

# ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И ДРУГИЕ ДВУМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

---

УДК 541.67

**Л.В. Баран**

Белорусский государственный университет  
г. Минск, пр. Независимости, 4, Беларусь, 220030

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНОК

---

***Ключевые слова:** фуллерит, тонкие пленки, структурно-фазовое состояние, атомно-силовая микроскопия, дифракция отраженных электронов*

*Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа, дифракции отраженных электронов исследованы особенности формирования структуры и фазового состава фуллеритовых пленок, легированных атомами меди. Установлена зависимость размера структурных элементов от атомной доли металла, обнаружены новые медьсодержащие фуллеритовые фазы.*

### **Введение**

Новая аллотропная фаза углерода – фуллерит – представляет собой молекулярный кристалл с гранецентрированной кубической или гексагональной плотноупакованной элементарной ячейкой. Из-за большого диаметра молекулы  $C_{60}$  (0,713 нм) эти ячейки содержат поры, превышающие по размеру большинство атомов металлов, что делает возможным легирование фуллерита этими металлами и получение новых соединений с интересными физико-химическими свойствами. Интерес к медь-фуллеритовым пленкам [1–5] обусловлен перспективой применения их в качестве функциональных устройств. Авторы работы [3] обнаружили перенос заряда от меди к молекуле фуллерена в пленках медь-фуллерен с соотношением количества атомов  $N_{Cu}:N_{C_{60}} = 40$ . Также установлено, что  $C_{60}$  может образовывать с кислородом и медью комплексы, уменьшающие симметрию кристаллической решетки

© Л.В. БАРАН, 2011

фуллерита [3, 5]. В работах [6–8] показано, что даже небольшое добавление меди в фуллерит может приводить к появлению сверхпроводящих свойств материала. Экспериментально обнаружен диамагнитный эффект в диапазоне температур 100–150 К и эффект Мейснера при 110 К. Однако механизм этой сверхпроводимости до сих пор не ясен. В результате исследования двухслойных пленок медь–фуллерен и однослойных с высоким содержанием меди (12 атомов меди на молекулу) в работах [9–11] установлено, что при совместной конденсации меди и фуллеренов образуется гетерофазная пленка, содержащая частицы фуллерита, фазу  $C_{60}C_{60}$  и пересыщенный твердый раствор, а термический отжиг двухслойных пленок приводит к образованию новой фазы.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей формирования структуры и фазового состояния пленок фуллерит–медь с низким содержанием металла.

### Методика эксперимента

Пленки получены методом термического испарения в вакууме на установке «ВУП-5М» при давлении остаточных паров воздуха не хуже  $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па. На неподогреваемые подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности 111 молекулы  $C_{60}$  и атомы меди конденсировались из совмещенного атомно-молекулярного потока. В качестве исходных материалов использовали химически чистую медь и фуллеритовый порошок  $C_{60}$  чистоты 99,9 %. Испарение металла и сублимация фуллеренов происходили одновременно из разных источников при температуре 1600 и 870 К соответственно. Расстояние от испарителей до подложек составляло 10 см, что обеспечивало равномерность распределения элементов в атомно-молекулярном потоке. Концентрацию компонентов в пленках задавали массой навесок фуллеритового порошка и меди, а затем контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа. Атомная доля металла в образцах составила 0,5; 1; 2 и 4%, толщина пленок –

300 нм. Структуру поверхности исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа «Solver P47-PRO» и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «LEO-1455 VP». Фазовый состав пленок определяли методами рентгеновской и электронной дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-4 и приставки для фазового анализа к СЭМ «HKL Channel 5» соответственно. Распределение элементов на поперечном сечении пленки определяли методом рентгеноспектрального микроанализа. Для этого подготавливали поперечный скол образца, заливали специальной эпоксидной смолой, предназначенной для пробоподготовки, и полировали на установке «TegraPol» фирмы «Struers». На последней стадии использовали коллоидную кремниевую суспензию для заключительного полирования, что обеспечивало тонкую полировку без деформации поверхностного слоя. В растровом электронном микроскопе в режиме сканирования электронным лучом вдоль заданной линии производили запись спектра характеристического излучения линий углерода и меди.

### Результаты и их обсуждение

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что при конденсации пленок фуллерит–медь с атомной долей металла 0,5; 1; 2 и 4% на подложки из окисленного монокристаллического кремния формируется однородная структура с крупными лепестковыми образованиями на поверхности (рис. 1). Медь распределена равномерно по толщине пленки (рис. 2а, в). Зависимости плотности и размера образований от концентрации меди в образцах не выявлено: для всех концентраций характерный размер лепестковых образований составляет 1–3 мкм, а плотность – 1–2 на 100 мкм<sup>2</sup>.

Методом рентгеноспектрального микроанализа показано, что крупные образования состоят из углерода (рис. 2б, г). Для определения фазы углерода применяли метод дифракции отраженных электронов [12]. Электронный луч фокусировался на лепестковом образовании (точка А на рис. 1б), и из локальной области

