

Размерный дилатометрический эффект в тонких пленках фуллерита C_{60}

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

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

Статья поступила в редакцию 17 октября 1996 г., после переработки 27 ноября 1996 г.

Методом дифракции быстрых электронов на просвет определено изменение периода решетки $\Delta a/a$ монокристаллических пленок фуллерита C_{60} толщиной менее 10 нм. В интервале температур от комнатной до азотной величина $\Delta a/a$ увеличивается с уменьшением толщины пленок. По этим данным определены коэффициенты линейного расширения пленок α_f и поверхностного атомного слоя α_s . Величина α_s вдоль плоскости (111) равна $(55 \pm 15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Методом дифракції швидких електронів на проходження вивчено зміну періоду ґратки $\Delta a/a$ монокристалічних плівок фулеріту C_{60} завтовшки менш 10 нм. У інтервалі температур від кімнатної до азотної величина $\Delta a/a$ збільшується із зменшенням товщини плівок. За цими даними визначено коефіцієнти лінійного розширення плівок α_f та поверхневого атомного шару α_s . Величина α_s вздовж площини (111) дорівнює $(55 \pm 15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

PACS: 74.70.Wz, 74.76.-w

Известно, что свойства наноразмерных объектов (пленки, кристаллы) определяются свойствами не только объемных, но и поверхностных и приповерхностных слоев [1]. Исследование свойств таких объектов представляет самостоятельный интерес и в ряде случаев позволяет получить полезную информацию о динамике решетки поверхности. Различным аспектам структуры и свойств фуллерита посвящены многочисленные исследования [2]. Между тем данные о тепловом расширении пленок отсутствуют. В настоящей работе излагаются результаты электронографического изучения теплового расширения монокристаллических пленок фуллерита C_{60} толщиной менее 10 нм. Из экспериментальных данных по тепловому расширению тонких пленок определен коэффициент теплового расширения наружного атомного слоя фуллерита.

Пленки фуллерита получены методом испарения и конденсации в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па монокристаллов C_{60} чистотой не хуже 99,9% на скол NaCl при комнатной температуре. Для последующих электроннооптических исследований пленки отделялись в воде и вылавливались на сеточки. Из-за малой толщины пленки покрывали лишь малую часть ячеек

сеточки, так что каждый участок можно рассматривать как консольный, т.е. свободный.

Электронограммы (съемка на просвет) снимались при ускоряющем напряжении 40 кэВ и плотности электронного пучка менее $10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Возможные инструментальные ошибки в измерении межплоскостных расстояний учитывались путем применения эталона и контроля положения исследуемого образца относительно фотопластинки в процессе эксперимента [3]. Температура образца изменялась от комнатной до азотной. Приставка с образцом была окружена экраном, охлаждаемым до азотной температуры. Температура приставки измерялась медь-константановой термопарой с точностью $\pm 3^\circ$.

Толщина столь тонких монокристаллических пленок t предварительно задавалась массой навески и геометрией условий испарения, а затем определялась электронографически по величине узла обратной решетки в направлении нормали к пленке [4]:

$$t = d(\Delta\phi)^{-1}, \quad (1)$$

где d — межплоскостное расстояние; $\Delta\phi$ — угол, в пределах которого сфера отражения еще пересекает заданный узел обратной решетки с

индексами Мюллера hkl . Для определения угла $\Delta\varphi$ пленка наклонялась относительно электронного пучка, и по гониометру находили угол, в пределах которого рефлекс с выбранными индексами hkl еще наблюдается на электронограмме. Толщину пленок рассчитывали по отражениям (220) с погрешностью 10%. Были исследованы две серии пленок толщиной 3,5 и 6 нм.

Коэффициент теплового расширения α определялся по данным изменения периода решетки в зависимости от температуры:

$$\alpha = \Delta d/d (\Delta T)^{-1}, \quad (2)$$

где $\Delta d/d$ — относительное изменение межплоскостных расстояний вследствие теплового расширения при изменении температуры на ΔT . Поскольку $\Delta d/d = -2\Delta r/2r$, величину $\Delta d/d$ измеряли по изменению расстояний $2r$ между дифракционными рефлексами на электронограмме для рефлексов (422). Погрешность измерения $2\Delta r/2r$ на оптическом микроскопе составляла $5 \cdot 10^{-4}$, что приводит к погрешности $\pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в определении α . Отметим, что для указанного интервала температур определялось среднее значение α . Причем при нормальном к пленке падении электронного пучка значения $\Delta d/d$ и, следовательно, α находим в направлении, параллельном поверхности пленки.

По данным электронографических и электронно-микроскопических исследований пленки C_{60} были сплошными, монокристаллическими и имели

ГЦК решетку с периодом близким к периоду для массивного образца. Электронограммы (рис. 1) содержали отражения (220) и (422), что свидетельствует о том, что плоскость (111) пленки C_{60} параллельна плоскости (100) NaCl. Наряду с этим присутствовали отражения с межплоскостными расстояниями 0,86 и 0,43 нм, которые можно идентифицировать как рефлекс, обусловленные дефектами упаковки $1/3$ (422) и $2/3$ (422) [5]. Анализ показывает, что, несмотря на существенные различия в периодах решеток хлористого натрия $a = 0,564$ нм и фуллерита C_{60} $a = 1,42$ нм, в данной системе пленка — подложка имеются необходимые благоприятные ориентационные соотношения для монокристаллического роста пленок C_{60} . Так, два периода решетки C_{60} с точностью до 1% соответствуют пяти периодам решетки NaCl.

В таблице представлены 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 значение $\Delta d/d$ в 1,6 раза превышает значение $\Delta d/d$ для массивного фуллерита.

