

Структурно-фазовое состояние и локальные механические свойства пленок фуллерит – алюминий с разной атомной долей металла

Л. В. Баран

Получены пленки фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла (от 1 до 40 ат.% Al) из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Исследованы структура, фазовый и элементный состав, локальные механические свойства пленок методами рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии. Установлена зависимость размера структурных элементов, фазового состава, распределения локальной жесткости и латеральных сил на поверхности пленок от атомной доли металла.

Ключевые слова: структура, фазовый состав, пленки фуллерит-алюминий, атомно-силовая микроскопия, латеральные силы, локальная жесткость.

Введение

Большой интерес к исследованию фуллерита C_{60} обусловлен особенностями строения молекул фуллерена и рядом привлекательных свойств. Благодаря способности сублимировать при достаточно низких температурах фуллерит является весьма перспективным материалом для получения на его основе пленочных покрытий в вакууме, а большой размер междоузельных и внутримолекулярных пустот в кристалле фуллерита позволяет внедрять в них практически любой элемент таблицы Менделеева и получать материалы с новыми свойствами — фуллериды [1 – 6]. В этой связи наибольший интерес для исследований представляет направление, связанное с синтезом и изучением свойств металлофуллеренов, особенно интеркалятов, в структуре которых атомы металла при заполнении пустот кристалла фуллерита формируют упорядоченные структуры, несвойственные данному веществу в чистом виде. Металлофуллерены с таким расположением атомов примеси — новый класс искусственных объектов, которые могут проявлять уникальные свойства: высокотемпературную сверхпроводимость [7 – 9], нелинейные оптические

свойства, улучшенные механические и электрофизические свойства [10 – 12].

Цель работы — исследование структурно-фазового состояния и локальных механических свойств пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла.

Методика эксперимента

Методом термического напыления в вакууме на установке ВУП–5М получены пленочные структуры фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла. Давление остаточных паров газа в вакуумной камере при получении образцов не превышало значения $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Пленки конденсировались из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Сублимация фуллеренов происходила из танталовой лодочки при температуре 870 К. В качестве исходных компонентов использовали фуллереновый порошок C_{60} чистоты 99,9 % и алюминий высокой чистоты марки А99. Расстояние от испарителей до подложек составляло 15 см, что обеспечивало равномерность распределения элементов в атомно-молекулярном потоке.

Концентрацию компонентов в пленках задавали массой навесок фуллеритового порошка и алюминия (концентрация алюминия 1, 2,5, 5, 10, 40 ат.%), а затем контролировали методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе LEO 1455 VP с использованием SiLi спектрометра. Толщина пленок фуллерит-алюминий составила 600 нм.

Фазовый состав пленок определяли с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV в $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучении. Спектры комбинационного рассеяния (КР) при фиксированном значении разрешения (4 см^{-1}) регистрировали на спектрально-аналитическом комплексе на базе конфокального микроскопа Nanofinder. Для возбуждения образца применяли лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 473 \text{ нм}$. Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее $0,5 \text{ Вт/см}^2$, чтобы предотвратить фотоиндуцированные изменения в образцах и их разогрев.

Топографию поверхности и локальные механические свойства пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro. Для изучения локальной жесткости использовали метод модуляции силы [13], суть которого состоит в следующем. В процессе сканирования в контактном режиме на Z-секцию сканера подается дополнительное модулированное напряжение, совершающее вертикальные периодические колебания сканера. В соответствии с локальной жесткостью поверхности образца изменяются величина продавливания образца и изгиб кантилевера. На жестких участках поверхности величина прогибов поверхности от зонда будет маленькая, а величина изгиба кантилевера — большой. На мягких же участках глубина прогибов поверхности увеличится, а величина изгиба кантилевера уменьшится. Изменение рельефа поверхности образца определяли по усредненному изгибу кантилевера в системе обратной связи.

Для исследования сил трения использовали метод латеральных сил, основанный на регистрации боковых отклонений зонда при сканировании. Определить силу трения нельзя непосредственно по результатам одного прохода. Дело в том, что на латеральные силы оказывают влияние не только трение, но и рельеф поверхности. На наклонных участках рельефа сила нормальной реакции образца имеет горизонтальную составляющую. Поэтому регистрируемые латеральные силы несут информацию как о распределении силы трения, так и о рельефе поверхности. Чтобы отделить трибологический эффект от влияния топографии проводили

второе сканирование поверхности в обратном направлении. Сила трения при этом меняет знак, а нормальная сила реакции образца остается прежней. Разность результатов первого и второго проходов дает удвоенное значение силы трения.