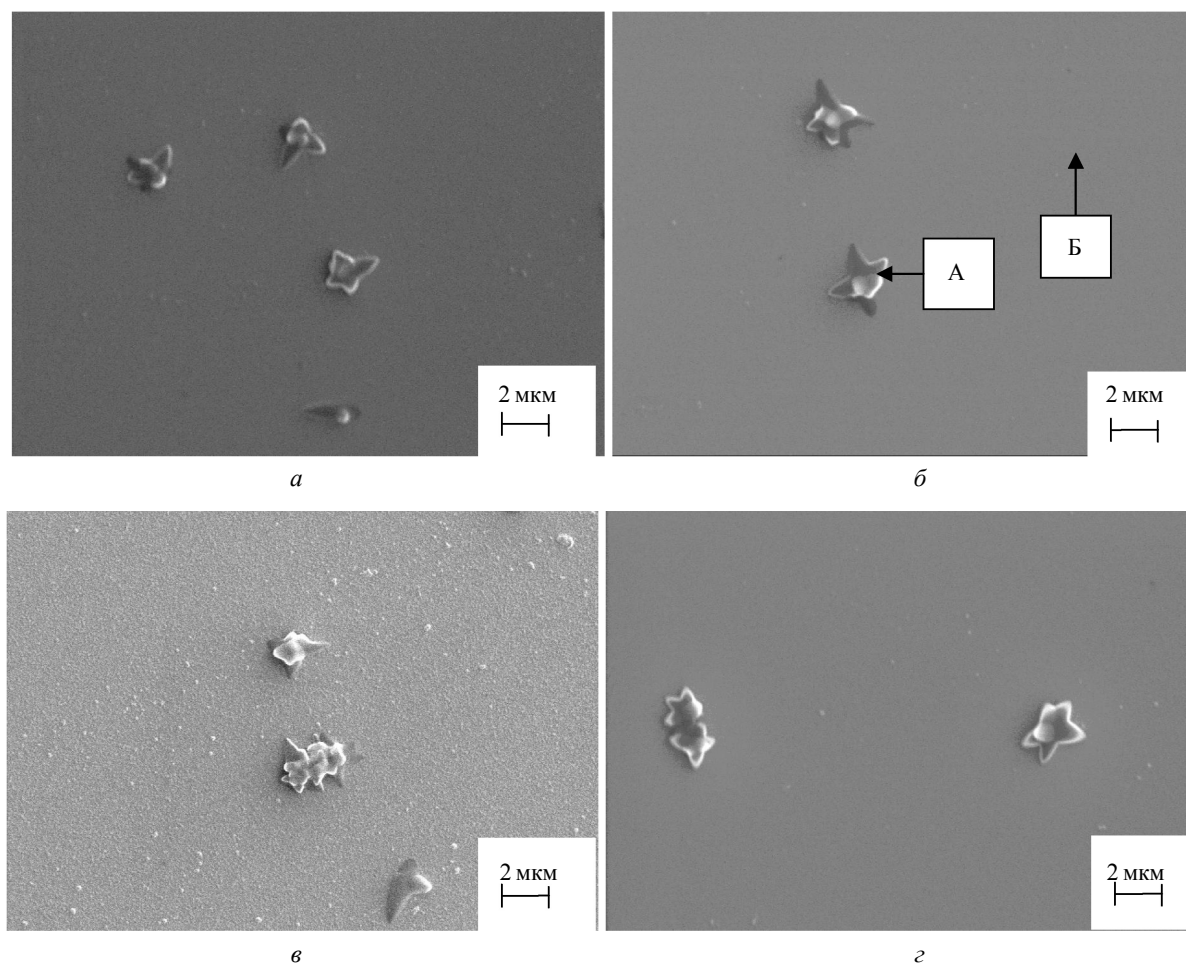


Рис. 1. Структура свежеприготовленных пленок фуллерит–медь с различной атомной долей металла: 0,5% (а), 1% (б), 2% (в), 4% (г)

на поверхности образца получалась дифракционная картина в виде полос Кикучи (рис. 3а). Область генерации электронов по глубине составляет несколько десятков нанометров, по площади поверхности – порядка 0,3–0,5 мкм<sup>2</sup>. Экспериментальную картину кикучи-линий идентифицировали программой обработки путем сравнения ее с рассчитанными для исследуемой фазы картинками и тем самым определяли ориентацию кристалла относительно поверхности образца. Установлено, что лепестковые образования представляют собой кристаллиты фуллерита с гранецентрированной кубической решеткой (рис. 3б), причем грани

лепестков, параллельные плоскости поверхности пленки, имеют различные индексы (123), (113), (133). Получить картину линий Кикучи вне кристаллитов (точка Б на рис. 1б) не удалось, так как размер структурных элементов пленок фуллерит–медь меньше предела разрешения метода, достигаемого на микроскопе «LEO-1455 VP».

Образование кристаллитов на поверхности пленок может быть обусловлено релаксацией внутренних механических напряжений, возникающих в пленках из-за несоответствия параметров кристаллических решеток меди (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 0,36150$  нм) и фуллерита (пр. гр.  $P6[3]/mmc$ ,

