

Ю.М. Солонін, К.О. Грайворонська

## Електронно-мікроскопічні дослідження плівок фулериту $C_{60}$ на різних підкладках

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, вул. Крижанівського, 3, 03680, Київ-142, Україна, e-mail: [Graiv@voliacable.com](mailto:Graiv@voliacable.com)*

Проведено електронно-мікроскопічні дослідження острівкових плівок фулериту  $C_{60}$ , що утворювались при осадженні на різні підкладки (кристали NaCl, грань (100), кристали слюди, кристали  $MoO_3$ , аморфна вуглецева плівка). Показано, що епітаксціальний ріст плівок спостерігається у випадку осадження на NaCl і слюду, що пов'язано з подібністю структурних мотивів відповідних площин  $C_{60}$  та слюди за розмірними параметрами та симетрією.

**Ключові слова:** фулерит  $C_{60}$ , тонкі плівки, трансмісійна електронна мікроскопія.

*Стаття постуила до редакції 07.03.2008; прийнята до друку 15.06.2008.*

### Вступ

З того часу, як було відкрито нову алотропну форму вуглецю, а саме сферичні молекули  $C_{60}$  і  $C_{70}$ , з'явилося багато робіт, присвячених вивченню методів їх отримання, структури та електронної будови, а також властивостей. Перспективним напрямом цих досліджень, який інтенсивно розвивається в останні роки, є різноманітні тонкі плівки на основі твердих фаз фулеренів  $C_{60}$  та  $C_{70}$ , які в літературі отримали назву фулеритів. Підвищений інтерес до тонких плівок на основі фулеритів обумовлений низкою їх незвичайних фізичних та фізико-хімічних властивостей. Дослідження тонких плівок фулериту охоплюють такі питання, як методи отримання простих та композиційних тонких плівок на основі фулериту, їх кристалічна та електронна будова, оптичні, електричні та трибологічні властивості, різноманітні галузі застосування. За свідченням багатьох авторів, плівки  $C_{60}$  характеризуються різноманітними структурними станами, фазовими перетвореннями. В той же час слід відмітити, що дуже мало робіт присвячено послідовному та детальному дослідженню механізмів утворення тонких плівок фулериту  $C_{60}$ . Хоча зрозуміло, що саме особливості формування острівкових плівок і їх подальшого перетворення в суцільні плівки фулериту відіграють суттєву роль в формуванні їх властивостей.

### I. Об'єкти та методи дослідження

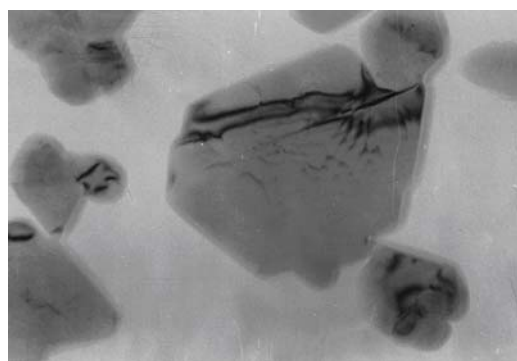
Плівки фулериту  $C_{60}$  отримували вакуумним

термічним випаровуванням та осадженням на установці ВУП 5. Вихідним продуктом був порошок фулериту  $C_{60}$  чистотою 99 %, вільний від забруднення розчинником. Температура випаровування вибиралась в межах 773 К до 873 К. Температура підкладки становила 393 К і 523 К. Дослідження структури тонких плівок здійснювали у трансмісійному електронному мікроскопі М-200 при прискорюючій напрузі 100 кВ.

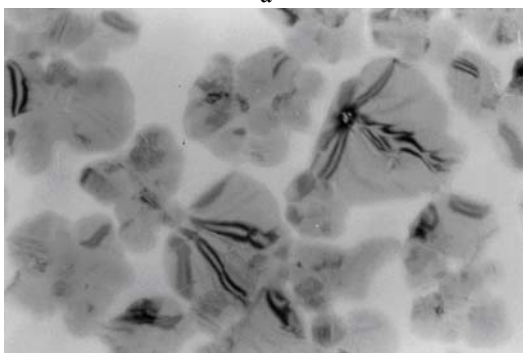
### II. Результати та їх обговорення

В роботі досліджували особливості утворення острівкових плівок фулериту на різних підкладках. В якості підкладок було обрано: кристали NaCl, грань (100), кристали слюди, кристали  $MoO_3$ , аморфна вуглецева плівка. Такий вибір підкладок пов'язаний із намаганням прослідкувати вплив хімічної природи підкладки, а також кристало-структурних параметрів її поверхні на особливості формування частинок фулериту при його конденсації із парової фази і, в першу чергу, на можливість епітаксціального росту і швидкість поверхневої дифузії ("рухливість") молекул фулерену.

