

Структурно-фазовые превращения в пленках олово–фуллерит

© Л.В. Баран, Г.П. Окатова*, В.А. Ухов**

Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

* Институт порошковой металлургии Белорусского государственного научно-производственного концерна порошковой металлургии Национальной академии наук Белоруссии,
220071 Минск, Белоруссия

** Научно-исследовательское конструкторско-технологическое республиканское унитарное предприятие „Белмикросистемы“,
220064 Минск, Белоруссия

E-mail: brlv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2005 г.

В окончательной редакции 31 октября 2005 г.)

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и электронной Оже-спектроскопии исследованы изменения структуры, элементного и фазового составов в пленках олово–фуллерит при хранении на воздухе. Установлено образование новой фазы Sn_xC_{60} , нитевидных кристаллов олова, фуллеритовых „цветков и лепестков“ под действием сжимающих внутренних механических напряжений.

PACS: 73.61.Wp, 61.10.Nz

1. Введение

Открытие в 1985 г. фуллеренов положило начало широкомасштабным исследованиям новой аллотропной формы углерода. Обнаруженная сверхпроводимость фуллеридов щелочных металлов [1–3], безгистерезисный ферромагнетизм соединений VrC_{60} , IC_{60} , нелинейность их оптических свойств [4] стимулируют поиск и изучение свойств фуллеридов других металлов.

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и фазовых изменений в пленках олово–фуллерит при хранении на воздухе.

2. Методика эксперимента

Пленки изготавливались методом последовательного осаждения из паровой фазы на установке „ВУП-5М“. В качестве подложек служили окисленные монокристаллические кремниевые пластины. На подложку сначала конденсировалась пленка фуллерита толщиной 150 nm, затем пленка олова толщиной 130 nm.

Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре „ДРОН-3.0“ в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении. Структура пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе „LEO-1455 VP“ при ускоряющих напряжениях 10 и 20 kV. Определение элементного состава пленок по глубине осуществлялось методом оже-анализа на электронном сканирующем спектрометре „РН-660“ фирмы Perkin Elmer (США). Распыление пленки проводилось ионами Ar^+ ($E = 3.5 \text{ keV}$) со скоростью 15 nm/min. Детальная запись оже-пиков осуществлялась при ускоряющем напряжении $U = 3 \text{ kV}$ и дозах электронного облучения не более 10^{16} cm^{-2} . Анализ элементного состава новообразований также проводился методом

рентгеновского микроанализа с помощью энергодисперсионного микроанализатора „Röntec“. Концентрация легких элементов (С, О) определялась по интенсивности линий K -серии с погрешностью не более 5 at.%, концентрация олова — по интенсивности линий L -серии с погрешностью не более 1 at.%.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Свежеприготовленные пленки фуллерита имеют мелкокристаллическую структуру со средним размером зерен 30–50 nm (рис. 1, *a*). Олово при конденсации на слой C_{60} образует продолговатые зерна длиной 0.7–1.2 μm , которые, срастаясь, создают сложную лабиринтную структуру (рис. 1, *b*).

На рентгенограмме свежеприготовленных пленок олово представлено узкими интенсивными линиями (рис. 2), которые индицируются в тетрагональной сингонии (пространственная группа симметрии $14/amd$). Параметры решетки олова, рассчитанные по центру тяжести линий (103) и (400), составляют $a = 0.5778 \text{ nm}$, $c = 0.3194 \text{ nm}$, что на 0.9% больше и на 0.4% меньше, чем параметры a и c соответственно для эталона массивного олова β -модификации. При конденсации на фуллеритовый слой в пленке олова могут возникать внутренние механические напряжения, обусловленные несоответствием параметров решеток контактирующих материалов (фуллерита и олова), различием коэффициентов термического расширения ($\alpha_{\text{C}_{60}} = 40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Sn}} = 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и структурными дефектами.

