

РОСТ ЛЕПЕСТКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПЛЕНКАХ ХРОМ – ФУЛЛЕРИТ

Баран Л.В.

Белорусский государственный университет
пр. Ф. Скорины, 4, 220050 Минск, Беларусь

В 1985 году открыта новая аллотропная форма углерода — фуллерен. Атомы углерода в фуллеренах располагаются на поверхности сферы или сфероида в вершинах равносторонних пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Наиболее изучены структура и свойства молекул C_{60} и C_{70} .

Молекулы C_{60} могут кристаллизоваться, образуя кубическую или гексагональную решетку (фуллерит). Обычно при комнатной температуре фуллерены образуют гранцентрированную кубическую кристаллическую решетку с постоянной решетки $a = 1,417$ нм. Однако при определенных условиях (например, при большой скорости напыления) могут кристаллизоваться в гексагональной решетке ($a = 1,020$ нм, $c = 1,638$ нм). Поскольку силы взаимодействия между молекулами C_{60} в кристалле малы (Ван-дер-Ваальсовы силы), а симметрия очень высока, то при температуре выше 260 К молекулы фуллерена вращаются. При понижении температуры вращение молекул фуллерена прекращается. При $T = 260$ К происходит изменение кристаллической структуры фуллерита (фазовый переход 1-го рода) с одновременным замораживанием вращательного движения молекул вследствие увеличения энергии межмолекулярного взаимодействия. Так называемая "низкотемпературная" фаза фуллерита имеет примитивную кубическую решетку.

В результате взаимодействия со многими элементами Периодической системы Менделеева, фуллерены образуют новые химические соединения (фуллериды), обладающие уникальными свойствами: высокотемпературной сверхпроводимостью, безгистерезисным ферромагнетизмом и нелинейными оптическими свойствами [1]. В работе [2] при исследовании пленок олово – фуллерит обнаружена способность фуллерита к самопроизвольному росту цветкоподобных кристаллов.

Целью настоящей работы является исследование методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифракции структурно-фазовых превращений в пленках хром – фуллерит при отжиге в вакууме.

Пленки получались методом осаждения из паровой фазы на установке «ВУП-5М» при давлении остаточных паров воздуха в рабочей камере не более $1 \cdot 10^{-3}$ Па. На подложку из окисленного монокристаллического кремния сначала осаждалась пленка хрома толщиной 200 нм, затем слой фуллерита ($d = 300$ нм), который покрывался слоем хрома ($d = 150$ нм), чтобы изолировать фуллерит от атмосферного кислорода. Пленки отжигались в вакууме при $T = 570$ К, $t = 2$ ч. Структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе «LEO 1455 VP» при ускоряющем напряжении 20 кВ. Фазовый состав образцов определялся на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3.0» в медном K_{α} -излучении, элементный состав — с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора «Roenteg».

На спектрах рентгеновской дифракции трехслойных пленок хром – фуллерит – хром присутствуют все линии хрома в заданном интервале углов (рис. 1), что свидетельствует о поликристаллической структуре пленок. При детальном анализе рентгеновских рефлексов обнаружено расщепление линии Cr (211) вследствие искажения кристаллической решетки хрома, обусловленного перемешиванием контактирующих слоев уже на стадии получения образцов. Фуллеритовая фаза представлена набором узких линий, которые индицируются в

гексагональной сингонии (параметры решетки $a = 1,020$ нм, $c = 1,638$ нм), хотя используемый для сублимации порошок C_{60} имел ГЦК решетку.