Структура острівкових плівок фулериту на кристалі NaCl вже частково обговорювалась нами в роботі [1]. На рис. 1 наведені найбільш характерні для таких плівок морфологічні форми частинок фулериту. В першу чергу це кристали тригональної, або усіченої тригональної форми (рис. 1, а). Звертає на себе увагу той факт, що ці кристали орієнтуються не випадково, а спостерігається певна їх орієнтація, тобто грані різних кристалів паралельні між собою.



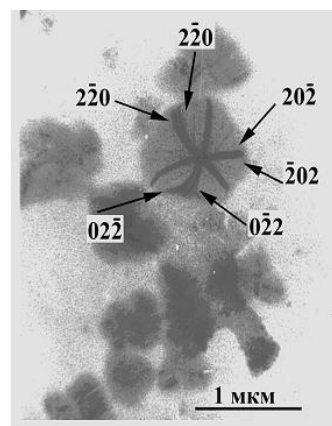
а



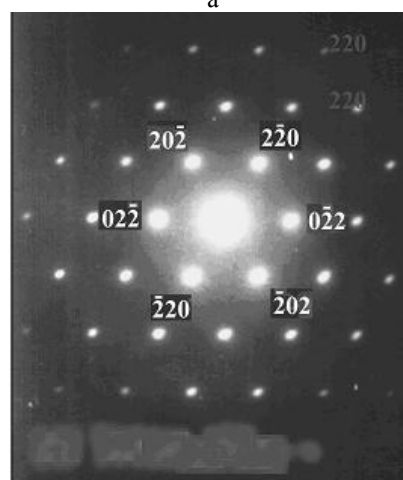
б

**Рис. 1.** Кристали фулериту тригональної форми (а) та у формі пелюстків (б), отримані на грані (001) кристалу NaCl.

Тригональна форма кристалів свідчить про те, що їх базисною площиною, паралельною поверхні підкладки, є атомна площина типу {111} ГЦК, що підтверджується також і картиною електронної мікродифракції. Все це відповідає закономірній орієнтації решітки фулериту по відношенню до структурного мотиву грані (100) NaCl, а саме паралельності площин (111) фулериту і (100) NaCl. Наші спостереження підтверджують результати, отримані в роботі [2], автори якої звернули увагу на близькі значення довжин векторів  $2[1\bar{1}0]$  C<sub>60</sub> і  $7[010]$  NaCl, а також  $[11\bar{2}]$  C<sub>60</sub> і  $6[100]$  NaCl. Саме такий збіг (на рівні ~2%) і визначає характер орієнтаційного співвідношення решіток фулериту і NaCl. Слід також підкреслити, що підтвердженням епітаксiального росту частинок фулериту на (100) NaCl має бути їх пружна деформація. Дійсно, в даній роботі нами було встановлено, що острівкові плівки C<sub>60</sub>, осаджені на грані (100) NaCl, після їх зняття з підкладки за допомогою аморфної вуглецевої плівки залишаються пружно деформованими (рис. 2). На рис. 2, б показана електронограма, отримана від центральної частини кристалу. У формуванні вигинних контурів приймають участь всі три пари рефлексів типу {220}. Такий характер розташування вигинних контурів свідчить про те, що плоский кристал пружно деформований у вигляді опуклої тарілки або сегменту сфери [3]. В такому випадку по відстані S між вигинними контурами типу {220} та  $\{2\bar{2}0\}$  можна



а



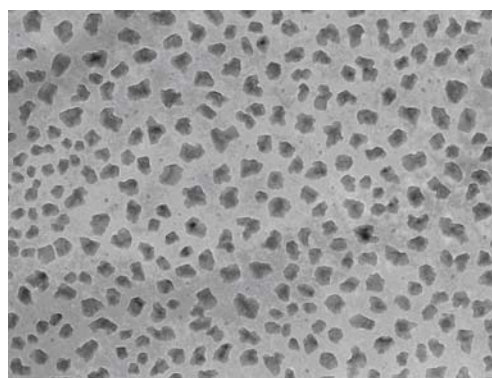
б

**Рис. 2.** Тонкий кристал фулериту із характерним розташуванням вигинних екстинкційних контурів (а), електронна мікродифракція від центральної частини кристалу (б).

