

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА C_{60}

А. Т. Пугачев, Е. С. Сыркин*, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко, Х. Саадли

*Харьковский государственный политехнический университет
310002, Харьков, Украина*** Физико-технический институт низких температур Национальной академии наук Украины
310164, Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 18 марта 1998 г.

В интервале температур от комнатной до азотной электронно-оптическими методами исследованы коэффициент теплового расширения α и структура пленок C_{60} толщиной $t \sim 3\text{--}10$ нм. Коэффициент теплового расширения определялся по температурному смещению дифракционных максимумов на электронограммах. Объектами исследования были ориентированные в плоскости (111) эпитаксиальные пленки C_{60} , конденсированные в вакууме на плоскость скола (100) NaCl. Обнаружен размерный эффект коэффициента теплового расширения, обусловленный влиянием поверхности. Установлено, что с уменьшением t величина α_f увеличивается и хорошо описывается выражением $\alpha_f = 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} + 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ нм} \cdot \text{K}^{-1} \cdot t^{-1}$. Из этой зависимости дана оценка коэффициента линейного расширения α_s поверхности C_{60} в плоскости (111). Величина α_s равна $60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что в несколько раз превышает объемное значение. Экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с теоретическими расчетами среднеквадратичных смещений молекул, находящихся в приповерхностной области.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фуллериты — новая молекулярная форма конденсированного углерода — являются объектом интенсивных исследований последних лет. Различным аспектам синтеза, структуры, свойств и применения фуллерита посвящены многочисленные исследования [1–3]. Самостоятельный интерес представляют исследования фуллерита в пленочном состоянии благодаря возможности вариации параметров структуры и геометрии в широких пределах при изменении условий конденсации [4]. При толщинах $t \leq 10$ нм существенный вклад в свойства пленок должны вносить поверхностные слои [5]. Это обстоятельство должно приводить к различию свойств, обусловленных ангармонизмом сил, действующих между молекулами C_{60} . К таким свойствам, прежде всего, относится тепловое расширение, характеризуемое коэффициентом α . Для рассматриваемого интервала геометрических размеров влияние поверхности должно более сильно проявляться для тел с большим периодом решетки. Фуллерит C_{60} принадлежит к таким объектам. Следует отметить, что тонкие пленки фуллерита из-за вандерваальсовского характера взаимодействия между молекулами C_{60} , являются удобным объектом для проверки теоретических моделей.

Настоящая работа посвящена исследованиям теплового расширения тонких конденсированных в вакууме пленок C_{60} в интервале температур от комнатной до азотной. Тепловое расширение экспериментально исследовано методом дифракции бы-

*E-mail: syrkin@ilt.kharkov.ua

стрых электронов на просвет по температурному смещению дифракционных максимумов на электронограммах [6]. Структура пленок C_{60} тестировалась также методами электронной микроскопии. Дифракционное изучение свойств обладает тем важным достоинством, что позволяет следить за структурой и состоянием исследуемого объекта в процессе теплофизического эксперимента. Это обстоятельство приобретает особую значимость при изучении пленочных объектов толщиной 1–10 нм. Исследование теплового расширения пленок таких толщин представляет самостоятельный интерес и позволяет в ряде случаев получить полезную информацию о свойствах поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки фуллерита получены методом испарения и конденсации в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па кристалликов чистотой не ниже 99.9%. Кристаллики C_{60} массой 10^{-4} – 10^{-3} г испарялись из кварцевого тигля, нагреваемого джоулевым теплом до температуры ~ 700 К. Подложкой был монокристалл NaCl. Конденсация осуществлялась на поверхность (001) NaCl. Подложка находилась при температуре ~ 360 К. Скорость конденсации составляла ~ 0.1 нм·с $^{-1}$. Для последующих электронно-оптических исследований пленки фуллерита отделялись от подложки и крепились на электронно-микроскопические сеточки. Для этого монокристалл с пленкой погружался под углом $\sim 20^\circ$ в дистиллированную воду. Пленка фуллерита отделялась от подложки в течение нескольких секунд благодаря частичному растворению NaCl. Затем пленка вылавливалась из воды на медные сеточки с размером ячейки ~ 0.05 мм.

