

Структура и параметр решетки тонких пленок C_{60}

А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко, Х. Саадли

*Харьковский государственный политехнический университет,
Украина, 310002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21*

А. А. Солодовник

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310064, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: solodovnik@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 29 сентября 1998 г., после переработки 30 октября 1998 г.

В интервале температур 300–5 К электроннооптическими методами исследована структура и параметр решетки пленок фуллерита C_{60} , сконденсированных в вакууме на поверхность (100) NaCl при температурах подложки 290–400 К. При комнатной температуре пленки фуллерита имели ГЦК решетку. При изменении температуры конденсации структура пленок изменялась от эпитаксиальной с ориентацией (111) до неориентированной предельно нанодисперсной с размером зерна 4–5 нм. Определены кристаллографические условия сопряжения поверхности (100) NaCl и эпитаксиальных пленок фуллерита C_{60} , установлен четырехпозиционный характер их структуры. Температура перехода ГЦК–ПК и наблюдаемая при этом величина скачка параметра решетки пленок близки к аналогичным данным массивного фуллерита. Из температурной зависимости параметра решетки в интервале 100–260 К определен средний коэффициент линейного расширения пленок α . Увеличение α при малых толщинах является размерным эффектом, который обусловлен существенным влиянием поверхности. По данным проведенных исследований предложен механизм формирования структуры конденсированных пленок фуллерита C_{60} .

В інтервалі температур 300–5 К електроннооптичними методами досліджено структуру та параметр ґратки плівок фулеріту C_{60} , сконденсованих у вакуумі на поверхню (100) NaCl при температурах підкладки 290–400 К. При кімнатній температурі плівки фулеріту мали ГЦК ґратку. При зміні температури конденсації структура плівок змінювалась від епітаксіальної з орієнтацією (111) до неорієнтованої гранично нанодисперсної з розміром зерна 4–5 нм. Визначено кристаллографічні умови спряження поверхні (100) NaCl та епітаксіальних плівок фулеріту C_{60} , встановлено чотирьохпозиційний характер їх структури. Температура переходу ГЦК–ПК та величина стрибка параметра ґратки плівок, що спостерігається при цьому, близькі до аналогічних даних масивного фулеріту. Из температурної залежності параметра ґратки в інтервалі 100–260 К визначено середній коефіцієнт лінійного розширення плівок α . Підвищення α при малих товщинах є розмірним ефектом, який обумовлено істотним впливом поверхні. За даними проведених досліджень запропоновано механізм формування структури конденсованих плівок фулеріту C_{60} .

PACS: 68.55.-a, 61.48.+c

Введение

Открытие стабильных многоатомных молекул — фуллеренов C_n ($n = \dots, 60, 70, \dots$), имеющих форму выпуклых многогранников, привело к созданию нового класса углеродных твердых тел (фуллеритов) с необычными свойствами. Наибольшее внимание привлекла молекула C_{60} в виде правильного усеченного икосаэдра. Структура и свойства фуллеритов C_{60} были объектом многочисленных исследований [1,2].

Чистый фуллерит C_{60} , молекулы которого связаны слабыми вандерваальсовскими силами, при комнатной температуре и нормальном давлении является ориентационно неупорядоченным кристаллом с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой. При 260 К ГЦК решетка переходит в простую кубическую (ПК). При этом переходе молекулы C_{60} остаются в тех же позициях, но осью 3-го порядка начинают ориентироваться вдоль [111] направления кристалла. При

повышении давления и температуры, а также облучении видимым и ультрафиолетовым светом фуллерит C_{60} может трансформироваться как в известные фазы углерода (графит, алмаз), так и в другие одномерно и двумерно полимеризованные структуры, моделирующие орторомбическую, тетрагональную и ромбоэдрическую фазы [2,3]. Самостоятельный интерес представляют исследования C_{60} в тонкопленочном состоянии благодаря возможности вариации структуры, субструктуры, морфологии при изменении условий конденсации [4].