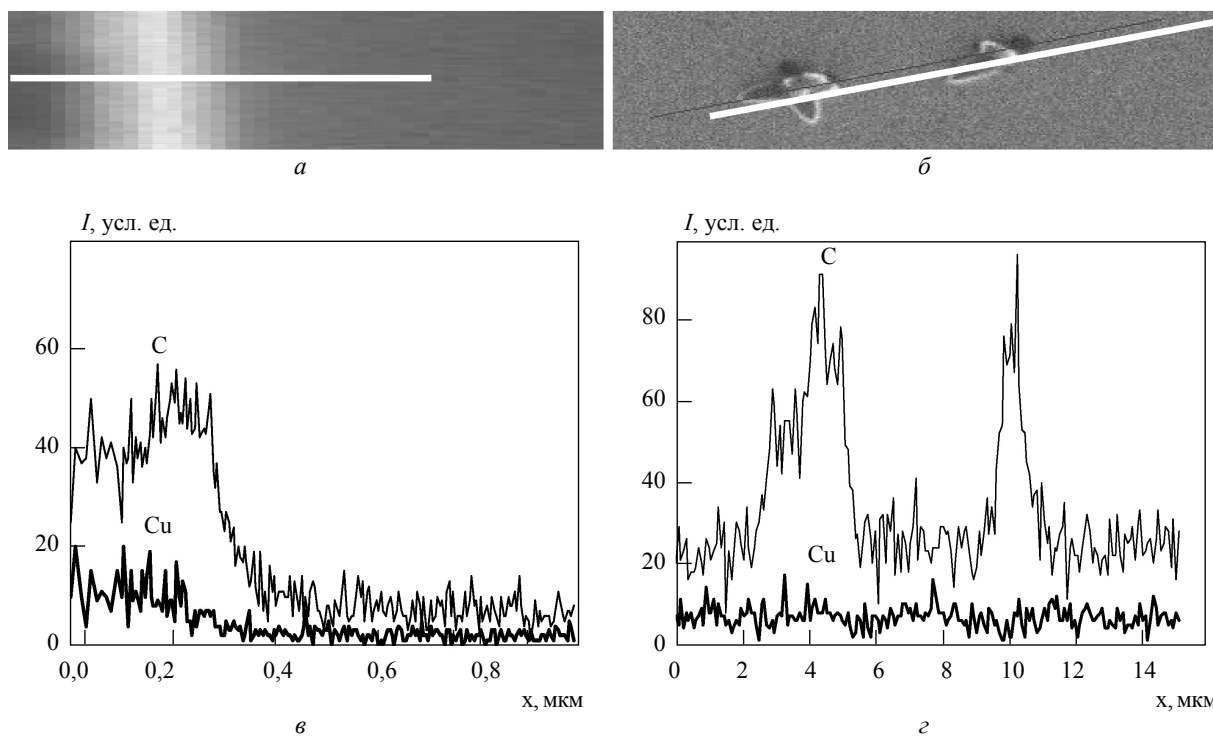


Рис. 2. Структура (а, б) и распределение элементов вдоль выделенной линии (в, з) в медьсодержащих фуллеритовых пленках с атомной долей меди 4%: поперечное сечение пленки (а, в); поверхность пленки (б, з)

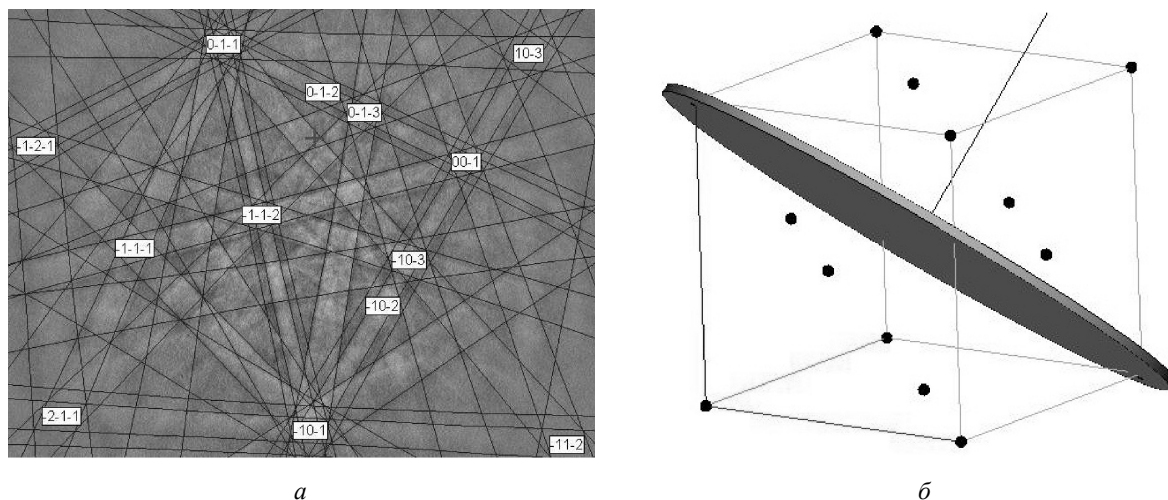


Рис. 3. Индексированные линии Кикучи (а), полученные при дифракции отраженных электронов на пластинчатом кристаллите, и изображение элементарной ячейки фуллерита (б) с выделенной плоскостью (123), параллельной поверхности пленки