При проведении измерений в качестве зондовых датчиков использовали стандартные кантилеверы для контактных методов (CSG10, резонансная частота колебаний $\omega = 28 \text{ кГц}$, коэффициент жесткости $0,2 \text{ Н/м}$).

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что при совместной конденсации атомов алюминия и молекул фуллерена на подложке из окисленного монокристаллического кремния формируется гранулированная структура пленок (рис. 1). Для образцов с атомной долей алюминия 1% средний латеральный размер гранул составляет 50 нм. При увеличении атомной доли металла в пленках происходит уменьшение размера структурных элементов: в пленках с атомной долей алюминия 40% размер гранул составляет 5–10 нм. Таким образом, алюминий препятствует росту кристаллитов фуллеритовой фазы в процессе получения пленок.

Фазовый состав однослойных пленок фуллерит-алюминий, полученных из совмещенного атомно-молекулярного потока, меняется в широком пределе, зависящем от атомной доли металла: от интеркалированной структуры до гетерофазного композита, содержащего гексагональную фазу фуллерита, алюминий с гранцентрированной кубической решеткой и фуллеритоподобные структуры, содержащие наночастицы алюминия.

На всех рентгенограммах пленок C_{60} -Al с разной атомной долей металла присутствуют линии фуллеритовой фазы C_{60} преимущественно с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, хотя кристаллиты порошка, используемого для получения пленок, имели гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку. На рентгенограмме порошка C_{60} (рис. 2а) выделяются узкие интенсивные линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111), (220), (311) и (222) ГЦК-решетки фуллерита (пр.гр. Fm3m, $a = 1,4170 \text{ нм}$). После конденсации на подложке из окисленного кремния молекулы C_{60} образуют кристаллическую структуру с ГПУ-решеткой (пр.гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$, $a = 1,0020 \text{ нм}$, $c = 1,6381 \text{ нм}$). Трансформация ГЦК-решетки фуллерита в ГПУ-решетку при получении образцов, возможно, вызвана высокой скоростью роста фуллеритовой пленки (1 нм/с).

На рентгенограмме пленок C_{60} – 1,0 ат.% Al наблюдаются искажения рентгеновских максимумов:

