

УДК 539.1:535.376:537.534

А.І. Бажин, А.М. Троцан, Р.О. Мінікаєв, С.В. Чертопалов  
**Фазові і структурні неоднорідності фулеритових покриттів  
на титані**

*Донецький національний університет, вул. Університетська 24,  
м. Донецьк, 83055, Україна, E-mail: [Bazhin@dongu.donetsk.ua](mailto:Bazhin@dongu.donetsk.ua)*

Методами електронної мікроскопії вивчено фазовий склад, структуру і дефектність фулеритових плівок  $C_{60}$ , сконденсованих на окислену і травлену поверхню титану. Показано співіснування гранецентрованої кубічної і гексагональної щільноупакованої модифікацій фулериту  $C_{60}$ . Встановлена залежність характеру дислокаційної структури від стану підкладки.

**Ключові слова:** кристали, модифікація, фулерит, острівки, двійники, фаза, міжфазна енергія, дислокації, мікропустоти..

*Стаття постуила до редакції 6.06.2002; прийнята до друку 13.08.2002*

## I. Вступ

Аналіз кристалічної структури фулеритових покриттів і дослідження механізмів зародження і росту плівок є актуальною проблемою в зв'язку з тим, що більшість можливих застосувань фулеритів пов'язана з використанням тонких плівок. Про актуальність проблеми свідчить інтенсивна активність досліджень взаємодії фулеренів, особливо  $C_{60}$ , із широкою кількістю підкладок [1–9 і ін.]. Велика частина робіт стосується плівок, осаджених на лужно-галогенні кристали, у той же час особливої уваги заслуговує взаємодія  $C_{60}$  із металами з метою одержання антикорозійних і антифрикційних покриттів.

У огляді, наведеному в роботі [9], відбите різноманіття явищ, що спостерігаються в системі  $C_{60}$  – метал. Так, із лужними і лужно-земельними металами фулерени утворюють тверді розчини і сполуки типу  $Me_3C_{60}$ . При осадженні Au, In, Al або Cu на поверхню  $C_{60}$  спостерігається утворення кластерів цих металів, а міжфазна взаємодія в системі Ag –  $C_{60}$  полягає в передачі електронів атомами срібла молекулам  $C_{60}$ , причому ця взаємодія обмежується тільки одним прошарком молекул  $C_{60}$  і призводить до формування поверхневої сполуки  $AgC_{60}$ . Для хрому і титану повідомляється [10] про утворення карбідів. Даних про закономірності зародження і росту фулеритових плівок на металевих підкладках, їх морфологічні і структурні особливості у край мало.

Відомо [11], що свіжонапилені фулеритові плівки активно взаємодіють із киснем, що призводить до швидкої зміни їх електричних і оптичних

характеристик, причому стабільність плівок стосовно кисню істотно залежить від їхньої структури (аморфна, дрібно- або крупно-кристалічна плівка). Значні кристали фулериту (декілька міліметрів) стабільні стосовно кисню. У роботі [11] на окисленій поверхні кремнію отримана фулеритова полікристалічна фаза з переважною орієнтацією (111) паралельно підкладці. Дані про ріст фулеритових плівок на покритих тонкою оксидною плівкою металах нам невідомі. У цьому плані цікавою є титанова підкладка, оскільки розчинність кисню в титані, а також його реакційна здібності високі.

Ця робота присвячена електроннооптичному вивченню впливу стану титанової підкладки на фазовий склад, структуру і дефектність фулеритових плівок.

## II. Експеримент

Плівки  $C_{60}$  одержували шляхом термічного випару фулеренової сажі в установці ВУП-5М при тиску  $5 \cdot 10^{-5}$  Тор. Приблизно 20 мг сажі закладали у комірку, виготовлену із нержавіючої сталі, і яка має сопло діаметром 2 мм. Комірку із сажею попередньо прогрівали при температурі 200 °С протягом години в робочій камері ВУП-5М із метою знегажування й очищення від залишків розчинника (бензолу).