Настоящая работа посвящена изучению структуры, ориентации и параметра решетки тонких пленок C_{60} , сконденсированных на NaCl. При малых толщинах структура конденсированных пленок может определяться не только природой осаждаемого вещества, но и структурой подложки. Параметр решетки NaCl ($a = 0,564$ нм) меньше не только параметра решетки фуллерита C_{60} ($a = 1,42$ нм), но и диаметра самой молекулы (0,7 нм). Между тем, несмотря на существенные различия в параметрах решетки фуллерита и NaCl, в данной системе пленка—подложка имеют благоприятные кристаллографические соотношения для эпитаксиального роста пленок [5]. Так, два периода решетки C_{60} с точностью до 1% равны пяти периодам решетки NaCl, а две диагонали решетки фуллерита C_{60} в пределах 2% соответствуют семи периодам решетки NaCl. Поэтому в конденсированных пленках фуллерита C_{60} можно ожидать либо параллельную ориентацию, либо 45°-ную. Интерес представляют также сведения о параметре решетки пленок C_{60} толщиной несколько молекулярных слоев.

Эксперимент

Пленки фуллерита C_{60} получены методом испарения и конденсации в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па монокристалликов C_{60} чистотой не хуже 99,9%. Кристаллы фуллерита испарялись из кварцевого тигля, нагреваемого молибденовой спиралью до температуры ~ 800 К. Подложкой были (100) сколы NaCl. Температура подложки T_s изменялась от 290 до 400 К. Испарялись отдельные кристаллики, масса которых не превышала $\sim 10^{-3}$ г. Интервал толщин исследуемых пленок составлял 3–30 нм. Толщина пленок, предварительно задаваемая массой навески и геометрией испарения, определялась по изменению частоты кварцевого резонатора и величине узла обратной решетки в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [6].

Для последующих электронографических и электронномикроскопических исследований пленки отделялись в воде и вылавливались на медные электронномикроскопические сеточки так, чтобы край пленки, указывающий направление [100] NaCl, был параллелен стороне ячейки сеточки. В электронографе сеточки с пленкой фотографировались на фотопластинку с электронограммой. Условия съемки обеспечивали отсутствие поворота между сеточкой и ее изображением. Благодаря этому фотопластинка с электронограммой содержала также информацию об [100] направлении NaCl. Этот экспериментальный прием упрощал последующий анализ электронограмм и позволял установить кристаллографические направления, по которым пленка фуллерита сопряжена с подложкой.

Параметр решетки пленок определялся методом дифракции быстрых электронов на просвет с применением эталона. Эталон служила тонкая отожженная пленка алюминия толщиной ~ 50 нм. Образец и эталон помещались в приставку электронографа, температура которой могла контролироваться от комнатной до температуры жидкого гелия [7]. Образец и эталон располагались в одной плоскости перпендикулярно электронному пучку. Электронный пучок проходил одновременно через образец и эталон. Получаемые при этом электронограммы от образца и эталона снимали на одну фотопластинку. Постоянная электронографа $2L\lambda$ (L — расстояние от исследуемого образца до фотопластинки; λ — длина волны электронов) определялась при каждой температуре. Для этого использовались литературные данные по зависимости параметра решетки массивного Al от температуры [8,9].

Результаты и их обсуждение

По данным электронографических и электронномикроскопических исследований пленки фуллерита C_{60} для указанного выше интервала толщин и температур были сплошными и имели при комнатной температуре ГЦК решетку. Электронограммы ($T_s = 370$ К) содержали отражения типа (220) и (422), характерные для (111) ориентации (рис. 1,а). Следует особо отметить, что при перемещении пленки под электронным пучком на расстояния ± 3 мм вид дифракционной картины не изменялся, что свидетельствует в пользу монокристалличности. Однако полученная электронограмма пленок C_{60} существенно отличалась от теоретически ожидаемой для (111) ориентированной монокристаллической пленки (рис. 1,б). Эти отличия сводились к следующему: наблюдалось