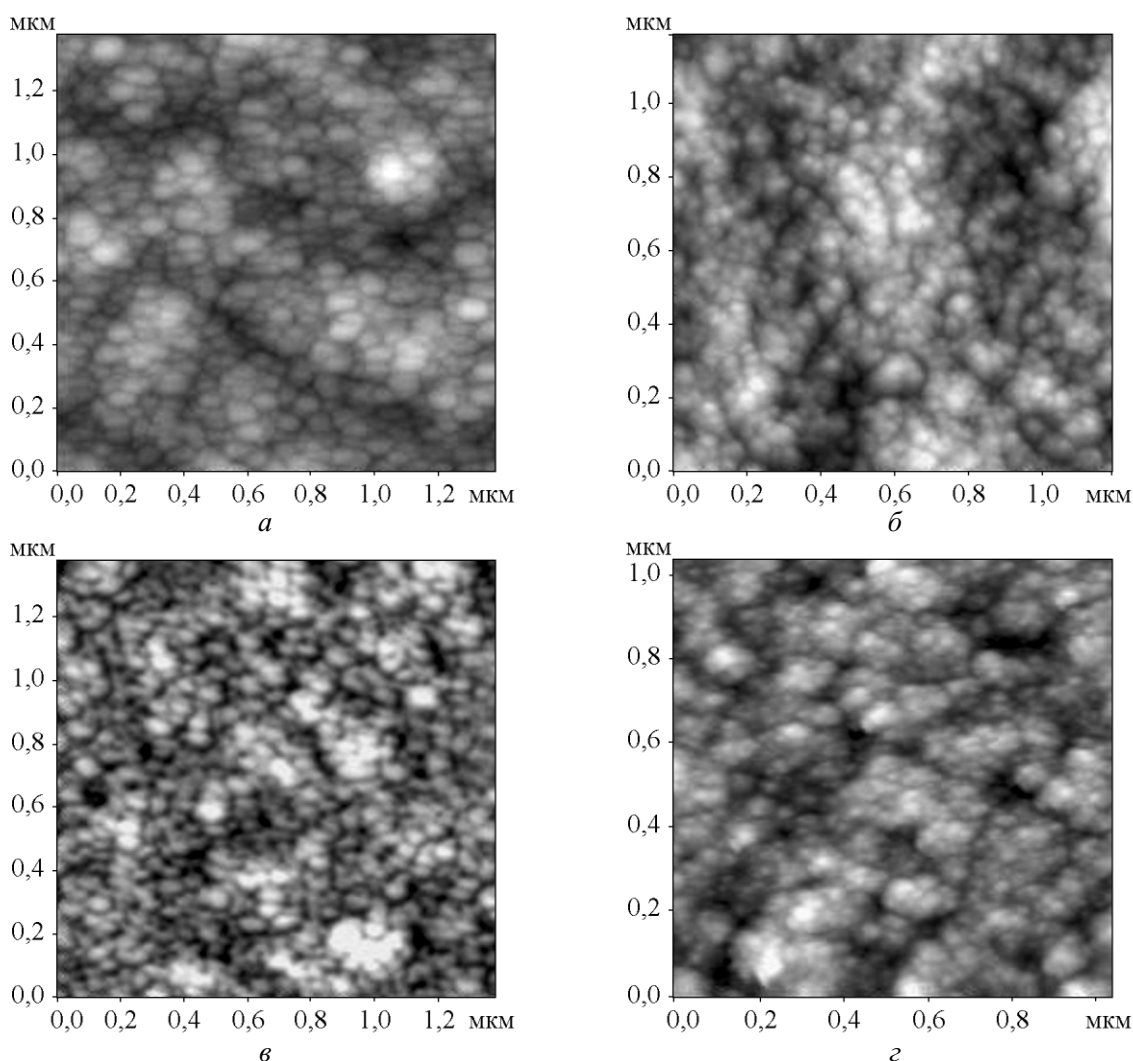


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей Al, ат.%. а – 1; б – 2,5; в – 10; з – 40.

уширение брэгговских линий, обусловленное дефектами упаковки; расщепление пиков, вызванное искажением решетки фуллерита за счет внедрения в междоузлия атомов алюминия. Отсутствуют рефлексы, соответствующие алюминию.

При увеличении атомной доли алюминия до 2,5 % на рентгенограмме появляется линия с межплоскостным расстоянием $d_1 = 0,1581$ нм, интенсивность которой возрастает в два раза для образцов с содержанием алюминия 5,0 ат.% (рис. 2б). Кроме этого, на рентгенограмме пленок $C_{60} - 5,0$ ат.%Al наблюдаются пики алюминия 111 и 200 небольшой интенсивности. На вставке рис. 2б видно расщепление рентгеновских максимумов (100) и (002) фуллерита, как следствие искажения кристаллической решетки за счет внедрения атомов алюминия в решетку C_{60} и понижения симметрии кристалла.

На рентгенограмме пленки $C_{60} - 10$ ат.% Al (рис. 2в) присутствуют узкие интенсивные отражения от плоскостей фуллерита с ГПУ-решеткой (002), (110) и (112), свидетельствующие о поликристаллической структуре фуллерита. Однако в области углов $2\theta = 14 - 23$ град. и $2\theta = 89 - 99$ град. наблюдаются гало, которые обусловлены наличием разупорядоченных областей фуллеритовой фазы и нескоррелированных отдельных молекул C_{60} , соответственно. На рентгенограмме присутствуют также два узких интенсивных пика с межплоскостными расстояниями $d_1 = 0,1581$ нм и $d_2 = 0,1046$ нм, которые не относятся ни к подложке, ни к чистым фазам фуллерита и алюминия. Их наличие может быть связано с формированием упорядоченных структур атомов алюминия в решетке фуллерита, поскольку отражений от ГЦК-решетки алюминия на спектрах рентге-