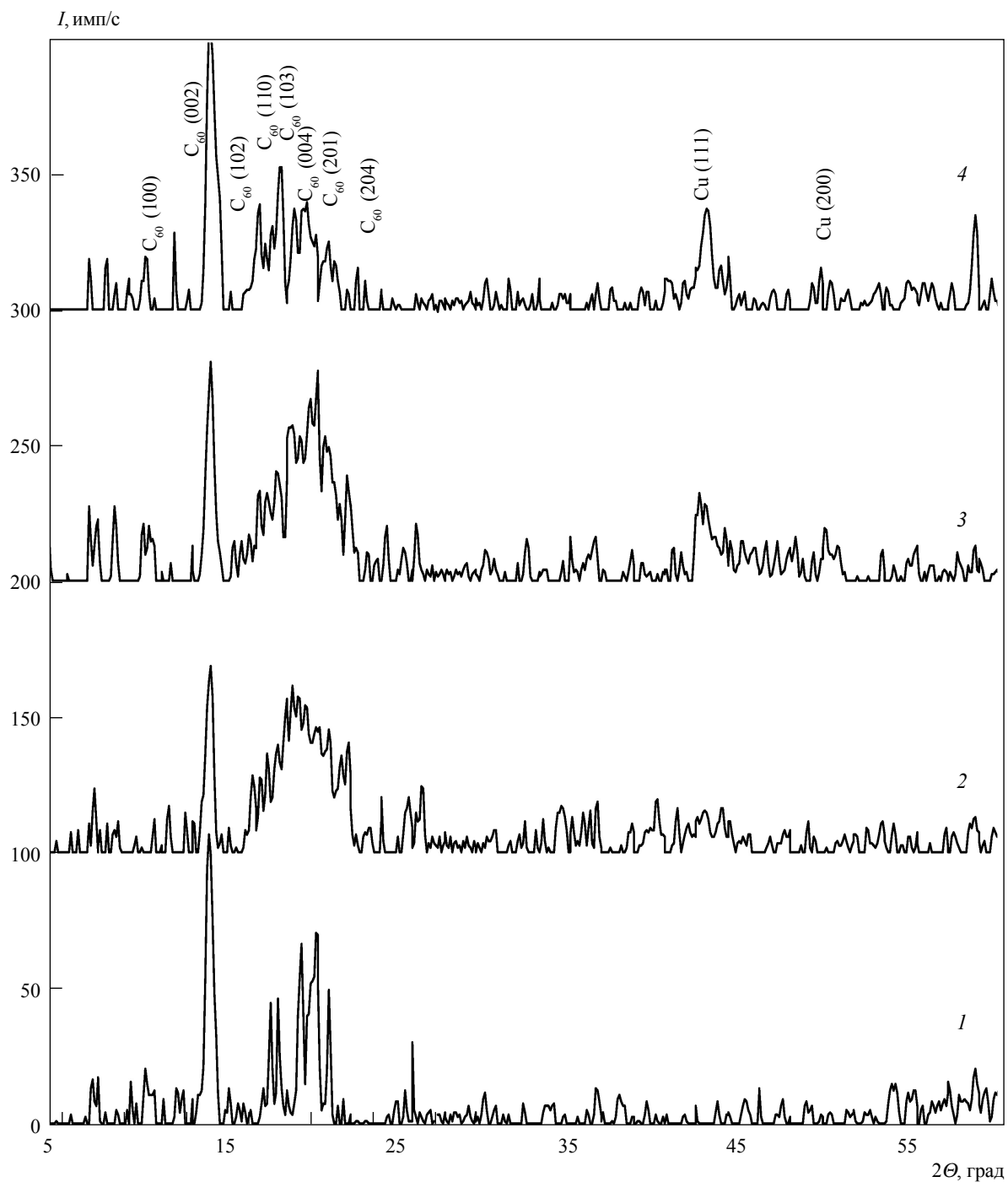


Рис. 4. Рентгенограммы медьсодержащих фуллеритовых пленок с различной атомной долей металла: 1 – 0,5%; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 4%

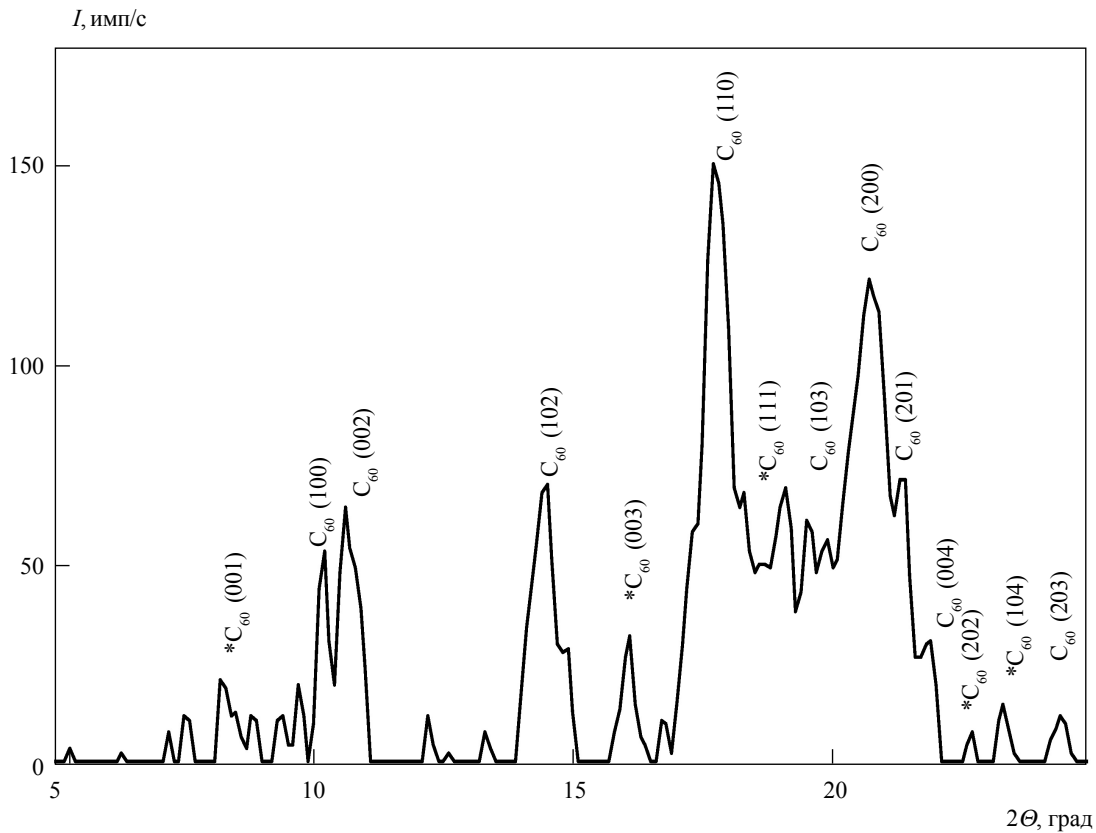


Рис. 5. Дифрактограмма фуллеритовой пленки  $C_{60}$

$a = 1,0020$  нм,  $c = 1,6381$  нм), различия коэффициентов теплового расширения контактирующих фаз и дефектов структуры.

Самопроизвольный рост нитевидных кристаллов впервые обнаружен на оловянных покрытиях в середине прошлого столетия. С тех пор опубликовано множество статей о механизме роста подобных структур и методах их получения. Рост лепестковых кристаллитов, наблюдаемых на поверхности пленок фуллерит–медь, можно объяснить, используя диффузионно-дислокационную модель Сирса [13], суть которой заключается в следующем: вдоль оси кристалла осуществляется винтовая дислокация, которая создает на торце незарастающую ступеньку и тем самым обеспечивает непрерывный, почти безбарьерный рост кристалла. Источником энергии являются внутренние механические напряжения. Рост в виде тонких лепестков

может быть вызван спиральными источниками, выходящими на две взаимно перпендикулярные поверхности. Лепестки образуются путем либо зарастания перемычек между соседними параллельными нитевидными кристаллами, либо расширения призматических граней в противоположные стороны. Наиболее вероятным источником винтовой дислокации является подложка, точнее отдельные ее кристаллы. Винтовая дислокация может возникать также при обрастании примесной частицы.