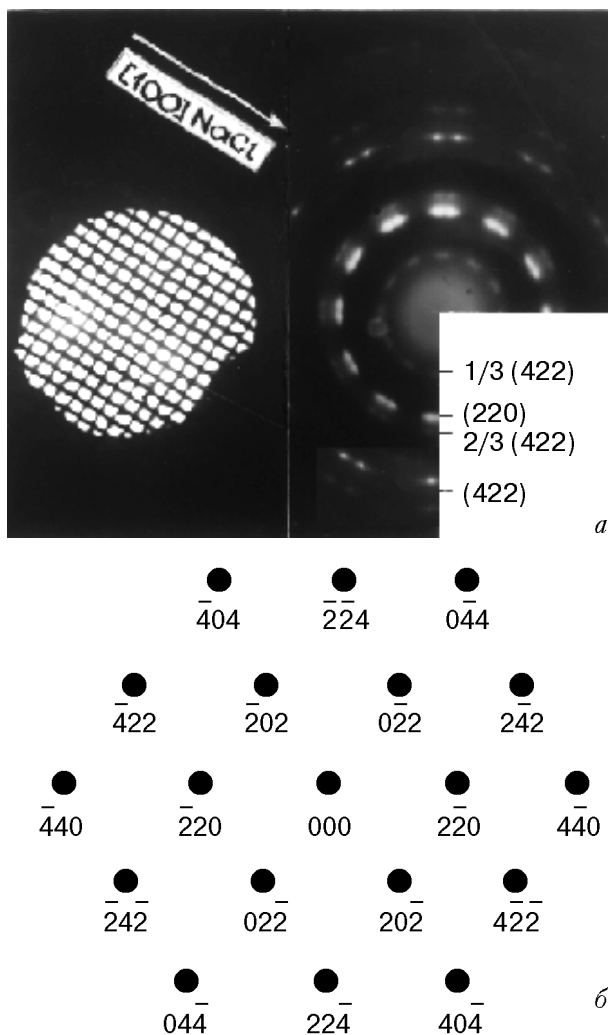


Рис. 1. Электрограммы: *a* — экспериментальная от пленок C_{60} , осажденных на (001) NaCl при $T_s = 370$ К, ребро ячейки сеточки указывает направление [100] NaCl, $2L\lambda = 13,25$ нм-мм; *б* — теоретическая для (111) монокристаллической пленки с ГЦК решеткой.

по 24 рефлекса типа (220) и (422) вместо шести ожидаемых для указанной ориентации; по данным прецизионных измерений углы между соседними рефлексами составляли $6,6^\circ \pm 0,2^\circ$ и $23,3^\circ \pm 0,1^\circ$; на одном радиусе-векторе r_{hkl} , проведенном из нулевого узла обратного пространства (центр электрограммы), лежали рефлексы типа (220) и (422); присутствовали запрещенные структурным фактором для ГЦК решетки рефлексы с межплоскостными расстояниями $d = 0,86; 0,43$ нм, которые воспроизводят расположение основных рефлексов.

Из рис. 1, *a* следует, что направление [100] NaCl параллельно радиусу-вектору, на котором расположены рефлексы (220) и (422). Это означает, что (111) ориентированная пленка C_{60} со-

пряжена с подложкой согласно следующим ориентационным соотношениям:

$$(111) [110] C_{60} \parallel (100) [100] NaCl, \quad (1)$$

$$(111) [1\bar{1}2] C_{60} \parallel (100) [100] NaCl. \quad (2)$$

Одновременное выполнение соотношений (1) и (2) означает, что пленка содержит два типа (111) ориентированных кристалликов, повернутых друг относительно друга на 90° . Электрограмма от такой пленки должна представлять собой суперпозицию двух электрограмм от (111) ориентированных монокристаллических пленок, повернутых друг относительно друга на 90° . Однако на электрограммах от пленок с такой двухпозиционной структурой должно наблюдаться по 12 рефлексов типа (220) и (422) вместо имеющихся 24. Таким образом, при эпитаксиальном сопряжении исследуемых пленок фуллерита C_{60} и (100) поверхности монокристалла NaCl не реализуется ни параллельная, ни 45° -ная ориентации.