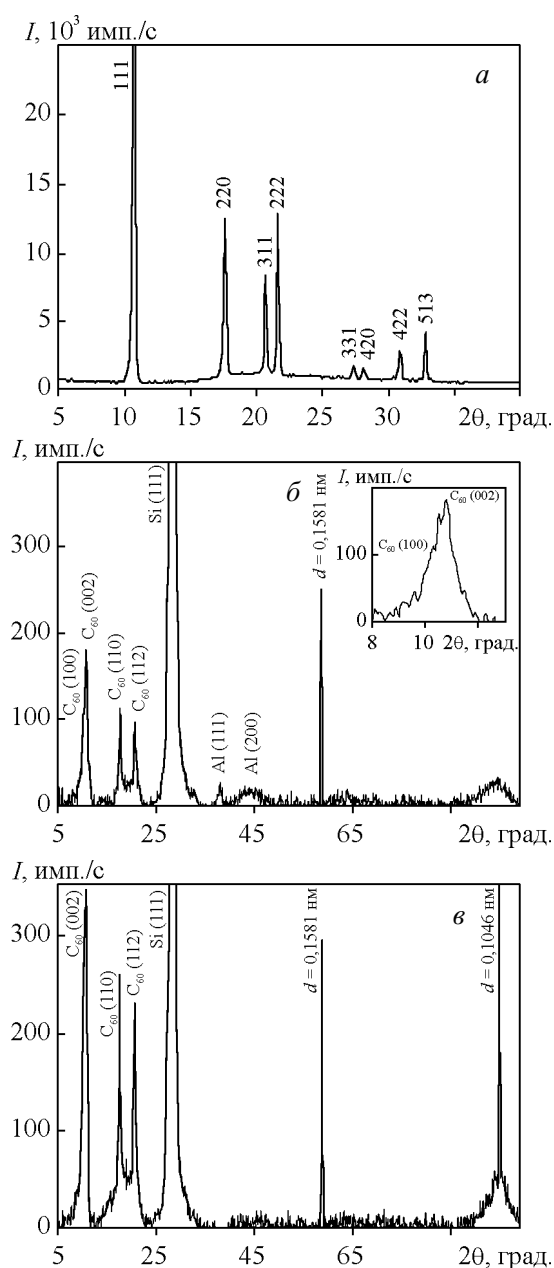


Рис. 2. Рентгенограммы пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей Al, ат. %: а – 0; б – 5; в – 10.

новой дифракции не наблюдается. При увеличении атомной доли алюминия в пленках $C_{60}-Al$ до 40 % на рентгенограммах присутствуют все линии металла в данном диапазоне углов, что свидетельствует о его поликристаллической структуре. Однако большинство линий расщеплено, и центр тяжести сдвинут в область меньших углов, что является свидетельством увеличения параметра решетки Al и наличия внутренних механических напряжений. При этом фуллеритовая фаза представлена малоинтенсивным гало в области

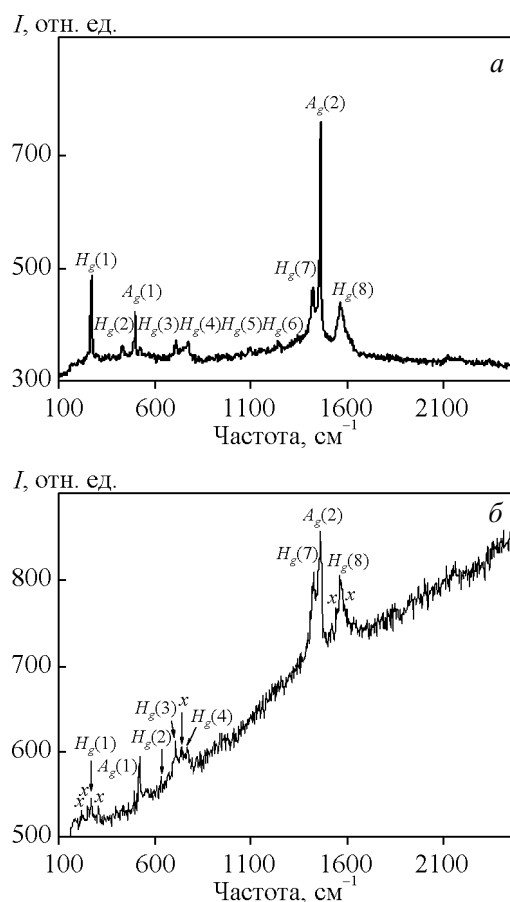


Рис. 3. Спектры КР пленок: а – C_{60} ; б – $C_{60} - 1$ ат. % Al.