В области малых углов на рентгенограмме наблюдается гало, образованное линиями, соответствующими отражениям от плоскостей решетки фуллерита. Часть линий индицируется в гексагональной сингонии, хотя

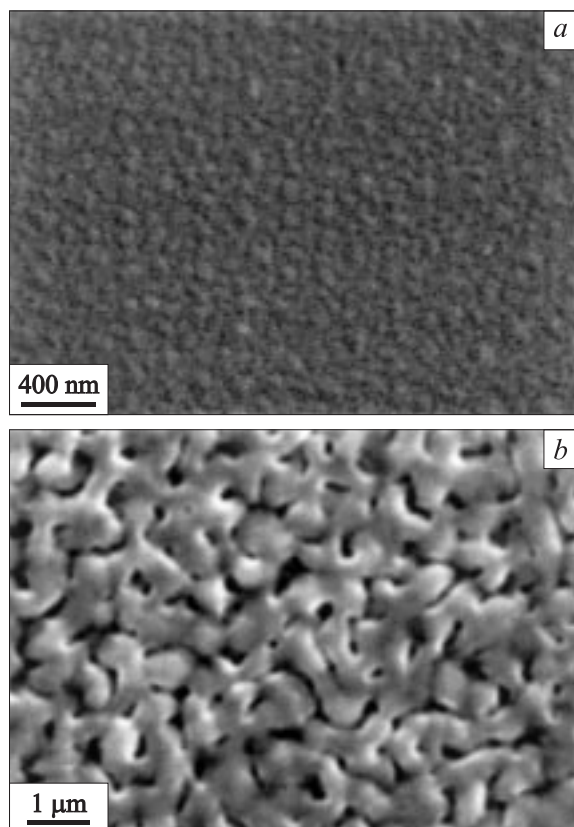


Рис. 1. Структура свежеприготовленных пленок: *a* — фуллерит, *b* — олово.

кристаллиты порошка, используемого для сублимации, имели ГЦК-решетку. Трансформация ГЦК-решетки в ГПУ обусловлена высокой скоростью осаждения молекул C_{60} [5]. В слое фуллерита присутствуют напряжения сжатия, о чем свидетельствует смещение центра тяжести линий из положения равновесия в сторону больших углов.

После длительного хранения на воздухе на поверхности пленок олово-фуллерит обнаружены лепестковые, цветкоподобные и нитевидные образования (рис. 3). Размер зерен пленки уменьшается до 200–700 nm. Лепестковые образования имеют малую толщину, они прозрачны для электронного луча, благодаря чему через них просматривается структура поверхностного слоя. Длина лепестков изменяется от единиц до нескольких десятков микрометров.

Элементный анализ лепестка, проведенный методом Оже-спектроскопии, показал наличие олова и углерода. В течение первых трех минут распыления лепестка атомная доля углерода и олова постоянны и составляют 25 и 75% соответственно (рис. 4). При дальнейшем распылении наблюдается плавное изменение концентрации олова до 15% и углерода до 85%. Выявленная неоднородность по составу может быть обусловлена тем, что площадь анализируемой поверхности превышает поперечные размеры лепестка, и регистрируется сигнал от пленки олова.

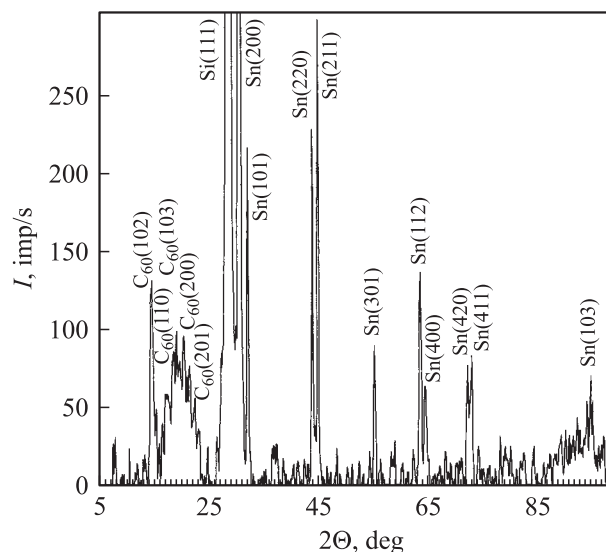


Рис. 2. Рентгенограмма свежеприготовленных пленок олово-фуллерит.



Рис. 3. Вид поверхности пленок олово-фуллерит после хранения на воздухе.