Наличие на электрограммах по 24 рефлекса (220) и (422), а также факт расположения этих рефлексов на одном радиусе-векторе свидетельствуют о том, что электрограмму от пленки C_{60} можно рассматривать в виде суперпозиции четырех электрограмм. Это означает, что пленка имеет многопозиционную структуру и должно выполняться ориентационное соотношение более общего вида:

$$(111) [110] C_{60} \parallel (100) [hk0] NaCl. \quad (3)$$

Это соотношение допускает зарождение и рост кристалликов в четырех эквивалентных ориентациях, обуславливая четырехпозиционную структуру тонких пленок фуллерита C_{60} . Информацию о направлении $[hk0]$ можно было получить, зная точное положение направления [100] NaCl на электрограмме. Экспериментально направление [100] NaCl на электрограммах определялось с точностью $\pm 5^\circ$. В этой ситуации направление $[hk0]$ находили путем сопоставления полученных электрограмм с теоретически построенными для случая многопозиционного зарождения. Отметим, что на электрограмме от (111) ориентированной монокристаллической пленки угол между r_{220} и r_{422} равен 30° (рис. 1, *б*). Поэтому с учетом указанной погрешности определения направления [100] NaCl анализировались такие направления $[hk0]$, угол между которыми и направлением [100] NaCl находился в пределах 25° – 35° . Такими направлениями были [210], [320], [740]. Для указанных направлений сопряжения пленки C_{60} и NaCl были

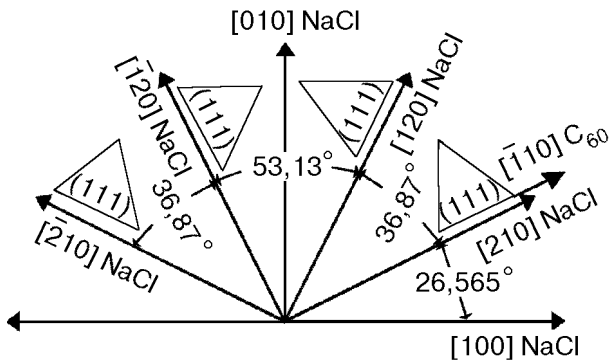


Рис. 2. Эпитаксиальные четырехпозиционные ориентации зародышей (111) на поверхности (100) NaCl.

построены теоретические электронограммы от пленок с четырехпозиционной структурой. Модель структуры такой пленки представлена на рис. 2. В качестве примера на рис. 3 приведена электронограмма для (111) ориентированной пленки C₆₀, в которой плотноупакованное направление [110] параллельно направлению типа [210] NaCl. На электронограмме представлены только наиболее интенсивные рефлексы типа (220) и (422). Такой же вид имеют и электронограммы, в которых направление [110] параллельно направлениям [320], [740]. Указанные электронограммы различаются лишь углами φ₁ и φ₂. Поэтому сопоставление экспериментальных и теоретических