Наличие внутренних механических напряжений в пленках фуллерит–медь подтверждается и методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы образцов с различной концентрацией меди представлены на рис. 4. В области малых углов на всех рентгенограммах наблюдается гало небольшой интенсивности, образованное линиями, соответствующими отражени-

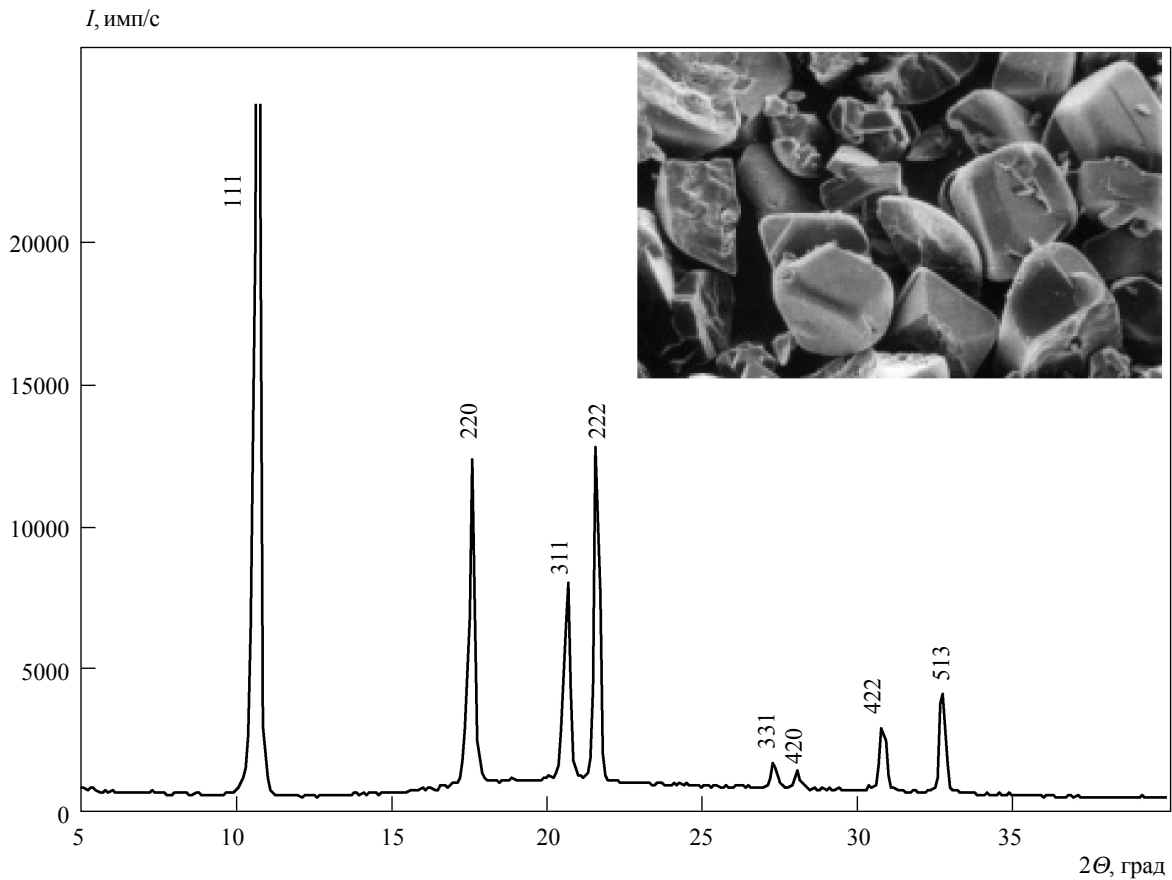


Рис. 6. Структура и дифрактограмма фуллеритового порошка  $C_{60}$

ям от плоскостей фуллеритовой фазы гексагональной модификации. Отражения меди (111) и (200) появляются на рентгенограммах образцов с атомной долей металла 2 и 4%.

Даже довольно низкая атомная доля Cu (0,5%) в пленках, конденсированных на окисленный монокристаллический кремний, вызывает перераспределение интенсивности линий на дифрактограмме по сравнению с чистой фуллеритовой пленкой (рис. 5), что доказывает появление текстуры роста в пленках. При росте пленки в ней происходят с высокой интенсивностью процессы коалесценции и рекристаллизации, приводящие к тому, что сохраняются и растут только благоприятно ориентированные кристаллиты.

На всех спектрах рентгеновской дифракции присутствуют линии фуллеритовой фазы  $C_{60}$  преимущественно с гексагональной плотноупакованной решеткой, хотя кристаллиты порошка, используемого для получения пленок, имели ГЦК-решетку. На рис. 6 представлены структура и дифрактограмма фуллеритового порошка, который использовался для напыления пленок. Размер кристаллитов составляет 80–120 мкм. На дифрактограмме порошка  $C_{60}$  выделяются узкие интенсивные линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220), (311) и (222) гранцентрированной кубической решетки фуллерита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 1,4170$  нм). После конденсации на подложке из окисленного кремния

молекулы  $C_{60}$  образуют кристаллическую структуру с гексагональной плотноупакованной решеткой (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 1,0020$  нм,  $c = 1,6381$  нм). На дифрактограмме также присутствует ряд линий небольшой интенсивности (отмечены звездочкой), которые индицируются в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6/mmm$ ,  $a = 1,0020$  нм,  $c = 1,6162$  нм). Трансформация ГЦК-решетки фуллерита в ГПУ-решетку при получении образцов, возможно,

ности (отмечены звездочкой), которые индицируются в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P6/mmm$ ,  $a = 1,0020$  нм,  $c = 1,6162$  нм). Трансформация ГЦК-решетки фуллерита в ГПУ-решетку при получении образцов, возможно,