углов $2\theta = 14 - 23$ град., линия 002 сильно уширена, что говорит о наноструктурированности фуллеритовой фазы. Вместе с тем появляется линия при $2\theta = 7$ град., что говорит об образовании новой фуллеренсодержащей фазы с параметрами решетки, превышающими параметр решетки фуллерита с ГЦК- и ГПУ-решеткой. Образование такой фазы возможно за счет внедрения кластеров алюминия в междоузлия фуллерита.

Образование новой фазы подтверждается и результатами КР света. В спектре КР фуллеритовой пленки C_{60} проявляются все десять колебательных мод (две “дыхательные” A_g -моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы ($492,3 \text{ см}^{-1}$) и пентагонов ($1464,2 \text{ см}^{-1}$) и 8 H_g -мод, активных в КР, что свидетельствует о чистоте и однородности пленки (рис. 3а). Добавление 1 ат. % алюминия в пленки фуллерита приводит к существенному изменению спектра КР (рис. 3б). Происходит смягчение тангенциальной моды $A_g(2)$ и появляются новые линии $214,5, 255,1, 742,7, 1419,9, 1431,9, 1545,1$ и $1586,4 \text{ см}^{-1}$, что может быть обусловлено частичным переносом

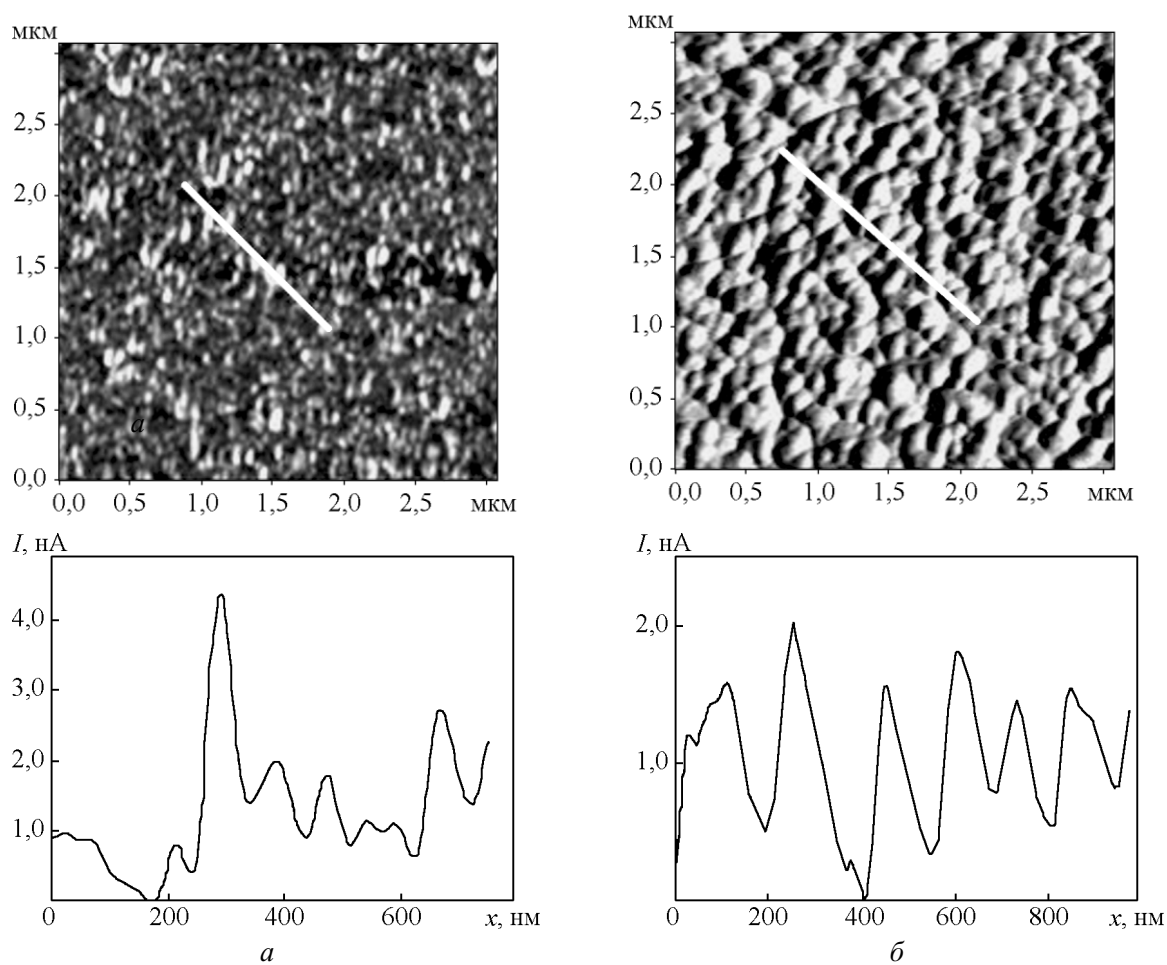


Рис. 4. АСМ-изображения сигнала, пропорционального локальной жесткости поверхности (а, б) и профили сечения вдоль заданной линии (в, з) пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей Al, ат. %: а, в – 5; б, з – 40.

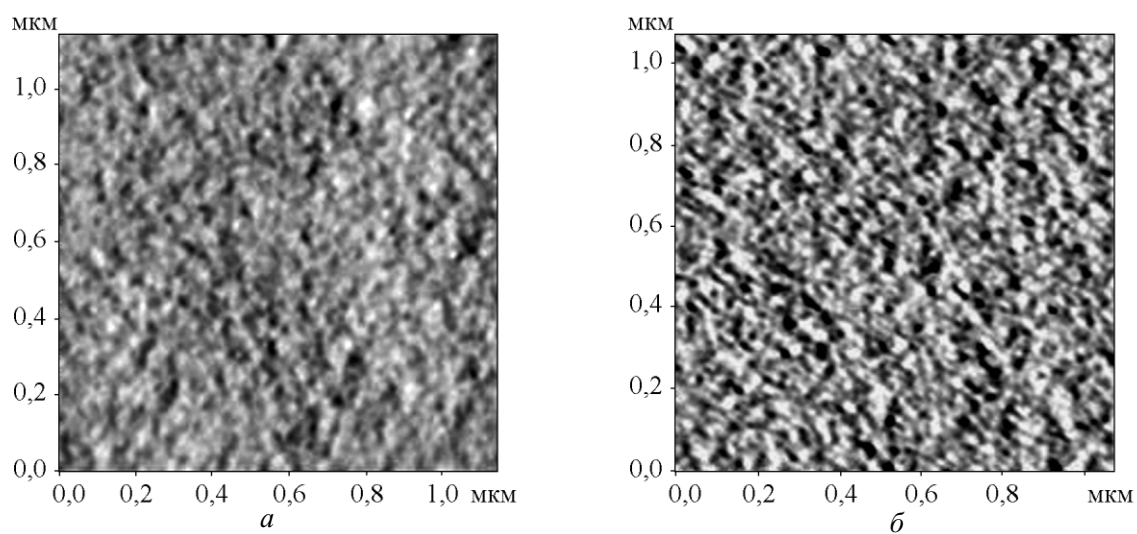


Рис. 5. Распределение латеральных сил на поверхности пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей Al, ат. %: а – 1; б – 10.