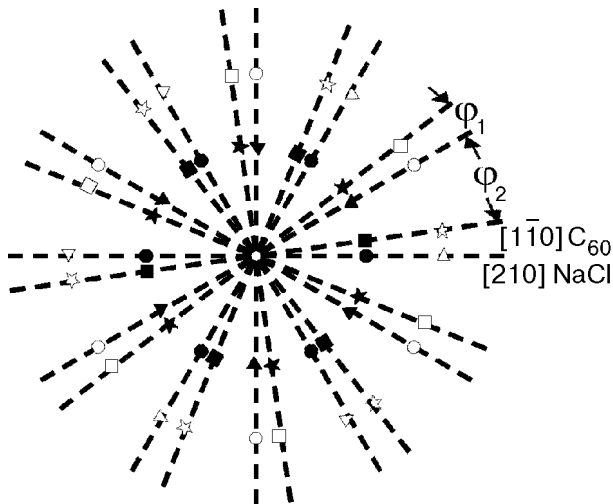


Рис. 3. Теоретическая электронограмма (111) ориентированных пленок C₆₀ с четырехпозиционной структурой, определяемой ориентационными соотношениями: [110] C₆₀ || [210] NaCl (●, ○); [110] C₆₀ || [120] NaCl (★, ☆); [110] C₆₀ || [120] NaCl (▲, △); [110] C₆₀ || [210] NaCl (■, □) для рефлексов типа (220) (темные символы) и (422) (светлые символы).

решеточных электронограмм проводилось по углам φ₁ и φ₂. В таблице обобщены результаты прецизионных измерений углов между соседними рефлексами φ₁ и φ₂ на экспериментальных (рис. 1, а) и теоретически построенных электронограммах для случая четырехпозиционного зарождения. В таблице представлены результаты для направлений [210], [320], для которых значения φ₁ и φ₂ близки к экспериментально наблюдаемым. Как следует из таблицы, в пределах точности измерения углов [hk0] соответствует направлению [210].

Таблица

Значения углов φ₁ и φ₂ на теоретических и экспериментальных электронограммах от (111) ориентированных пленок с четырехпозиционной структурой

| Ориентация (теория) | Углы, град | |
|-------------------------------------|----------------|----------------|
| | φ ₁ | φ ₂ |
| [110] C ₆₀ [210] NaCl | 6,8 | 23,2 |
| [110] C ₆₀ [320] NaCl | 7,4 | 22,6 |
| Эксперимент | 6,6 ± 0,2 | 23,3 ± 0,1 |

Четырехпозиционное строение эпитаксиальных пленок фуллерита C₆₀ согласуется с результатами электронномикроскопических исследований. По данным темнопольных снимков в свете рефлексов (220) пленки имели поликристаллическое строение (рис. 4). Средний размер кристалликов составлял ~35 нм. Таким образом, эпитаксиальная пленка содержит четыре типа (111)

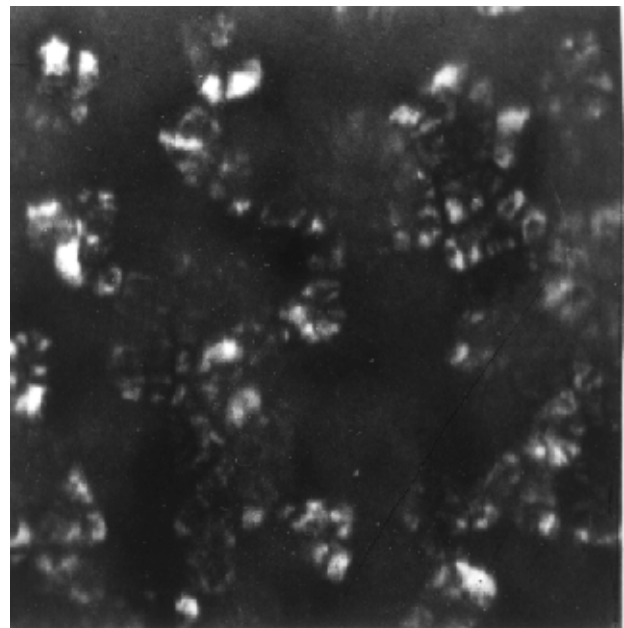


Рис. 4. Электронномикроскопический темнопольный снимок в свете рефлексов (220) пленки фуллерита C₆₀ толщиной 4,5 нм. Увеличение ×120 000.