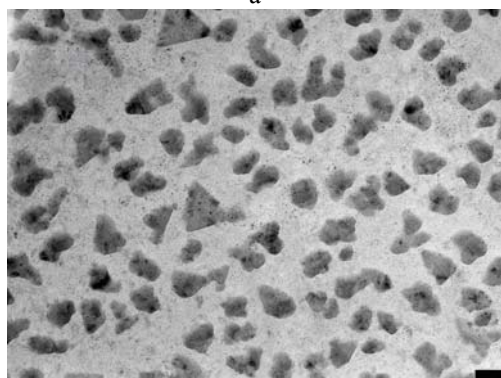
визначити радіус кривини  $\rho$  тонкого кристалу, а саме  $\rho = S/2\theta = Sd_{220}/\lambda$ , де  $\lambda = 0,0037$  нм – довжина хвилі електрону для прискорюючої напруги 100 кВ. За нашими оцінками  $\rho \approx 10$  мкм. Виконаний аналіз із використанням результатів теорії пружних деформацій тонких оболонок показав, що така деформація обумовлена двома факторами. По-перше, плоскі частинки C<sub>60</sub> на підкладці вже пружно деформовані, що забезпечує компенсацію невідповідності решіток зародка і підкладки. По-друге, при їх знятті за допомогою закріплюючої аморфної вуглецевої плівки відбувається часткова релаксація напружень з боку вільної поверхні частинки, що і призводить до її вигину. Критерій, що визначає можливість та величину вигину частково звільненої частинки:

$$E \frac{h^3}{\rho^2} \leq E h \varepsilon^2, \text{ або } \frac{h}{\rho} \leq \varepsilon, \text{ де}$$

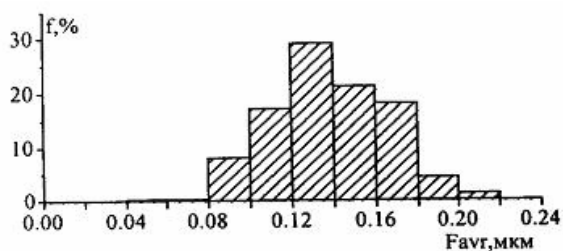
$E h^3 / \rho^2$  – пружна енергія вигнутого диску [4],  $E$  – модуль Юнга,  $h$  – товщина платівки,  $E h \varepsilon^2$  – енергія рівномірно розтягнутої платівки [5],  $\varepsilon = \Delta a/a = 0,02$  – невідповідність решіток частинки та підкладки [2]. За нашими розрахунками товщина частинки фулериту  $h \sim 35$  нм, при  $\rho \approx 10$  мкм,  $h/\rho \approx 0,0035$ , що суттєво



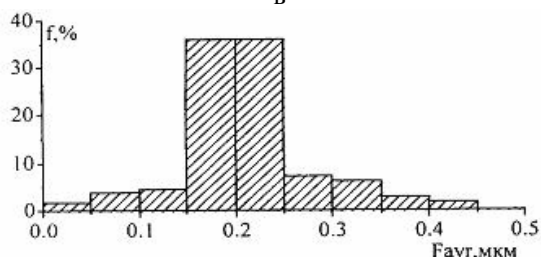
а



б



в



г

**Рис. 3.** Острівкові плівки фулериту на слюді, отримані при підігріві підкладки до 393 К (а) і 523 К (б), а також відповідні гістограми розподілу частинок за розміром (в, г).

менше  $\varepsilon$ . Це узгоджується із наведеним вище критерієм пружної деформації плоских частинок, із яких складається острівкові плівки фулериту  $C_{60}$ .

Ми також вивчали морфологію частинок, які утворюють острівкові плівки фулериту на поверхні слюди (рис. 3). Видно що, як і у випадку підкладки NaCl, спостерігається утворення плоских кристалічних зародків, які часто мають тригональну форму. Для аналізу зображення, зокрема визначення