электронов с атома металла на молекулу фуллерена. Согласно результатам, полученным в работе [14], смещение пентагональной пинч-моды $A_g(2)$ на 6 см^{-1} соответствует переносу одного электрона с атома металла на молекулу фуллерена. Таким образом, в пленках $C_{60} - 1 \text{ ат. \% Al}$ наряду с молекулами фуллерена присутствуют комплексы Al_5C_{60} и Al_6C_{60} . Спектры КР пленок фуллерит-алюминий с атомной долей металла 2,5 и 5 % идентичны спектру КР пленки $C_{60} - 1 \text{ ат. \% Al}$, уменьшается только интенсивность мод. При дальнейшем увеличении содержания металла в пленках на спектрах проявляются только моды $A_g(2)$ и $H_g(8)$ в виде малоинтенсивного гало.

Методом модуляции силы установлено, что локальная жесткость приповерхностных слоев пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла неоднородна, о чем свидетельствует наличие контраста на АСМ-изображении сигнала, пропорционального локальной жесткости (рис. 4). Анализ профилей сечений вдоль заданных линий показал, что величина сигнала, пропорционального локальной жесткости отдельных участков образца отличается более чем в четыре раза (рис. 4б). В пленках с низкой концентрацией металла области с высоким коэффициентом жесткости неоднородно распределены по поверхности образца. В образцах же с атомной долей металла 40 % наблюдается периодическое чередование областей с низким и высоким коэффициентом жесткости (рис. 4з), что свидетельствует о наличии нескольких фаз в образцах.