ориентированных кристалликов, каждый из которых плотноупакованным направлением [110] параллелен направлению типа [210] NaCl. Возникшие зародыши фуллерита C_{60} ориентируются плоскостью (111) параллельно плоскости (100) NaCl в четырех равноценных азимутальных позициях, характеризующихся поворотом относительно оси [111] на углы $36,87^\circ$ и $53,13^\circ$ (рис. 2). Поэтому пленки с такой структурой дают электронограмму (рис. 1,а), которую можно рассматривать в виде суперпозиции четырех электронограмм от монокристаллических пленок (рис. 1,б), повернутых относительно оси [111] на указанные выше углы.

Таким образом, появление на электронограммах от тонких пленок фуллерита C_{60} с ориентацией (111) дополнительных рефлексов типа (220) и (422) и их взаимное расположение хорошо объясняются моделью структуры, сформированной в результате зарождения и роста (111) ориентированных в четырех эквивалентных позициях кристалликов C_{60} на поверхности (100) NaCl.

Как отмечалось выше, электронограммы содержали запрещенные структурным фактором для ГЦК решетки рефлексы, которые могут быть идентифицированы как рефлексы типа $1/3$ (422) и $2/3$ (422), обусловленные дефектами упаковки [10,11]. Для ориентации (111) пленку с ГЦК решеткой можно представить в виде последовательности чередующихся слоев ABC, ABC... Если по толщине пленки число слоев не равно $3n$, где n — целое число, появляются указанные выше дополнительные рефлексы. Отсюда следует, что при малых (~ 10 нм и менее) толщинах и межплоскостных расстояниях фуллерита $d_{111} = 0,82$ нм интенсивность этих рефлексов может быть сравнима с интенсивностью основных рефлексов и должна уменьшаться с увеличением толщины. Такая ситуация наблюдается экспериментально в исследованных пленках фуллерита C_{60} . При этом многопозиционность структуры увеличивает количество экстра-рефлексов до 24, и они воспроизводят расположение матричных рефлексов.

Отметим, что по совершенству структуры исследуемые эпитаксиальные пленки фуллерита C_{60} с многопозиционной структурой, несмотря на точечный вид электронограмм, снятых в широком электронном пучке, являются промежуточными между текстурированными и монокристаллическими.

На рис. 5 показана зависимость параметра решетки от температуры пленки фуллерита с четы-

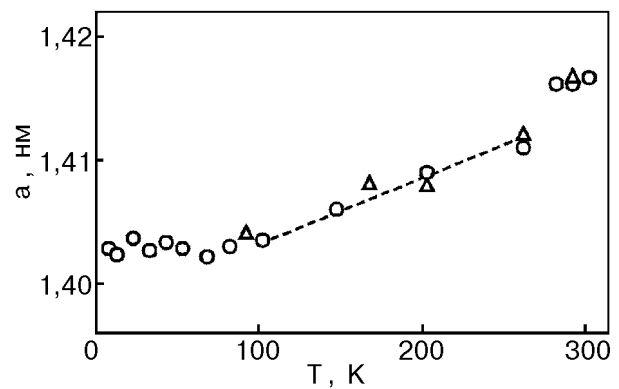


Рис. 5. Температурная зависимость параметра решетки пленки C_{60} толщиной $\sim 4,5$ нм: O, Δ соответствуют независимым экспериментам.

рехпозиционной структурой. Толщина пленки составляла 4,5 нм. Как следует из рис. 5, параметр решетки изменяется от 1,418 нм ($T = 300$ К) до 1,404 нм ($T = 5$ К), при $T = 260$ К наблюдается скачок $\Delta a/a = 0,35\%$, который связан с фазовым переходом из ГЦК решетки в ПК. Полученная зависимость $a(T)$, температура перехода ГЦК–ПК и наблюдаемая при этом величина скачка параметра решетки пленок близки к аналогичным данным для массивного фуллерита.