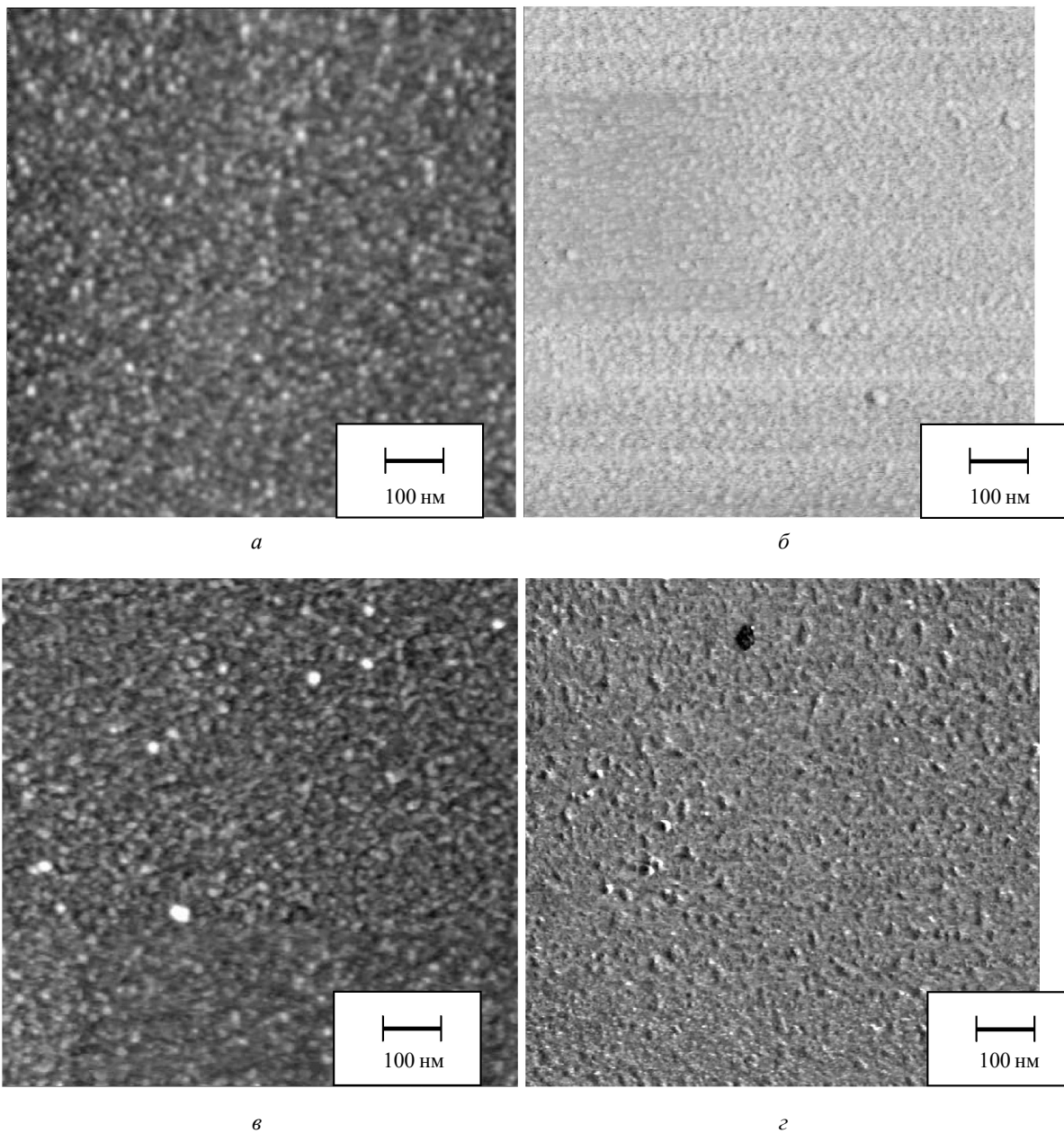


Рис. 7. АСМ-изображения топографии (а, в) и латеральных сил на поверхности (б, г) пленок фуллерит–медь с атомной долей меди 0,5 (а, б) и 1% (в, г)



вызвана высокой скоростью роста фуллеритовой пленки (1 нм/с).

На дифрактограммах пленок фуллерит–медь наблюдаются искажения рентгеновских максимумов разного вида: уширение брэгговских линий со сложной формой их профилей, обуслов-

ленное дефектами упаковки, т. е. сочетанием трехслойной кубической и двухслойной гексагональной упаковки; расщепление пиков; появление дополнительных сверхструктурных линий вследствие закономерного чередования атомов меди и молекул фуллерена.