Характер распределения латеральных сил по поверхности пленок фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла, АСМ-изображения которых представлены на рис. 5, подтверждает выводы, сделанные по результатам исследования локальной жесткости образцов. Так, наличие контраста на АСМ-изображениях латеральных сил свидетельствует о наличии фаз с различным коэффициентом трения.

Выводы

При конденсации из совмещенного атомно-молекулярного потока на окисленный монокристаллический кремний пленки фуллерит-алюминий с разной атомной долей металла имеют гранулированную структуру, при этом размер гранул уменьшается от 50 до 5 – 10 нм при увеличении атомной доли алюминия от 1 до 40 %, соответственно.

Методом АСМ в режиме модуляции силы выявлено неоднородное распределение локальной жесткости приповерхностных слоев пленок, что свидетельствует о наличии разных фаз в образцах. Полученные распределения латеральных сил пленок

фуллерит-алюминий также говорит о многофазности изучаемой системы.

Методом КР спектроскопии выявлено образование комплексов Al_5C_{60} и Al_6C_{60} . Фазовый состав пленок фуллерит-алюминий при увеличении атомной доли металла от 1 до 40 % меняется от интеркалированной структуры до гетерофазного композита, содержащего гексагональную фазу фуллерита, алюминий с ГЦК-решеткой и фуллеритоподобные структуры с наночастицами алюминия.

Литература

1. Nikolaeva A.V., Michel K.H. Superexchange and electron correlations in alkali fullerides AC_{60} , $A = K, Rb, Cs$. J. Chem. Phys., 2005, v. 122, p. 064310 (1 – 14).
2. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю. Термоэлектрические свойства наноконструктов теллурида висмута с фуллеренами. Физика и техника полупроводников, 2011, т. 45, № 9, с. 1241 – 1245.
3. Popov M., Buga S., Vysikaylo Ph., Stepanov P., Tatyani E., Medvedev V., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Skok V., Blank V. C_{60} -doping of nanostructured Bi – Sb – Te thermoelectrics. Phys. Status Solidi A, 2011, v. 208, p. 2783 – 2789.
4. Кульбачинский В. А., Булычев Б. М., Лунин Р. А., Кытин В. Г., Великодный Ю. А. Сверхпроводимость фуллеридов $A_nTl_mHg_xC_{60}$ ($A = K, Rb, Cs; n = 1, 2; m = 0,25 - 2$), синтезированных из амальгам. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2010, т. 8, № 2, с. 389 – 395.
5. Баран Л.В. Изменение структурно-фазового состояния и нанотвердости пленок титан-фуллерит при отжиге. Неорганические материалы, 2010, т. 46, № 8, с. 919 – 927.
6. Baran L.V. Structural-phase state of chromium–fullerite–chromium films subjected to heat treatment in vacuum. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013, v. 7, no. 6, p. 1188 – 1193.
7. Приходько А.В., Коньков О.И. Наблюдение эффекта Мейснера в медьсодержащих фуллеридах. Физика и техника полупроводников, 2001, т. 35, № 6, с. 687 – 689.
8. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005, 688 с.
9. Tsendin K.D., Popov B.P., Denisov D.V. Similarity in the superconducting properties of chalcogenides, cuprate oxides and fullerides. Physica C: Superconductivity, 2004, v. 415, no. 3, p. 94 – 102.
10. Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М., Квятковский О.Е., Макарова Т.Л. Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия. Физика твердого тела, 2014, т. 56, № 5, с. 1024 – 1029.
11. Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Буга С.Г., Аксененков В.В., Кириченко А.Н., Ломакин Р.Л., Тарелкин С.А.,