Из зависимости $a(T)$ для интервала 260–100 К определен средний коэффициент теплового расширения α . Для ориентированной фазы $\alpha = 33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что почти вдвое превышает значение α для массивного фуллерита $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [12] и находится в хорошем согласии с ранее полученными оценками [13]. Величина α увеличивается с уменьшением толщины. Такой размерный эффект теплового расширения обусловлен, по-видимому, влиянием поверхности.

На рис. 6 приведена типичная электронограмма пленок C_{60} , сконденсированных на (100) NaCl при $T_s = 290$ К. Вид электронограммы не изменялся при наклоне образца относительно электронного пучка на угол $\pm 30^\circ$, что свидетельствовало об отсутствии какой-либо ориентации. На электронограмме присутствуют широкие галобразные кольца, характерные для аморфного, нанодисперсного или аморфно-нанодисперсного состояний. На темнопольных электронномикроскопических снимках от этих пленок разрешаются кристаллики размером 4–5 нм, что свидетельствует в пользу нанодисперсного состояния. Наблюдаемые кольца на электронограммах могут быть проиндицированы в ГЦК структуре фуллерита. Так, первые три кольца соответствуют межплоскостным расстояниям $d \approx 0,82$; 0,45 и 0,30 нм. Кольцо с $d \sim 0,82$ нм близко к положе-

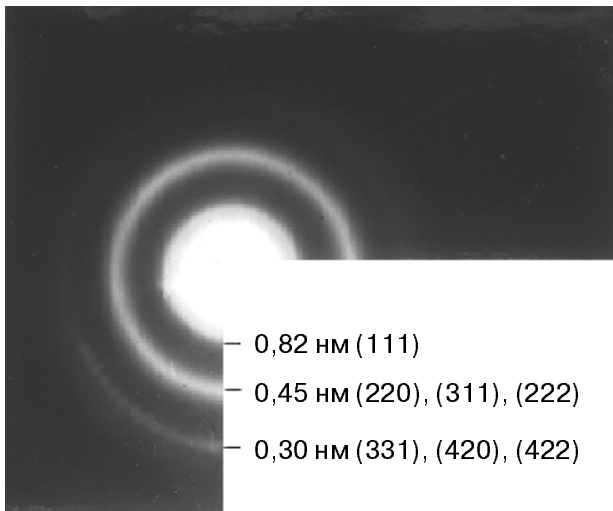


Рис. 6. Электронограмма пленок фуллерита C_{60} , сконденсированных на (100) NaCl при $T_s = 290$ К; $2L\lambda = 13,25$ нм·мм.

нию (111) линии C_{60} , второе и третье являются суперпозицией колец (220), (311) и (222) с $d = 0,502; 0,428; 0,410$ нм и (331), (420), (422) с $d = 0,326; 0,317; 0,290$ нм соответственно. Линия (200) отсутствовала из-за размерных соотношений диаметра молекулы C_{60} и параметра ГЦК решетки фуллерита [14].

Указанный выше размер блоков в неориентированных пленках фуллерита соответствует трем параметрам решетки C_{60} . Это означает, что кристаллы таких размеров содержат $\sim 10^2$ молекул C_{60} . Теоретические расчеты [15] показывают, что при такой дисперсности кристалликам выгодно иметь икосаэдрическое строение, т.е. квазикристаллическую структуру. Легко убедиться, что размер икосаэдра, построенного из 12 молекул C_{60} , составляет ~ 2 нм. Иными словами, в предположении изотропности формы блоков каждый блок содержит 8 икосаэдров. Более детальный анализ полученных результатов с позиций квазикристаллического строения требует привлечения дополнительных экспериментальных данных.

Таким образом, структура тонких пленок C_{60} при вариации условий конденсации может изменяться в широких пределах от неориентированной нанодисперсной (аморфноподобной) до хорошо ориентированной (эпитаксиальной).