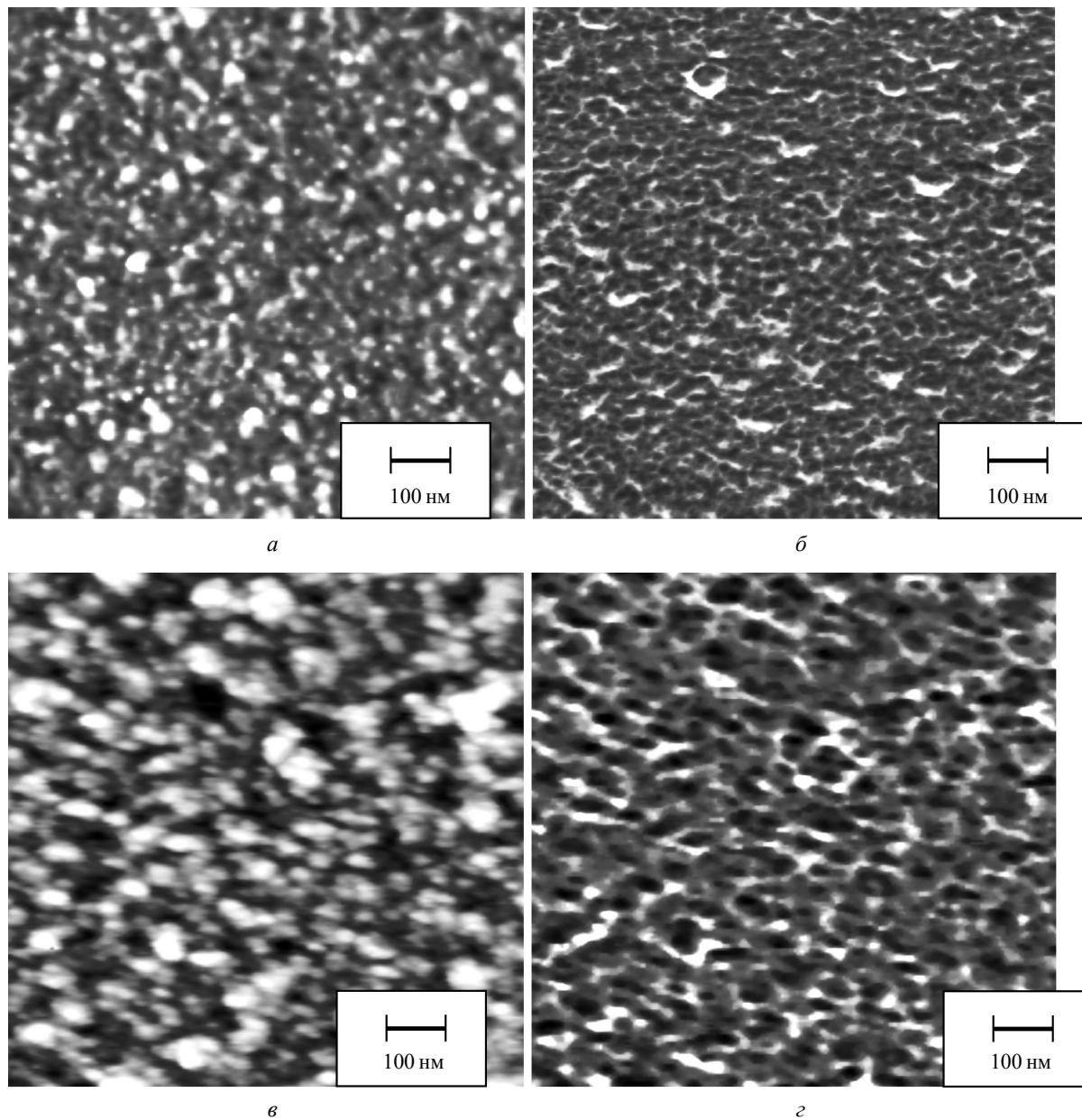


Рис. 8. АСМ-изображения топографии (*а, в*) и латеральных сил на поверхности (*б, г*) пленок фуллерит–медь с атомной долей меди 2 (*а, б*) и 4% (*в, г*)

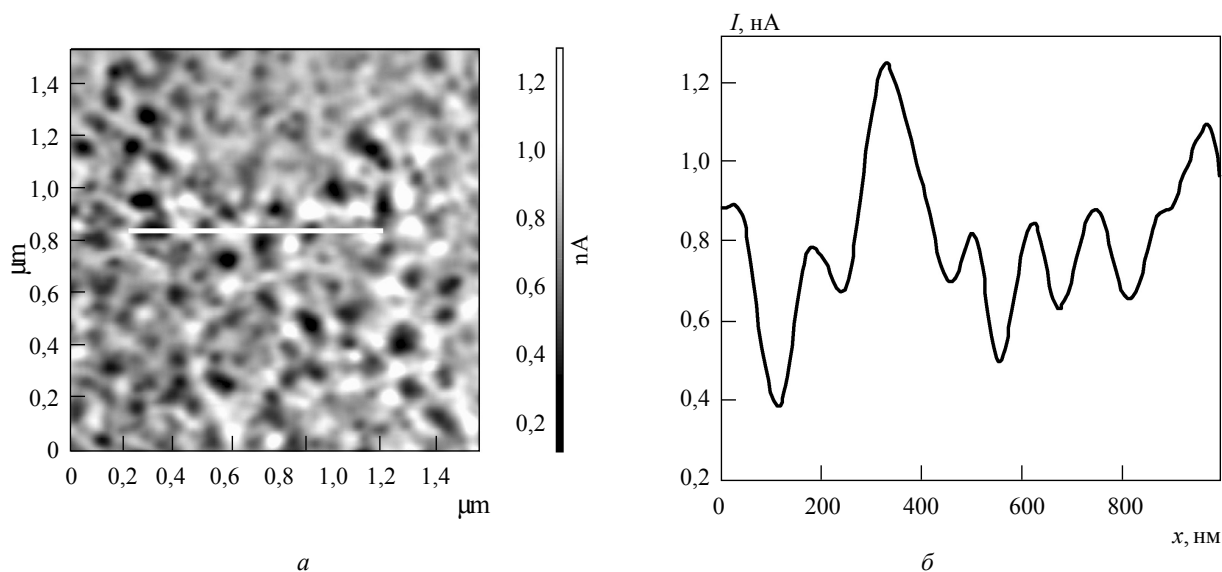


Рис. 9. ЭСМ-изображение (а) и профиль сечения (б) распределения z-составляющей емкости системы зонд–пленка  $C_{60}$ -4% Cu

В медьсодержащих фуллеритовых пленках с атомной долей меди 2% (рис. 4) на рентгенограмме между пиками меди (111) и (200) наблюдается ряд линий, появление которых может быть обусловлено упорядоченным расположением атомов меди в фуллеритовой решетке, например, заполняются все октаэдрические или тетраэдрические пустоты. При атомной доле меди 4% формируется гетерофазная пленка, состоящая из фуллерита, меди и включений новой фазы. Установлено, что центр тяжести линий (111) и (220) Cu смещен в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметра решетки меди по сравнению с табличными данными, т. е. решетка меди растянута. При этом наблюдается расщепление рентгеновских максимумов как следствие искажения кристаллической решетки и понижения симметрии кристалла.

Детальное исследование структуры пленок проведено методом атомно-силовой микроскопии. Для выявления однородности распределения меди на поверхности образец сканировали в режиме латеральных сил [14]. При сканировании по методу постоянной силы перпендикулярно продольной оси кантилевера помимо

изгиба кантилевера в нормальном направлении происходит также и его торсионный изгиб. Он обусловлен моментом силы, действующей на зонд. При сканировании гладкой поверхности с участками с различными коэффициентами трения угол скручивания меняется на каждом участке. Это позволяет проводить измерения локальной силы трения.

Установлено, что пленки фуллерит–медь с атомной долей Cu 0,5% имеют гранулированную структуру со средним размером гранул 15 нм (рис. 7а). Сканирование пленки в режиме латеральных сил показало однородность распределения сил трения (отсутствие контраста на изображении), что свидетельствует об однородности фазового состава образца (рис. 7б).