Схема эксперимента по определению коэффициента теплового расширения пленок C_{60} методом дифракции быстрых электронов на просвет представлена на рис. 1. Образец крепился в криостате и помещался в электронограф. В электронографе образец был окружен экраном, охлаждаемым до температуры жидкого азота. Температура образца могла изменяться от комнатной до азотной. Образец и эталон располагались в одной плоскости, и электронный пучок проходил через них одновременно. Эталоном служила тонкая отожженная пленка Al. На фотопластинку регистрировалась электронограмма наложения от образца и эталона. Электронограммы (съемка на просвет) снимались при ускоряющем напряжении 40 кВ и плотности электронного пучка не более 10^{-6} А·см $^{-2}$, чтобы свести к минимуму влияние электронного пучка на исследуемый объект. Воз-

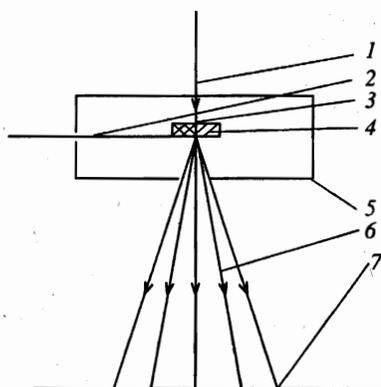


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — электронный пучок, 2 — криостат, 3 — эталон, 4 — образец, 5 — охлаждаемый экран, 6 — дифрагированные пучки от образца и эталона, 7 — флуоресцирующий экран (фотопластинка)

возможные инструментальные ошибки в измерении межплоскостных расстояний учитывались путем применения эталона. Для определения температурной зависимости постоянной электронографа $2L\lambda$ использовались литературные данные по зависимости периода решетки массивного алюминия от температуры [7]. Температура приставки и экрана измерялась медьконстантановыми термопарами с точностью $\pm 3^\circ$.

Толщина столь тонких конденсированных пленок C_{60} предварительно задавалась массой навески и геометрией испарения, контролировалась в процессе эксперимента кварцевым резонатором, а затем уточнялась на исследуемом участке электронографически путем определения величины размера узла обратной решетки в направлении нормали к пленке [8]. Для этого пленка наклонялась относительно электронного пучка, и по гониометру определялся угол, в пределах которого сфера отражения пересекает данный узел обратной решетки. Толщина пленок определялась по отражениям (220) и (422). Погрешность определения толщины оценивается в 10%. Исследованы пленки толщиной 3–10 нм.

Коэффициент теплового расширения α определялся по данным изменения межплоскостных расстояний в зависимости от температуры:

$$\alpha = \Delta d/d\Delta T, \quad (1)$$

где $\Delta d/d$ — относительное изменение межплоскостных расстояний за счет теплового расширения при изменении температуры на ΔT . Так как $\Delta d/d = -\Delta 2r/2r$, экспериментально величина $\Delta d/d$ измерялась по изменению расстояний $2r$ между дифракционными рефлексам на электронограмме. Значения $\Delta d/d$ определялись по рефлексам (422). Величина $\Delta 2r/2r$ измерялась на оптическом микроскопе с погрешностью $5 \cdot 10^{-4}$, что приводит к погрешности в определении коэффициента теплового расширения $\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Отметим, что определялось среднее для указанного интервала температур значение α . Причем при нормальном к пленке падении электронного пучка определяются значения $\Delta d/d$ и, следовательно, α в направлении параллельном поверхности пленки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронографических и электронно-микроскопических исследований пленки C_{60} были сплошными и имели гранецентрированную (ГЦК) решетку. Электронограммы (рис. 2) содержали отражения (220), (422), характерные для ориентации (111), когда плоскость (111) C_{60} параллельна плоскости скола (100) NaCl. Однако наряду с этим на электронограмме присутствовали отражения с межплоскостными расстояниями 0.86 и 0.43 нм, которые можно идентифицировать как рефлексы $1/3(422)$ и $2/3(422)$, обусловленные дефектами упаковки [9]. Следует отметить, что при существенных различиях в периодах решетки NaCl, $a = 0.564$ нм, и фуллерита C_{60} , $a = 1.42$ нм, в данной системе пленка — подложка имеют благоприятные ориентационные соотношения для эпитаксиального роста пленок C_{60} . Так, два периода решетки C_{60} с точностью до 1% равны пяти периодам решетки NaCl, и две диагонали [110] фуллерита C_{60} в пределах 2% соответствуют 7 периодам решетки NaCl. Однако проведенный анализ показал, что не реализуется ни параллельная, ни 45-градусная ориентировка. Наличие 24 рефлексов типа (220) и (422) вместо 6 ожидаемых для данной ориентировки свидетельствует о