Характерной особенностью полученных пленок является их сплошность при малых (~ 3 нм) толщинах, которая экспериментально контролировалась методом электронной микроскопии высокого ($\sim 0,2$ нм) разрешения. Сплошность при малых толщинах реализуется в пленках либо при

последовательном монокристаллическом росте, либо при формировании аморфной структуры. Наблюдаемая структура противоречит последовательному росту. В пленках аморфное состояние формируется в условиях ограниченной подвижности атомов, молекул или кластеров конденсируемого вещества. Для веществ с одноатомным составом пара (например, металлы) аморфная структура наблюдается лишь при низких (гелиевых) температурах подложки. Аморфное состояние при более высоких температурах подложки, включая комнатные, наблюдается для веществ со сложным составом пара (углерод, германий, кремний [4]).

Существенным фактором, ограничивающим подвижность фуллерена при конденсации, является большая масса молекулы C_{60} . Эти соображения и данные эксперимента (сплошность при малых толщинах и четырехпозиционный характер структуры) дают основание предположить, что конденсированные пленки фуллерита формируются по механизму пар \rightarrow неупорядоченное (аморфное) состояние \rightarrow упорядоченное состояние. Аморфная фаза формируется на первых стадиях конденсации с последующей кристаллизацией и рекристаллизацией при более высоких температурах под ориентирующим влиянием подложки.

1. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 217 (1992).
2. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *УФН* **166**, 893 (1996).
3. А. М. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Ying Wang, W.-T. Lee, Xiang-Xin Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, and I. J. Amster, *Science* **259**, 955 (1993).
4. Л. С. Палатник, М. Я. Фукус, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*, Наука, Москва (1972).
5. Л. С. Палатник, И. И. Папилов, *Ориентированная кристаллизация*, Металлургия, Москва (1964).
6. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов*, Мир, Москва (1968).
7. С. И. Коваленко, В. А. Годованный, *ПТЭ* № 2, 235 (1967).
8. В. F. Figgins, G. O. Jones, and D. P. Riley, *Philos. Mag.* **1**, 747 (1956).
9. M. E. Straumanis and C. L. Woodard, *Acta Cryst.* **A27**, 549 (1971).
10. D. Cherns, *Philos. Mag.* **30**, 549 (1974).
11. W. B. Zhao, X.-D. Zhang, K. J. Luo, J. Chen, Z.-Y. Ye, J.-L. Zhang, C.-Y. Li, D.-L. Yin, Z.-N. Gu, X.-H. Zhou, and Z. X. Jin, *Thin Solid Films* **232**, 149 (1993).
12. Л. С. Фоменко, В. Д. Напик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирцман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржеменный, *ФНТ* **21**, 465 (1995).
13. А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко, *ФНТ* **23**, 854 (1997).
14. S. Amelinckx, C. van Heurck, D. van Dyck, and G. van Tendeloo, *Phys. Status Solidi* **A131**, 589 (1992).
15. B. W. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **98**, 4909 (1993).

**Structure and lattice parameter of thin C_{60}
fullerite films**

**A. T. Pugachov, N. P. Churakova, N. I. Gorbenko,
H. Saadly, and A. A. Solodovnik**

In the temperature range 300–5 K the structure and the lattice parameter of the C_{60} films, prepared by evaporation in vacuum on the (100) cleavage surface of NaCl, have been investigated. At room temperature the films had a fcc lattice. The structure of the films varied from the epitaxial structure with (111) orientation to a highly disordered nanodisperse one with a grain of 4–5 nm as the condensa-

tion temperature was varied. The crystallographic conditions of the conjugation of the (100) surface NaCl and the epitaxial C_{60} fullerite films and the four-position character of their structure were determined. The linear thermal expansion coefficient α was determined from the temperature dependence in the temperature range 100–260 K. The fcc-sc phase transition and the step value of the film lattice parameter are close to those for a bulk fullerite. The increase of α inversely with the film thickness is a size effect due to the influence of the surface. The data obtained made it possible to propose a structure formation mechanism of the condensed fullerite films C_{60} .