **19**, 253 (1995).
4. V. D. Blank et al., *Abstr. of invited lectures and contributed papers of the 2nd Int. Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»*, St. Petersburg, Russia, June 19–24 (1995), pp. 31, 109, 132.
5. V. D. Blank, B. A. Kulnitskiy, and Ye. V. Tatyaniin, Phys. Lett. A **204**, 151 (1996).
6. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., Phys. Lett. A **205**, 208 (1995).
7. V. D. Blank, S. G. Buga, G. A. Dubitsky et al., Mol. Mat. **7**, 251 (1996).
8. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., Phys. Lett. A **220**, 149 (1996).
9. V. D. Blank, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya et al., Appl. Phys. A **64**, 247 (1997).
10. V. D. Blank, Ye. V. Tatyaniin, and B. A. Kulnitskiy, Phys. Lett. A **225**, 121 (1997).
11. M. Takano and A. Onodera, Current Opinion in Solid State & Mater. Science **2**, 166 (1997).
12. H. Kuzmany, J. Winter, and B. Burger, Synth. Metals **85**, 1173 (1997).
13. V. D. Blank, S. G. Buga, G. A. Dubitsky et al., in *Molecular Nanostructures*, ed. by H. Kuzmany et al., World Scientific (1997), p. 506.
14. V. Blank, M. Popov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov, J. Mater. Res. **12**, 3109 (1997).
15. N. P. Kobelev, R. K. Nikolaev, Ya. M. Soifer et al., Chem. Phys. Lett. **276**, 263 (1997).
16. O. Blackslee, J. Appl. Phys. **41**, 3373 (1970).
17. *Физические величины*, под ред. И. С. Григорьевы, Е. З. Мелихова, Энергоатомиздат, Москва (1991), с. 149.
18. R. S. Gilmore, K. G. Tam, et al., Phil. Trans. R. Soc. London A **320**, 215 (1986).
19. K. Maslov, Acoustical Imaging. **20**, 245 (1993).
20. A. Briggs, *Acoustic Microscopy*, Clarendon Press, Oxford (1992).
21. G. B. Spence, *Proc. 5th Conf. on Carbon*, Pergamon, N. Y. Vol. 2 (1961), p. 531.
22. R. W. Lynch and H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **44**, 181 (1966).
23. R. S. Ruoff and A. L. Ruoff, Nature **350**, 663 (1991).
24. K. Tashiro, M. Kobayashi, and K. Yabuki, Synth. Met. **71**, 2101 (1995).
25. S. B. Sinnott, O. A. Shenderova, C. T. White et al., Carbon **36**, 1 (1998).
26. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, Ю. А. Антонов и др., Письма в ЖЭТФ **62**, 328 (1995).
27. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, УФН **166**, 893 (1996).