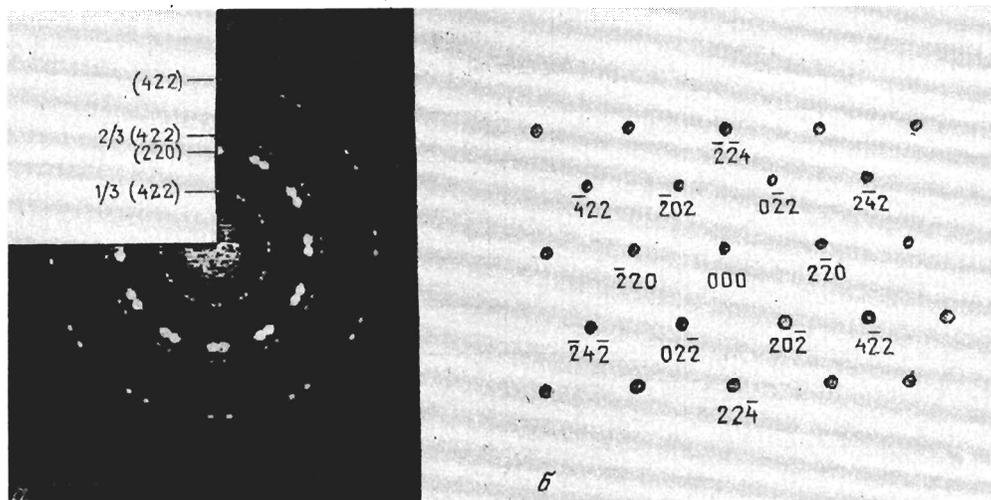


Рис. 2. Электронограмма пленки фуллерита толщиной 4.5 нм (а) и сечение обратной решетки ГЦК-кристалла с ориентацией (111) (б)

том, что структура пленок сформирована в результате четырехпозиционного эпитаксиального зарождения и последующего роста. По данным электронно-микроскопических темнопольных снимков средний размер кристалликов составлял 30–40 нм. По совершенству структуры исследуемые эпитаксиальные пленки C_{60} , ориентированные в плоскости (111), занимают промежуточное положение между текстурированными и монокристаллическими.

В таблице обобщены результаты прецизионного измерения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ пленок фуллерита C_{60} в интервале температур $T_1 - T_2$. Величина $\Delta d/d$ увеличивается с уменьшением толщины пленки. Так, для пленки толщиной 3.5 нм величина $\Delta d/d$ в 1.6 раза превышает значение $\Delta d/d$ массивного фуллерита [10, 11]. Измеренный дилатометрический эффект периода решетки тонких пленок C_{60} в исследованном интервале температур обусловлен как изменением $\Delta a/a$ благодаря тепловому расширению, так и изменением за счет фазового перехода фуллерита из ГЦК-решетки в простую кубическую (ПК) при $T \approx 260$ К. При $T < 260$ К молекулы C_{60} остаются на тех же позициях, но осью третьего порядка начинают ориентироваться вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Поэтому для количественной трактовки полученных экспериментальных данных необходимы сведения о зависимости периода решетки тонких пленок фуллерита C_{60} от температуры.

На рис. 3 представлена температурная зависимость периода решетки a пленок фуллерита C_{60} толщиной 4.5 нм. Из рис. 3 следует, что при $T \approx 260$ К наблюдается скачок, обусловленный фазовым переходом фуллерита из ПК- в ГЦК-решетку. Температура перехода, а также величина скачка в пленках хорошо согласуются с данными дилатометрических и рентгенографических исследований указанного фазового перехода в массивном фуллерите C_{60} , где величина $\Delta a/a$ составляет $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ [10, 11]. С учетом этих данных рассчитаны средние для указанного интервала температур коэффициенты линейного расширения пленок α_s . Отметим, что исследуемый интервал температур