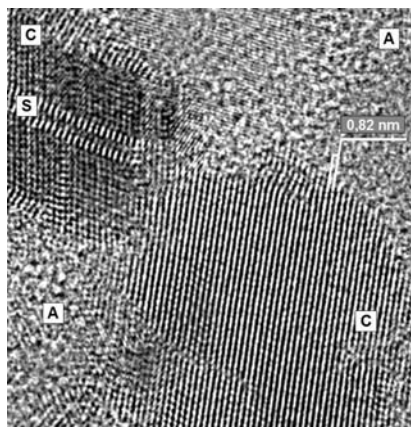
розподілу частинок по розмірам, використовували автоматизовану систему аналізу з комп'ютерною обробкою даних. Відповідні гістограми наведені на рис. 3 в, г. В даному випадку для оцінки розподілу частинок за розмірами було обрано такий параметр, як діаметр Фере. Це є усереднене по 64 напрямкам значення проекції частинки на пряму лінію. Напрямки прямих задаються кутами  $\pi k/64$ , де  $k = 0..63$ . Такий параметр є найбільш прийнятним для масиву відокремлених частинок. Розрахунки показали, що середній діаметр Фере для частинок фулериту, отриманих при 393 К, дорівнює 0,14 мкм, а при 523 К – 0,21 мкм. На електроннограмах, отриманих від частинок фулериту разом із підкладкою – слюдою, спостерігаються точкові рефлекси, що для фулериту відповідають зоні  $\langle 111 \rangle$  ГЦК. Рефлекси від фулериту практично без зсуву накладаються на рефлекси від слюди. Враховуючи, що атоми на поверхні слюди теж утворюють гексагональний мотив з параметром, який майже точно дорівнює половині такого для площини  $\{111\}$  фулериту, можна стверджувати, що відбувається епітаксціальний ріст плівки фулериту на поверхні слюди. Орієнтаційне співвідношення між тонкою плівкою фулериту та поверхнею слюди визначено як:

$$(111) C_{60} \parallel (001) \text{ слюди, та } [1\bar{1}0] C_{60} \parallel [100]$$

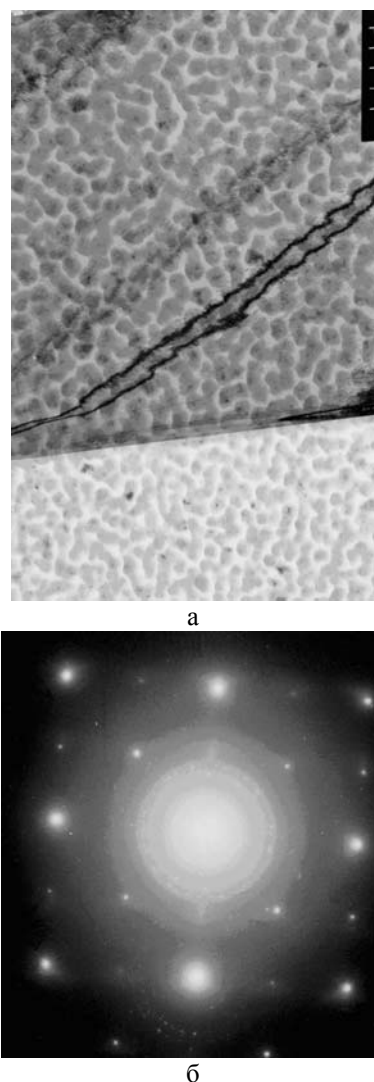
слюди.

Таким чином електронно-мікроскопічні дослідження показали, що на початковій стадії росту епітаксціальних плівок  $C_{60}$  на поверхні NaCl та слюди (393-523 К, швидкість конденсації ( $V_{\text{кон}}$ )  $\sim 20$  нм/хв) чітко фіксується стадія утворення плоских, кристалічних огранених частинок, які поступово збільшуються у розмірі. Це відповідає механізму росту пар-кристал з коалесценцією.

При більш високій швидкості конденсації  $\sim 60$  нм/хв, на підкладці типу (100) NaCl, було зафіксовано механізм росту плівки фулериту типу пар – рідина (аморфна фаза) – кристал. На рис. 4 наведено мікрофотографію, яку було отримано в електронному мікроскопі високої роздільної здатності. Спостерігається утворення кристалічних



**Рис. 4.** Початкова стадія формування ГЦК фази фулериту  $C_{60}$  у аморфній матриці: А – аморфна фаза, С – кристалічна фаза, S – дефекти пакування.



**Рис. 5.** Острівкова плівка фулериту на кристалі MoO<sub>3</sub> (а, верх), на аморфній вуглецевій підкладці (а, низ), електроннограма від кристалу MoO<sub>3</sub> з плівкою фулериту (б).

округлих зародків в аморфній матриці.