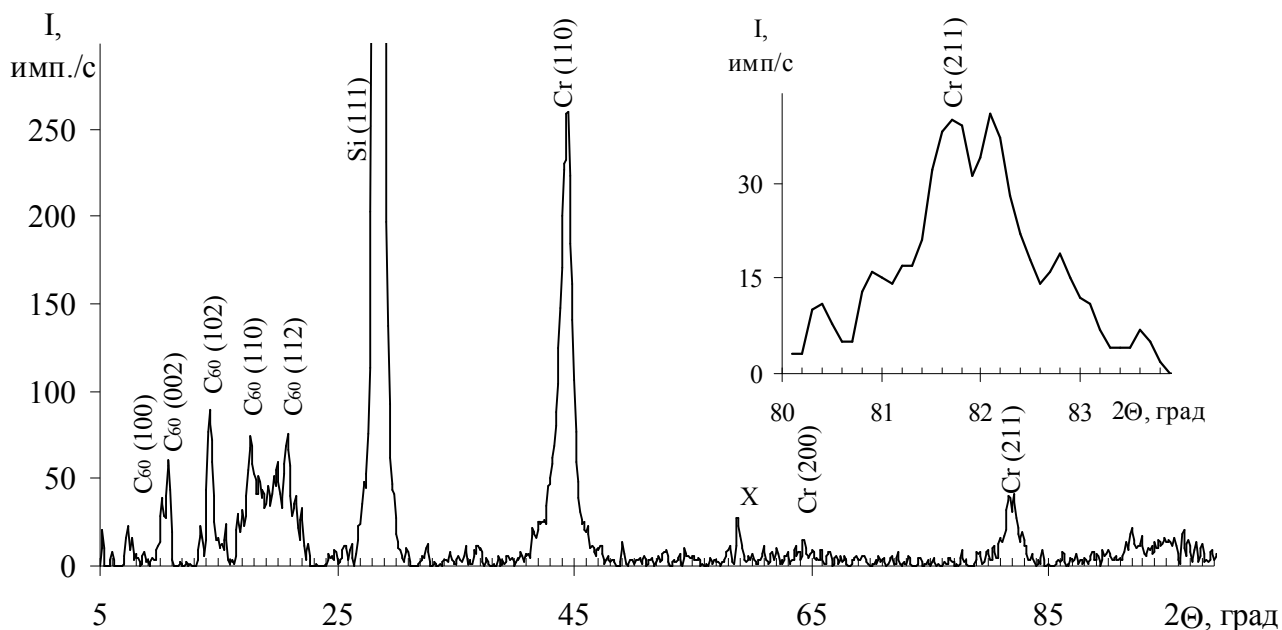


Рис. 1. Дифрактограмма пленок хром – фуллерит – хром

Термический отжиг трехслойных пленок приводит к значительным структурно-фазовым изменениям. Так, на дифрактограммах отожженных пленок значительно увеличивается интенсивность гало в области углов 15-25 град и уменьшается интенсивность линий, соответствующих отражению рентгеновского излучения от плоскостей хрома (рис. 2), что свидетельствует о росте новой фазы Cr_xC_{60} .

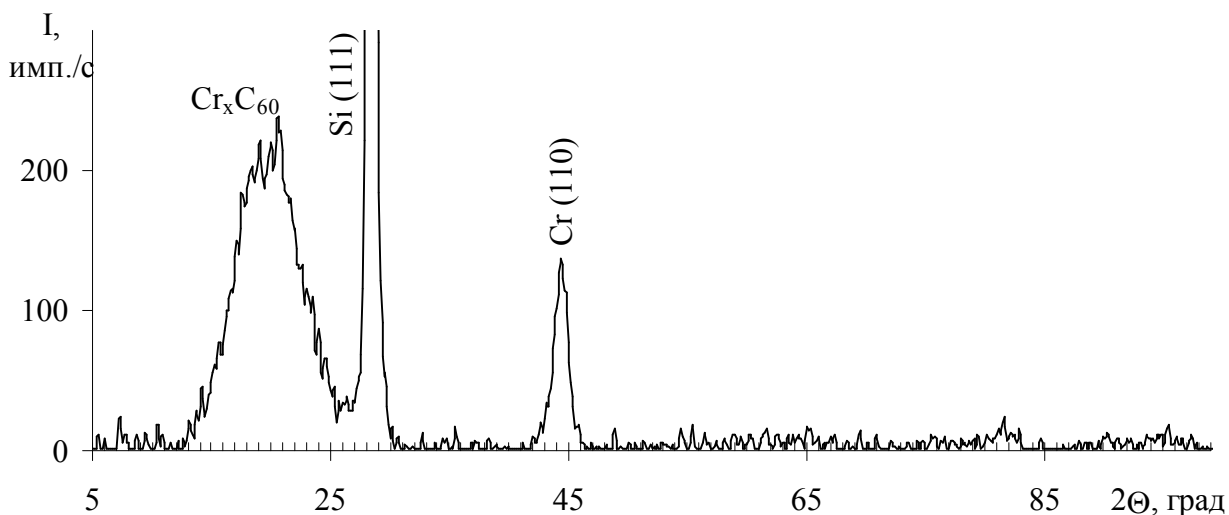


Рис. 2. Дифрактограмма пленок хром – фуллерит – хром после отжига при $T = 570$ К, $t = 2$ ч

Образование новой фазы сопровождается объемными изменениями, что приводит к возникновению внутренних механических напряжений. В результате релаксации

напряжений происходит растрескивание верхней пленки хрома, и рост из трещин лепестковых кристаллов толщиной 20-30 нм и длиной до 5 мкм (рис. 3).