На рис. 7в представлено АСМ-изображение поверхности пленок фуллерит–медь с атомной долей меди 1%. Обнаружено, что пленка имеет однородную гранулированную структуру со средним размером гранул 20 нм. На АСМ-изображении распределения латеральных сил по поверхности таких образцов наблюдается незначительный контраст: на сером фоне видны яркие гранулы, что свидетельствует о

наличии различных фаз в образце меди и фуллерита (рис. 7з).

Увеличение атомной доли меди в пленках до 2% приводит к увеличению среднего размера гранул до 30 нм (рис. 8а). В этих образцах распределение латеральных сил по поверхности пленок неоднородно: на сером фоне выделяются темные образования, которые предположительно являются частицами меди (рис. 8б).

Структура пленок фуллерит–медь с максимальной атомной долей меди 4% существенно отличается от структуры пленок с меньшим содержанием металла. Так, на рис. 8в можно выделить два типа образований – мелкие гранулы со средним размером 15 нм и крупные образования неправильной формы диаметром 50 нм. Распределение латеральных сил по образцу неоднородно, что свидетельствует о присутствии в пленках фаз с различными механическими свойствами. Гетерофазность пленки подтверждается и методом электросилового микроскопии. Так, на изображениях распределения емкости системы зонд–пленка имеется три вида контраста: яркие точки, черные и серые (рис. 9а), что свидетельствует о неоднородности распределения поверхностного заряда на образце. Яркие области предположительно соответствуют фуллериту, так как удельное электросопротивление  $C_{60}$  составляет  $10^7$  Ом·см [15], черные – конгломератам меди, а серые – интеркалированному металлом фуллериту. На профиле сечения можно также выделить три области, соответствующие значениям сигнала, пропорционального емкости системы зонд–пленка, величиной 0,4; 0,8 и 1,2 нА.

## Выводы

Установлено, что медьсодержащие фуллеритовые пленки имеют гранулированную структуру, причем размер структурных элементов увеличивается с возрастанием атомной доли меди и составляет 15, 20, 30 и 50 нм для пленок с 0,5; 1; 2 и 4% меди соответственно. На поверхности свежеконденсированных пленок обнаружены крупные лепестковые образования фуллерита кубической модификации, рост которых обуслов-

лен релаксацией внутренних механических напряжений, возникающих в пленках из-за несоответствия параметров решеток контактирующих фаз и дефектов структуры. Фазовый состав пленок  $C_{60}$ –Cu с атомной долей металла 0,5; 1; 2 и 4% меняется от интеркалированной медью структуры фуллерита до гетерофазного композита, состоящего из фуллерита гексагональной и кубической модификации и кластеров меди.

Методами атомно-силової та сканувальної електронної мікроскопії, рентгенофазового й рентгеноспектрального мікроаналізу, дифракції відбитих електронів досліджено особливості формування структури та фазового складу фуллеритових плівок, легованих атомами міді. Установлено залежність розміру структурних елементів від атомної частки металу, виявлено нові мідьмісні фуллеритові фази.

**Ключові слова:** фуллерит, тонкі плівки, структурно-фазовий стан, атомно-силова мікроскопія, дифракція відбитих електронів

By means of atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray microanalysis, electron backscatter diffraction (EBSD) the features of formation of the structure and phase composition of fullerite films, alloyed by copper atoms have been investigated. Dependence of the size of structural elements on a nuclear share of metal is established, are found out new copper containing fullerite phases.

**Key words:** fullerite, tin films, the structure and phase composition, atomic force microscopy, electron backscatter diffraction (EBSD)

1. Characteristic of interface effect in Cu– $C_{60}$  granular films / Xiang Li, Tang Y.J., Zhao H.W. et al. // Applied Physics Letters. – 2000. – 77, N 7. – P. 984–986.
2. Rappich Heterometallic fullerides of Fe and Cu groups with the composition  $K_2MC_{60}$  (M = Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+1</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Ag<sup>+1</sup>) / Bulychev B.M., Lunin R.A., Krechetov A.V. et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – 65, N 2–3. – P. 337–342.
3. Понов Б.П. Исследование медь-углеродных систем методом ЭПР // Физика и техника полупроводников. – 2005. – 39, № 4. – С. 479–481.
4. One-dimensional chains of  $C_{60}$  molecules on Cu(2 2 1) / Tamai A., Auwärter W., Sepek C. et al. // Surface Science. – 2004. – 566–568, Part. 1. – P. 633–637.
5. Structural and chemical modifications in Cu-supported  $C_{60}$  thin films exposed to an atmosphere of air or iodine / Katz E.A., Faiman D., Shtutina S. et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2001. – 304, N 1–4. – P. 348–356.

6. Приходько А.В., Коньков О.И. Наблюдение эффекта Мейснера в медьсодержащих фуллеридах // Физика и техника полупроводников. – 2001. – 35, № 6. – С. 687–689.
7. Медь-кислородные субструктуры в аллотропных формах углерода (графит и фуллерен) / Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Степанова Т.Р. и др. // Физика твердого тела. – 1999. – 41, № 4. – С. 748–750.
8. Приходько А.В., Коньков О.И. Школа В.Ф. Мастерова и фуллереновые исследования на кафедре экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета // Физика и техника полупроводников. – 2002. – 36, № 11. – С. 1286–1290.
9. Шпилевский Э.М., Баран Л.В., Окатова Г.П. Структурно-фазовый состав пленок  $Cu-C_{60}$ , полученных конденсацией в вакууме из совмещенного атомно-молекулярного потока // Перспективные материалы. – 2003. – № 3. – С. 56–61.
10. Баран Л.В., Шпилевский Э.М., Ухов В.А. Образование фаз в слоях медь-фуллерит при отжиге в вакууме // Вакуумная техника и технология. – 2004. – 14, № 1. – С. 47–52.
11. Баран Л.В., Гусакова С.В. Образование новой фазы с наноразмерными элементами структуры в медь-фуллеритовых пленках при отжиге // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 12. – С. 49–52.
12. Engler O., Randle V. Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture, and orientation mapping. – CRC Press, 2010. – 417 p.
13. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. – М.: Наука, 1969. – 155 с.
14. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.
15. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 1. – С. 92–99.