Результаты прецизионного определения относительных изменений межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ пленок C_{60} толщиной t в интервале температур $T_1 - T_2$

t , нм	$T_1 - T_2$, К	$\Delta d/d \cdot 10^3$	$\alpha_f \cdot 10^6$, К ⁻¹
3.5	269 – 83	11.6	44 [12]
4.5	275 – 88	10.2	36
6	273 – 80	8.2	25
10	274 – 80	8.4	27
∞	273 – 80	7.1	19.5 [10]
∞	273 – 80	6.8	19 [11]

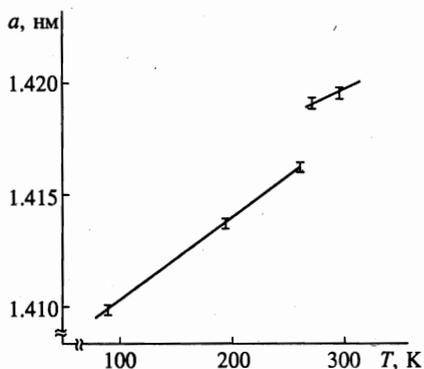


Рис. 3. Зависимость периода решетки a пленок фуллерита C_{60} толщиной 4.5 нм от температуры T

лежит выше дебаевской температуры фуллерита $\Theta_D \approx 70$ К [13]. Это позволяет не учитывать температурную зависимость коэффициента теплового расширения. В пользу этого свидетельствует линейная зависимость периода решетки пленок C_{60} от температуры (рис. 3). Исследованный интервал температур включал область (80–260) К ориентированной ПК-фазы и частично (260–275) К ГЦК-фазы. Из рис. 3 следует, что подавляющий вклад в изменение периода решетки, обусловленное тепловым расширением, вносит ориентированная фаза и, следовательно, измеряется ее коэффициент теплового расширения. Поэтому найденные средние значения коэффициента теплового расширения соответствуют этой фазе.

Интервал исследованных толщин пленок C_{60} с ориентацией в плоскости (111) соответствует 4–12 межплоскостным расстояниям. Для таких объектов вклад поверхностных и приповерхностных слоев в свойства становится существенным, так как молекулы в поверхностных и приповерхностных слоях имеют координационные числа отличные от объемных. Это приводит к тому, что, например, средний квадрат амплитуды колебаний молекул на поверхности $\overline{u_s^2}$ и в первых двух приповерхностных слоях выше соответствующих значений в объеме $\overline{u_v^2}$ [5]. Согласно [14] среднеквадратичные смещения

и коэффициенты теплового расширения связаны простым соотношением:

$$\overline{u_s^2}/\overline{u_v^2} \approx \alpha_s/\alpha_v. \quad (2)$$

Отсюда следует ожидать и завышенных значений коэффициентов линейного расширения для поверхностного и приповерхностных слоев.

При теоретической интерпретации результатов по измерению коэффициентов линейного расширения соотношение (2) является чрезвычайно удобным, поскольку это соотношение связывает сугубо ангармонические величины (коэффициенты линейного расширения) со среднеквадратичными смещениями, вычисленными в гармоническом приближении. Эффективным методом для вычисления температурных зависимостей среднеквадратичных смещений как поверхностных, так и глубинных молекул является метод якобиевых матриц [15, 16], известный в литературе еще под названием рекурсивного [17].

Среднеквадратичные смещения молекул в произвольной системе могут быть записаны как [15, 16]:

$$\overline{u_h^2} = \frac{\hbar}{2m} \int_0^{\lambda_m} \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\sqrt{\lambda}}{2kT} \right) \rho_h(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где λ — квадрат частоты колебаний, λ_m — его максимальное значение, а $\rho_h(\lambda)$ — так называемая спектральная плотность, порожденная вектором h . Порождающий вектор h соответствует смещению выбранной молекулы в одном из направлений. От того, находится ли выбранная молекула на поверхности или в объеме, и вычисляются среднеквадратичные смещения соответственно поверхностной $\overline{u_s^2}$ или глубинной $\overline{u_v^2}$ молекулы.