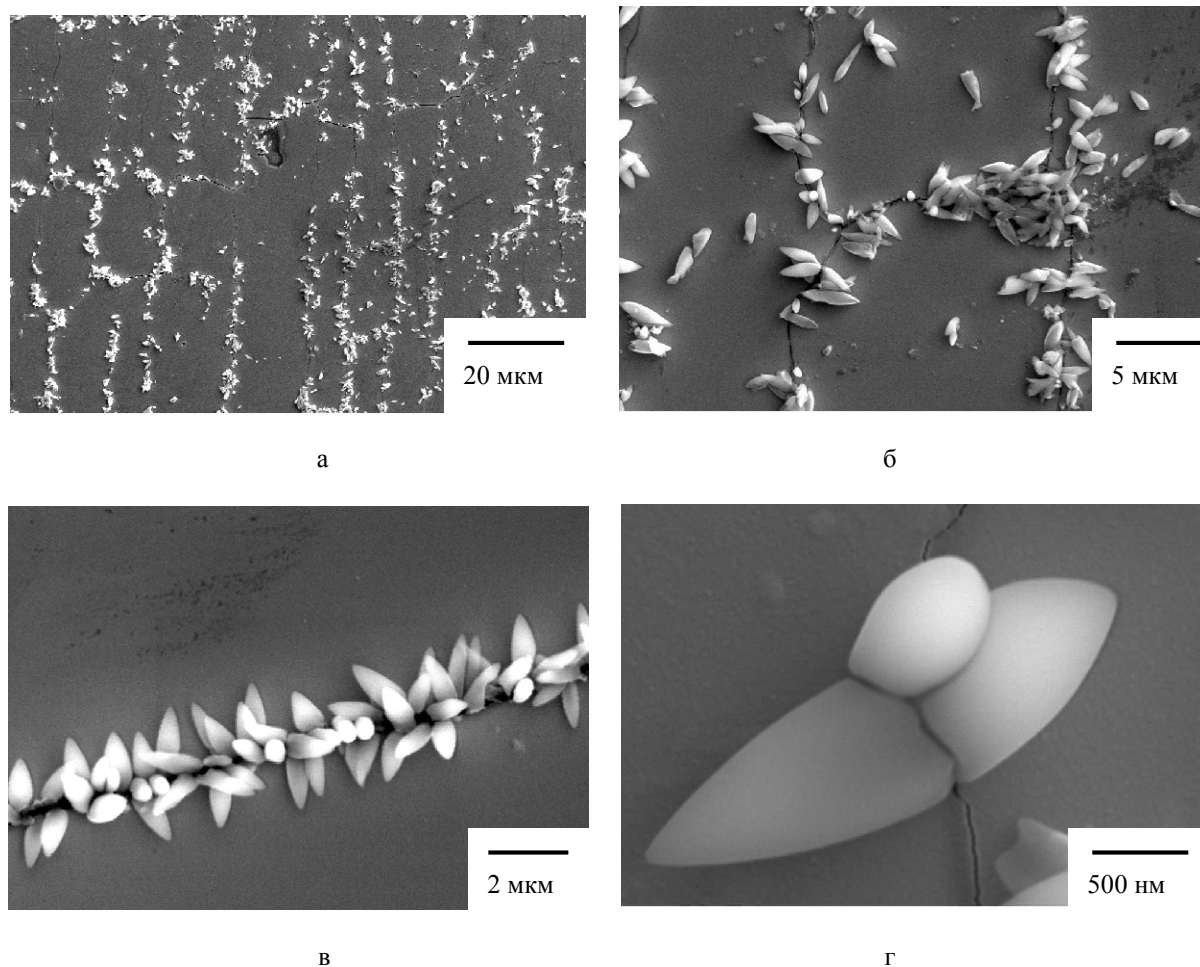


Рис. 3. Структура пленок хром – фуллерит – хром после отжига при $T = 570 \text{ K}$, $t = 2 \text{ ч}$

Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что кристаллические образования состоят в основном из углерода. Входит ли хром в эти образования, данным методом определить невозможно, поскольку размер области генерации рентгеновского излучения на порядок превосходит толщину пленок.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образование новой фазы Cr_xC_{60} при отжиге пленок $\text{Cr} - \text{C}_{60} - \text{Cr}$ приводит к возникновению внутренних механических напряжений, релаксация которых вызывает растрескивание пленки и рост фуллеренсодержащих лепестковых кристаллов.

Литература

1. Т.Л. Макарова. Физика и техника полупроводников 35, 3, 257 (2001)
2. Л.В. Баран, С.В. Гусакова. Наноструктурные материалы: Беларусь – Россия: Сб. материалов III Международного научного семинара. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Минск. 74 (2004).