- Татьянин Е.В., Бланк В.Д. Электрические свойства наноструктурированного германия и нанокompозитов Ge – C₆₀. Труды МФТИ, 2012, т. 4, № 3, с. 36 – 43.
12. Popov M., Buga S., Vysikaylo P., Stepanov P., Skok V., Medvedev V., Tatyaniin E., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Blank V.V. C₆₀-doping of nanostructured Bi – Sb – Te thermo electric. Phys. Status Solidi. A, 2011, v. 208, no. 12, pp. 2783 – 2789.
 13. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004, 144 с.
 14. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Анохин Е.М., Максимычев А.В., Труханенок А.Н., Мищенко А.В. Структура фуллерита C₆₀, интеркалированного молекулярным кислородом. Химическая физика, 2010, т. 29, № 8, с. 14 – 19.
 6. Baran L.V. Structural-phase state of chromium–fullerite–chromium films subjected to heat treatment in vacuum. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013, vol. 7, no. 6, pp. 1188 – 1193.
 7. Prikhodko A.V., Konkov O.I. Nablyudeniye effekta Meysnera v medsoderzhashchikh fulleridakh [Meissner effect in copper content fullerides]. Fizika i tekhnika poluprovodnikov — Semiconductors, 2001, vol. 35, no. 6, pp. 687 – 689.
 8. Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshchevsky A.Ya., Trushkov I.V., Ioffe I.N. Fullereny [Fullerens]. Moscow, Ekzamen Publ., 2005, 688 p.
 9. Tsendin K.D., Popov B.P., Denisov D.V. Similarity in the superconducting properties of chalcogenides, cuprate oxides and fullerides. Physica C: Superconductivity, 2004, vol. 415, no. 3, pp. 94 – 102.
 10. Zakharova I.B., Ziminov V.M., Romanov N.M., Kvyatkovsky O.E., Makarova T.L. Opticheskiye i strukturnye svoystva plenok fullerena s dobavleniyem tellurida kadmiya [Optical and structure properties of fullerene with cadmium telluride]. Fizika tverdogo tela — Physics of the solid state, 2014, vol. 56, no. 5, pp. 1024 – 1029.
 11. Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Buga S.G., Aksenenkov V.V., Kirichenko A.N., Lomakin R.L., Tarelkin S.A., Tatyaniin Ye.V., Blank V.D. Elektricheskiye svoystva nanostrukturirovannogo germaniya i nanokompозитов Ge-C₆₀ [Electric properties of nano-structured germanium and Ge-C₆₀ nano-compounds]. Trudy Moskovskogo fiziko-tekhnicheskogo instituta — Proceedings of Moscow Institute of Physics and Technology, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 36 – 43.
 12. Popov M., Buga S., Vysikaylo P., Stepanov P., Skok V., Medvedev V., Tatyaniin E., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Blank V.V. C₆₀-doping of nanostructured Bi-Sb-Te thermo electric. Phys. Status Solidi. A, 2011, vol. 208, no.12, pp. 2783-2789.
 13. Mironov, V.L. Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii [Fundamentals of scanning probe microscopy]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2004, 144 p.
 14. Shulga Yu.M., Martynenko V.M., Anokhin Ye.M., Maksimychev A.V., Trukhanenok A.N., Mishchenko A.V. Struktura fullerita S₆₀, interkalirovannogo molekulyarnym kislorodom [Structure of C₆₀ fullerite intercalated with molecular oxygen]. Khimicheskaya fizika — Russian Journal of Physical Chemistry B, 2010, vol. 29, no. 8, pp. 14 – 19.

References

Статья поступила в редакцию 4.09.2014 г.

Баран Людмила Владимировна — Белорусский государственный университет (г. Минск), кандидат физико-математических наук, заведующая сектором, специалист в области физики тонких пленок, углеродных наноматериалов, сканирующей электронной и зондовой микроскопии. E-mail: brlv@mail.ru.

Effect of metal content on the structure, phase composition and local mechanical properties of fullerite – aluminium films

L. V. Baran

By methods of X-ray microanalysis, X-ray diffraction, combinational dispersion of light, atomic-force microscopy were investigated the structure, the phase composition and element structure, and local mechanical properties of fullerite-aluminium films with differing metal content (from 1 up to 40 at % Al) received from the combined atomic-molecular flow on substrates of the monocrystal silicon. Also there was established the dependence of proportions of structural elements, the phase composition as well as the distribution of local rigidity and the lateral forces on the surface of the films upon the metal content.

Keywords: structure, phase composition, a fullerite-aluminium films, atomic-force microscopy, lateral forces, local rigidity.

Baran Liudmila — Belarusian State University, Minsk, Belarus, PhD, head of scientific researches service department, e-mail: brlv@mail.ru.