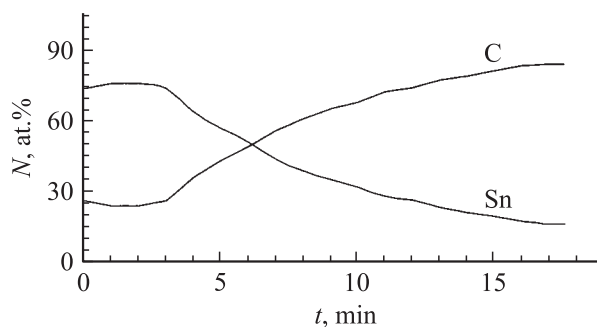


Рис. 4. Концентрационные профили распределения элементов по глубине пленок олово-фуллерит в области лепестка, полученные методом Оже-спектроскопии.

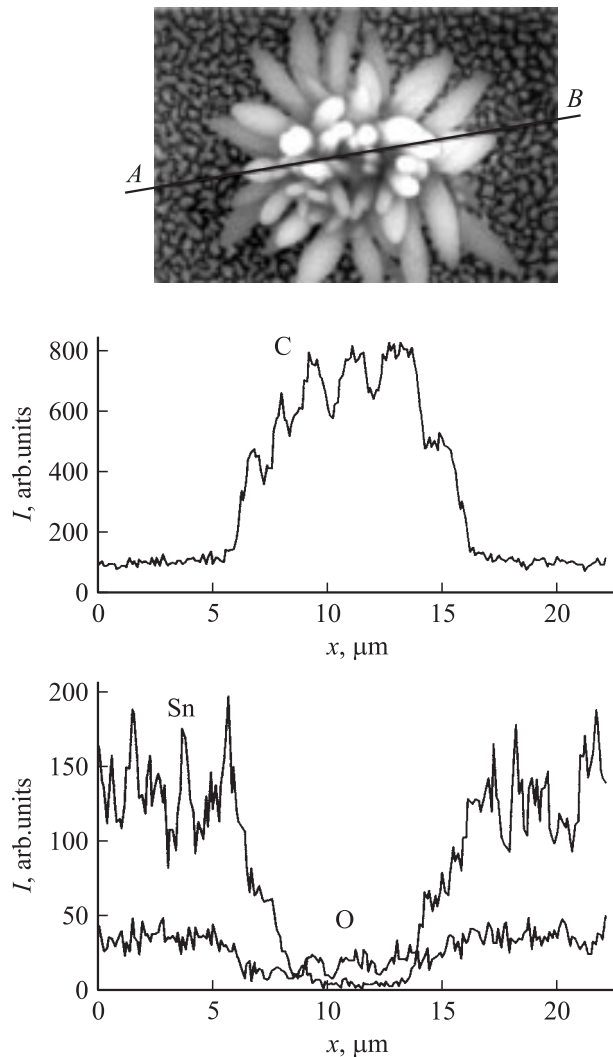


Рис. 5. Распределение элементов в области „цветка“, полученное методом рентгеноспектрального микроанализа при сканировании электронным лучом вдоль направления *AB*.

Методом рентгеноспектрального микроанализа исследован элементный состав цветкоподобного образования размером $10\ \mu\text{m}$. Установлено, что „цветок“ состоит из углерода (атомная доля составляет 94%) и кислорода (6 at.%). Сканирование электронным лучом вдоль выделенного направления *AB* также выявило присутствие кислорода в цветкоподобном образовании. На рис. 5 видно, что олово в состав „цветка“ не входит, чего нельзя сказать о кислороде. В центральной области цветка наблюдается отличный от нуля сигнал от кислорода. Пленка фуллерита осаждалась на окисленный кремний. Если бы этот сигнал соответствовал кислороду, входящему в состав оксида кремния, то на спектре должен был бы наблюдаться и сигнал от олова, так как олово конденсировалось на пленку фуллерита. Следовательно, на спектре виден сигнал от кислорода, который находится в цветкоподобном образовании.

Методом рентгеновской дифракции выявлены фазовые изменения, происшедшие в пленках олово-фуллерит после хранения на воздухе. На рентгенограммах пленок появляются новые линии с межплоскостными расстояниями 0.3366, 0.3754, 0.4332 и 0.4484 nm, уменьшается интенсивность линий, соответствующих отражению рентгеновского излучения от плоскостей олова, увеличивается интенсивность линий на углах дифракции 15–23 deg, что свидетельствует о росте кристаллической фазы с параметрами решетки, близкими к параметрам решетки фуллерита. В результате твердофазного взаимодействия олова и фуллеренов образуется новая фаза Sn_xC_{60} .