В роботі виконано порівняльну оцінку структури острівкових плівок, отриманих на кристалі триоксиду молібдену і на аморфній вуглецевій плівці (рис. 5). Для того, щоб умови осадження були однакові, плівки отримували в одному експерименті. Готували вуглецеву аморфну плівку, потім на неї методом спалювання у повітрі молібденової фольги наносили тонкі кристали триоксиду молібдену. Таким чином, підкладка складалась із вільних ділянок вуглецевої плівки та з ділянок, на яких знаходились кристали триоксиду. У даному випадку можна було гарантувати однаковість умов наплення фулериту на ці два типи підкладок. Така “композитна” підкладка поміщалась у вакуумний пост і на неї наносились острівкові плівки фулериту. Підкладку нагрівали до 523 К. В цьому випадку, коли частинки

фулериту не є повністю ізольованими, для аналізу розподілу їх за розмірами доцільно було використати метод січних. Ступінь покриття острівковою плівкою підкладки в обох випадках складала приблизно 70 %. Аналіз показує, що середній розмір перерізів для часток фулериту на кристалі MoO<sub>3</sub> дорівнює 0,143 мкм, а на аморфній вуглецевій плівці – 0,118 мкм. Враховуючи, що плівки отримані в однакових умовах і ступінь покриття підкладки теж однакова, можна вважати, що трохи “грубіша” структура плівки на кристалі MoO<sub>3</sub> обумовлена більш високою “рухливістю” молекул фулериту, тобто більшим коефіцієнтом їх поверхневої дифузії порівняно із вуглецевою плівкою. На рис.5 ,б наведено електроннограму від плівки фулериту на кристалі MoO<sub>3</sub>. Електроннограма складається із точкових рефлексів, що відносяться до підкладки, і слабких за інтенсивністю дифракційних кілець від фулериту. Тобто острівкова плівка в цілому є полікристалічною, коли кожна частка довільно орієнтована по відношенню до решітки монокристалічної підкладки. Це означає, що при рості плівки фулериту на кристалі триоксиду молібдену епітаксія відсутня.

В процесі росту плівок фулериту на кристалі MoO<sub>3</sub> (без епітаксії) та на аморфній вуглецевій підкладці (523 К, V<sub>конд</sub> ~ 20 нм/хв) стадія утворення плоских огранених частинок не спостерігається (рис. 5). Відразу фіксується утворення округлих частинок, їх автокоалісценція і наступний стан коалісценції з утворенням суцільної плівки.

## Висновки

Електронно-мікроскопічні дослідження острівкових плівок фулериту C<sub>60</sub>, отриманих на різних підкладках, свідчать про існування в залежності від умов осадження і типу підкладки трьох основних механізмів росту. По-перше, при утворенні епітаксіальних плівок C<sub>60</sub> на NaCl та слюді при температурах підкладки 393 ÷ 523 К і швидкості конденсації приблизно 20 нм/хв спостерігається механізм росту типу: пара → плоскі огранені кристали → їх коалесценція. По-друге, при утворенні плівок C<sub>60</sub> без епітаксії на MoO<sub>3</sub> та вуглецевій плівці при температурі підкладки ~ 523 К і такій самій швидкості конденсації спостерігається механізм росту типу: пара → округлі кристали → автокоалесценція. У третьому випадку, коли утворюється суцільна плівка C<sub>60</sub> на NaCl при температурі підкладки ~ 433 К і більш високій швидкості конденсації на рівні 60 нм/хв спостерігається механізм росту: пара → аморфна фаза → кристал.

[1] Ю.М. Солонин, Е.А. Грайворонская, О.З. Галий. Структура и электрохимическая активность плёнок фуллерита C<sub>60</sub> // *Порошковая металлургия*, (11/12), сс. 92-100 (2001).



- [2] Х. Саадли. *Структура та теплове розширення тонких плівок фулериту C<sub>60</sub>*: Дис...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Харків, 117 с. (2004).
- [3] Л.М. Утевский *Дифракционная электронная микроскопия в металловедении*. Metallurgia, М. 583 с. (1973).
- [4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. 202 с. (1965).
- [5] Я.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич *Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок*. Наука, М. 320 с. (1972).

Yu.M. Solonin, E.A. Grayvoronskaya

## Electron Microscopy Investigations of C<sub>60</sub> Fullerite Films on Various Substrates

*Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine,  
Krzhyzhanovsky Str. 3, 03680, Kiev-142, Ukraine, e-mail: [Graiv@voliacable.com](mailto:Graiv@voliacable.com)*

Transmission electron microscopy investigations of discontinuous films of C<sub>60</sub> fullerite formed by deposition on different substrates (NaCl (100), mica, MoO<sub>3</sub> crystals and carbon amorphous film) were performed. It was shown that epitaxial growth of the films was observed in the case of deposition on NaCl and mica that is caused by similarity of structural motives of the correspondent planes of C<sub>60</sub> and the substrate by dimensional parameters and symmetry.