Таблица

Значения относительных изменений межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ и среднего коэффициента линейного расширения α_f пленок фуллерита C_{60} в интервале температур $T_1 - T_2$

t , нм	$T_1 - T_2$, К	$\Delta d/d \cdot 10^3$	$\alpha_f \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$
3,5	269–83	11,6	44
6	273–80	8,2	25
∞	273–80	6,8 [7]	19 [7]
∞	273–80	7,1 [6]	19,5 [6]

Измеренный dilatометрический эффект межплоскостных расстояний в исследованном интервале температур обусловлен как тепловым расширением, так и фазовым переходом фуллерита из ГЦК решетки в простую кубическую при $T \approx 260$ К. По данным dilatометрических и рентгенографических исследований, величина $\Delta d/d$ при указанном фазовом переходе составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ [6,7]. С учетом этого рассчитаны коэффициенты линейного расширения пленок α_f , которые приведены в таблице. Исследованный интервал температур включал область (90–260 К) упорядоченной C_{60} фазы. Найденные средние

Рис. 1. Электронограмма пленки фуллерита C_{60} толщиной 3,5 нм при $T = 270$ К. Масштаб электронограммы $2L\lambda = 20,6$ нм·мм.

значения коэффициента теплового расширения соответствуют этой фазе.

Полученные данные о коэффициентах линейного расширения очень тонких пленок позволяют оценить коэффициент линейного расширения поверхностного атомного слоя α_s , связанный с коэффициентом линейного расширения в объеме α_v соотношением [8]

$$\alpha_s/\alpha_v \approx \overline{u_s^2}/\overline{u_v^2}, \quad (3)$$

где $\overline{u_s^2}$, $\overline{u_v^2}$ — среднеквадратичные смещения атомов на поверхности и в объеме соответственно. Значения $\overline{u_s^2}$ выше значений $\overline{u_v^2}$ и экспоненциально стремятся к объемному значению [1]. В этом приближении коэффициент линейного расширения n -го атомного слоя можно записать в виде

$$\alpha_n = \alpha_v + (\alpha_s - \alpha_v) e^{-n}. \quad (4)$$

Коэффициент линейного расширения пленки α_f можно представить как суперпозицию коэффициентов линейного расширения отдельных атомных слоев α_n с учетом занимаемого ими относительного объема пленки η . При вычислениях принималось, что $\eta = (m-1)^{-1}$ (m — число атомных слоев по толщине пленки) и относительный объем поверхностного слоя равен $0,5 \eta$. Таким образом, коэффициент линейного расширения пленки может быть представлен в виде линейной комбинации α_s и α_v :

$$\alpha_f = a_1 \alpha_s + a_2 \alpha_v. \quad (5)$$

Каждой толщине пленки соответствуют свои коэффициенты a_1 и a_2 . Так, монокристаллической пленке фуллерита толщиной 3,5 нм с ориентировкой (111) соответствуют примерно четыре межплоскостных расстояния $d_{111} = 0,82$ нм, т.е. по толщине пленки располагаются пять атомных слоев. В этом случае $a_1 = 0,47$, $a_2 = 0,53$. Для пленки толщиной 6 нм, которая содержит восемь (111)-слоев, значения a_1 и a_2 соответственно равны 0,30 и 0,70.

По измеренным значениям α_f и известной из литературы [6,7] величине α_v из выражения (5) можно оценить значение α_s : для пленок толщиной

6 и 3,5 нм $\alpha_s = 40 \cdot 10^{-6}$ и $70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Таким образом, для исследованного интервала температур коэффициент теплового расширения поверхностного атомного слоя (111) параллельно поверхности $\alpha_s = (55 \pm 15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это значение является, по-видимому, несколько завышенным, поскольку вследствие естественной шероховатости поверхности пленки в измеряемый dilatометрический эффект вносит вклад не только параллельная, но и перпендикулярная к поверхности компонента теплового расширения [9].

Авторы выражают благодарность А. И. Прохвятилову за обсуждение результатов работы.

1. А. Марадунин, *Дефекты и колебательный спектр кристаллов*, Мир, Москва (1968).
2. В. М. Локтев, *ФНТ* **18**, 21 (1992).
3. А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, *Изв. РАН, сер. физ.* **57**, 126 (1993).
4. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан, *Электронная микроскопия тонких кристаллов*, Мир, Москва (1968).
5. 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).
6. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wuhl, M. Haluska, and H. Kurzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3774 (1992).
7. Л. С. Фоменко, В. Д. Нацик, С. В. Лубенец, В. Г. Лирцман, Н. А. Аксенова, А. П. Исакина, А. И. Прохвятилов, М. А. Стржемечный, *ФНТ* **21**, 465 (1995).
8. V. E. Kenner and R. E. Allen, *Phys. Lett.* **A39**, 245 (1972).
9. И. А. Господарев, Е. С. Сыркин, С. Б. Феодосьев, *Поверхность. Рентгеновские синхротронные электронные исследования*, № 2, 23 (1996).

Size dilatometric effect in thin C_{60} films

A. T. Pugachev, N. P. Churakova,
and N. I. Gorbenko

By transmission high-energy electron diffraction the change of the lattice parameter $\Delta a/a$ in monocrystalline thin C_{60} films less than 10 nm in thickness has been investigated. In the temperature range 80–260 K the $\Delta a/a$ value increases inversely with the film thickness. The linear thermal expansion coefficients of the films α_f and the atomic surface layer α_s are obtained from these data. The coefficient α_s along the (111) plane is $(55 \pm 15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.