Атомы олова диффундируют в слой фуллерита, при этом сильно деформируя кристаллическую решетку. Радиус октаэдрической поры в ГПУ решетке фуллерита составляет 0.207 nm, тетраэдрической — 0.112 nm, радиус атома олова — 0.158 nm. Атомы олова могут размещаться как в октаэдрических, так и в тетраэдрических порах, поскольку тетраэдрическая пора не такая жесткая, как октаэдрическая и может увеличивать размер в направлении наименьшей диагонали. Сжимающие напряжения, возникающие в результате взаимодействия олова и фуллерита, могут служить причиной роста наблюдаемых на рис. 3 образований.

Самопроизвольный рост нитевидных кристаллов был обнаружен на оловянных покрытиях в начале 50-х годов прошлого столетия. С тех пор опубликованы тысячи статей о механизмах роста выращенных структур и методах их получения. Рост лепестковых и цветкоподобных кристаллов, наблюдаемых на поверхности пленок олово-фуллерит, можно объяснить, используя диффузионно-дислокационную модель Сирса [6], суть которой заключается в следующем. Вдоль оси кристалла проходит винтовая дислокация, которая создает на торце незарастающую ступеньку и тем самым обеспечивает непрерывный, почти безбарьерный рост кристалла. Наиболее вероятным источником винтовой дислокации является подложка, точнее, отдельные ее кристаллы. Винтовая дислокация может возникать также при обратании примесной частицы.

Известно, что нитевидные кристаллы металлов с низкой температурой плавления (Sn, Cd, Zn, Sb, In и другие) способны расти на тонких слоях металла без всякого постороннего воздействия при комнатной температуре. Фуллерит является кристаллом с низкой температурой сублимации (650 K), поэтому возможен самопроизвольный рост нитевидных кристаллов фуллерита при комнатной температуре.

Для самопроизвольного роста нитевидных кристаллов характерно существование длительного инкубационного периода. В обычных условиях рост зависит от подслоя, на который нанесено покрытие. Например, для олова, нанесенного на сталь, инкубационный период составляет 2.5–3 года, на медь — 1–3 месяца [6]. Сокращение инкубационного периода и ускорение роста вызывают введение в оловянное покрытие в качестве

примеси металлов, нерастворимых в олове. В нашем случае инкубационный период для самопроизвольного роста нитевидных кристаллов на поверхности олова, конденсированного на слой фуллерита, составил более двух лет.

В основе самопроизвольного роста нитевидных кристаллов лежит дислокационный механизм. Источником энергии являются внутренние механические напряжения. Рост в виде тонких „лепестков“ может быть вызван спиралевидными источниками, выходящими на две взаимно перпендикулярные поверхности.

Неконтролируемые атомарные или молекулярные примеси, адсорбируемые на торце нитевидных кристаллов, также могут стимулировать расширение граней, после чего послойное или цепочечное формирование граней идет уже беспрепятственно. Взаимодействие лепестковых кристаллов приводит к образованию цветкоподобных форм.

4. Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в пленках олово-фуллерит, осажденных на окисленный кремний, возникают термические, структурные и фазовые напряжения, приводящие к самопроизвольному росту лепестковых и цветкоподобных фуллеренсодержащих кристаллов. Инкубационный период составляет свыше двух лет. При хранении на воздухе в пленочной системе олово-фуллерит образуется новая фаза Sn_xC_{60} .

Список литературы

- [1] L. Palmethofer, M. Geretschlager, J. Kastner, H. Kuzmany, K. Pipplits. *J. Appl. Phys.* **77**, 3, 1029 (1995).
- [2] A. Nikolaev. *J. Chem. Phys.* **108**, 12, 4912 (1998).
- [3] P. Launois. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 20, 4420 (1998).
- [4] Т.Л. Макарова. *Физика и техника полупроводников* **35**, 3, 257 (2001).
- [5] Л.В. Баран, Э.М. Шпилевский, Г.П. Окатова. *Перспективные материалы* **4**, 76 (2004).
- [6] Г.В. Бережкова. *Нитевидные кристаллы.* Наука, М. (1969). 155 с.