На рис. 4 и 5 приведены результаты вычислений температурных зависимостей $\overline{u_s^2}/\overline{u_v^2}$ методом якобиевых матриц по формуле (3) для модели ГЦК-кристалла с центральным взаимодействием между ближайшими соседями при различной ориентации поверхностной плоскости. Нетрудно заметить, что наибольшие различия в среднеквадратичных смещениях (~ 2.2) связаны с плоскостью (110), поскольку при такой ориентации молекула на поверхности имеет 7 ближайших соседей (вместо 12 в объеме); при ориентациях поверхности типа (100) и (111) соответственно 8 и 9. Кроме того, при ориентации поверхностной плоскости типа (110) имеет место существенная анизотропия колебаний в этой плоскости.

В случае ориентации (111) для смещений вдоль плоскости отношение $\overline{u_s^2}/\overline{u_v^2}$ в рамках рассматриваемой модели равно 1.2 (для нормальных смещений ≈ 2). Следует, однако, отметить, что результаты приведены для модели, в которой поверхностная дисторсия не учитывалась. Естественно, если это обстоятельство учесть, то величина отношения $\overline{u_s^2}/\overline{u_v^2}$ может существенно измениться [18, 19]. В реальных системах, как правило, при образовании поверхности взаимодействие между поверхностными и подповерхностными слоями значительно слабее, чем между глубинными. Это обстоятельство приводит к заметному возрастанию среднеквадратичных смещений молекул, находящихся в приповерхностной области.

В первом приближении коэффициент теплового расширения пленки толщиной t , которая имеет две свободные поверхности, можно представить в виде:

$$\alpha_f = \alpha_v + 2(\overline{\alpha}_s - \alpha_v)\Delta t/t, \quad (4)$$

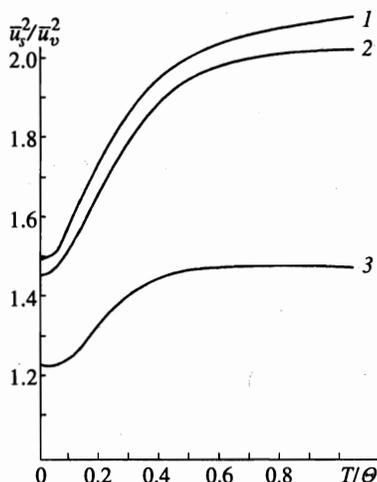


Рис. 4

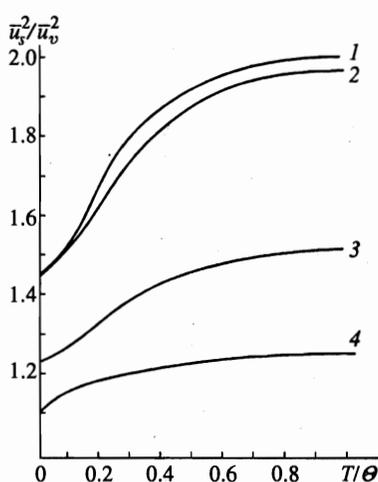


Рис. 5

Рис. 4. Температурные зависимости $\overline{u_s^2}/\overline{u_v^2}$ для поверхностной плоскости (110): 1, 2, 3 — в случае колебаний молекул соответственно вдоль [001], [110] и $[1\bar{1}0]$

Рис. 5. Температурные зависимости $\overline{u_s^2}/\overline{u_v^2}$ для поверхностных плоскостей типа (001) и (111): 1, 2 — в случае колебаний молекул в направлении, перпендикулярном соответственно плоскостям (001) и (111); 3, 4 — в случае колебаний молекул в направлении, параллельном соответственно плоскостям (001) и (111)

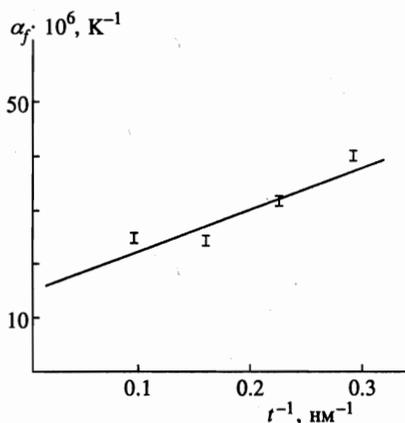


Рис. 6. Зависимость коэффициента теплового расширения пленок C_{60} от толщины

где Δt — наружный слой, который отличается по динамике кристаллической решетки от объемных слоев, $\overline{\alpha}_s$ — среднее для этого слоя значение коэффициента теплового расширения.

Экспериментальные данные по зависимости коэффициента теплового расширения пленок от толщины представлены на рис. 6. Как следует из рис. 6, α_f в исследуемом интервале толщин достаточно хорошо описываются выражением (4). Найденное из рис. 6 значение коэффициента теплового расширения массивного фуллерита C_{60} равно $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что близко к литературным данным [10, 11]. Величина $2(\overline{\alpha}_s - \alpha_v)\Delta t$ равна $8.3 \cdot 10^{-5} \text{ nm} \cdot \text{K}^{-1}$. Для определения α_s необходимы сведения о значении Δt . Теоретичес-

кие оценки показывают, что величина Δt соответствует двум межплоскостным расстояниям [5]. При указанной ориентации пленки и величине $d_{(111)} = 0.82$ нм принималось, что толщина приповерхностного слоя равна 1.64 нм. При этих значениях Δt величина $\bar{\alpha}_s$ составляет $40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Сведения об $\bar{\alpha}_s$ позволяют оценить коэффициент линейного расширения поверхностного атомного слоя α_s , представив $\bar{\alpha}_s = (\alpha_s + \alpha_v)/2$. Отсюда следует, что для наружного атомного слоя с ориентацией (111) коэффициент линейного расширения α_s в направлении параллельном поверхности пленки равен $60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Эта величина в 3.5 раза превышает объемное значение.

В заключение отметим, что найденное таким образом значение α_s представляется несколько завышенным. Рассмотрение пленки в виде очень тонкой совершенной плоскопараллельной пластинки является упрощенным. Реальная поверхность пленок из-за естественной шероховатости, как известно, в несколько раз превышает геометрическую. Поэтому в экспериментально измеряемый дилатометрический эффект $\Delta d/d$ вносит вклад не только параллельная, но и перпендикулярная к поверхности компонента теплового расширения. Некоторый вклад в измеряемый эффект $\Delta d/d$ вносят области, примыкающие к дефектам пленки, прежде всего, к границам кристалликов. Однако при размере кристалликов 30–40 нм этим вкладом, как показывают простые оценки, можно пренебречь. Отсюда следует, что экспериментальные и расчетные данные о коэффициенте теплового расширения поверхностного атомного слоя фуллерита C_{60} хорошо согласуются между собой с учетом приближения модели, а также реальной структуры и геометрии исследуемых объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Украины и Украинского фонда фундаментальных исследований (проект УСКО-97).

Литература

1. H. Kroto, Rev. Mod. Phys. **69**, 703 (1997).
2. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, УФН **163**, 33 (1993).
3. В. М. Локтев, ФНТ **18**, 217 (1992).
4. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*, Наука, Москва (1972).
5. А. Марадуин, *Дефекты и колебательный спектр кристаллов*, Мир, Москва (1968).
6. А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Изв. Акад. наук, сер. физ. **57**, 126 (1993).
7. M. E. Straumanis and C. L. Woodard, Acta Cryst. A **27**, 549 (1971).
8. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов*, Мир, Москва (1968).
9. W. B. Zhao, X.-D. Zhang, K. J. Luo et al., Thin Solid Films **232**, 149 (1993).
10. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 3774 (1992).
11. Л. С. Фоменко, В. Д. Нацк, С. В. Лубенец и др., ФНТ **21**, 465 (1995).
12. А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко, ФНТ **23**, 854 (1997).
13. W. P. Beyermann, M. F. Hundley, and Thompson, Phys. Rev. Lett. **68**, 2046 (1992).
14. V. E. Kenner and R. E. Allen, Phys. Lett. A **39**, 245 (1972).
15. В. И. Пересада, в сб. *Физика конденсированного состояния*, ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968), с. 172.
16. V. I. Peresada and E. S. Syrkin, Surface Science **54**, 293 (1976).
17. R. Haydock, in: *Solid State Physik*, ed. by H. Ehrenreich et al., Academic Press, New York (1980), Vol. 35, p. 129.
18. И. А. Господарев, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, Поверхность **2**, 23 (1996).
19. Е. С. Сыркин, ФНТ **2**, 1211 (1976).