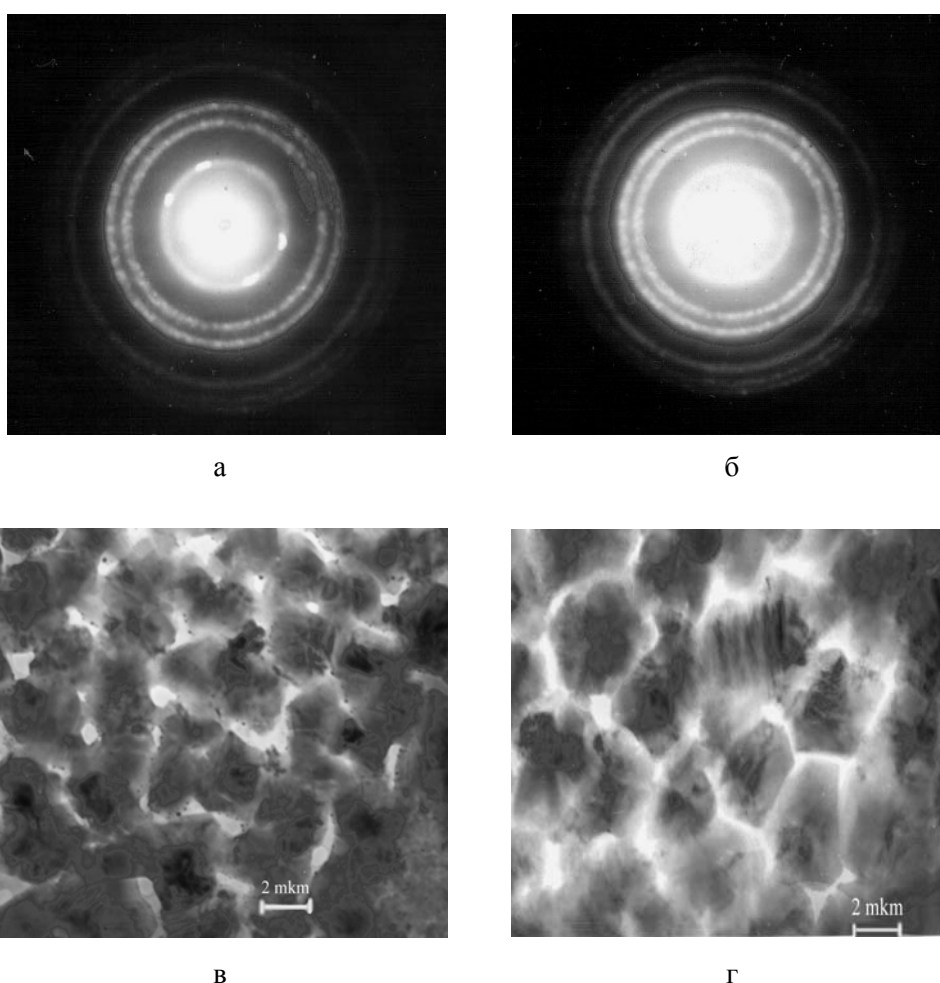
При одержанні плівок температура випарника складала 450 °С. За допомогою сопла фулереновий потік направлявся на підкладку, нагріту до темпе-

ратури 160 °С. У якості підкладок використовували поліровані пластинки титану ВТ1-00 із текстурою прокатування (0001)  $[10\bar{1}0]$ , які були хімічно травлені 5 % розчином плавикової кислоти та нетравлені з природним оксидом після тривалого збереження на повітрі. Швидкість осадження складала ~0,5 нм/хв, час – 90 хв.

Вивчення морфології, структури і дефектності плівок проводили в електронному мікроскопі УЕМВ-100ЛМ при прискорюючій напрузі 75 кВ. Для електронно-оптичних досліджень фулеритові плівки відокремлювали від підкладки електрохімічно шляхом розчинення підплівкового прошарку в 0,4 % розчині плавикової кислоти і розташовували на підтримуючі мідні сітки. Стан титанових підкладок контролювали рентгенографічно за допомогою

повітря. Вона свідчить про полікристалічний характер плівки, кристаліти якої орієнтовані хаотично, переважної орієнтації немає. Розрахунок електронограм показав наявність гранецентрованої кубічної модифікації  $C_{60}$  із параметром ґратки  $a = (1,437 \pm 0,002)$  нм, що узгоджується з даними [8].

Аналіз мікроелектронограм (рис.2) від виділених селекторною діафрагмою розміром 0,7 мкм ділянок плівки показав, що поряд із дифракційними картинами від ГЦК – фази  $C_{60}$  спостерігається дифракція від фази з гексагональною щільноупакованою (ГЩ) структурою, що має параметри  $a = (1,002 \pm 0,002)$  нм,  $c = (1,636 \pm 0,002)$  нм, що узгоджується з даними [3]; причому ГЩ-фаза розташовується переважно поблизу межі кристалітів ГЦК-фази.



**Рис. 1.** Структура (а, б) і морфологія (в, г) фулеритових плівок на окисленій (а, в) та травленій (б, г) титанових підкладках

ДРОНу-4 у  $Co-K_{\alpha}$ -випромінюванні.

### III. Результати та їх обговорення

На рис. 1, а наведена типова електронограма фулеритової плівки товщиною 45 нм, отриманої на титановій підкладці, покритій природним оксидом  $TiO_2$ , який утворився внаслідок тривалого збереження полірованих титанових пластин в атмосфері

Таким чином, фазова неоднорідність фулеритових плівок на титані, покритому природним оксидом, полягає у співіснуванні двох модифікацій ГЦК та ГЩ фаз.

На підставі електронно-мікроскопічного вивчення фулеритових плівок на окисленій поверхні  $Ti$  та розщеплення рефлексів на їхніх мікроелектронограмах, установлений острівцевий характер плівок. При досліджуваних товщинах (~45 нм) плівки є суцільними і складаються зі зрослих острівців,

сполучених ділянками плівки меншої товщини (світлі ділянки на рис. 1, в і г). Частка площі плівки, зайнятої тонкими міжострівцевими ділянками і містками, що з'єднують островці, не перевищує 17%. Островці мають, в основному, п'яти- і шестикутну форму, а їхній середній розмір досягає 300 нм.

Мікроелектронограми свідчать про наявність у плівці багаторазово здвійникованих островців (рис. 2). Механізм утворення багаторазово здвійникованих островців і характер дифракції на них детально розглянуті в роботі [12], рис.3. Десятигранник

інших гранях якого розташовуються композиції тетраедрів. Аналіз електронно-мікроскопічного зображення двох суміжних тетраедрів островця (рис.1, г) показав, що смуги муару сполучені і змінюють свої напрямки при переході від однієї грані тетраедра до іншої. Відповідно до [12], це свідчить про те, що ґратки двійників сполучаються когерентно на двійникових межах і згинаються.

Природу багаторазово здвійникованих островців пов'язують із слабким міжфазним зв'язком на межі плівка-підкладка [12]. При слабкій міжфазній

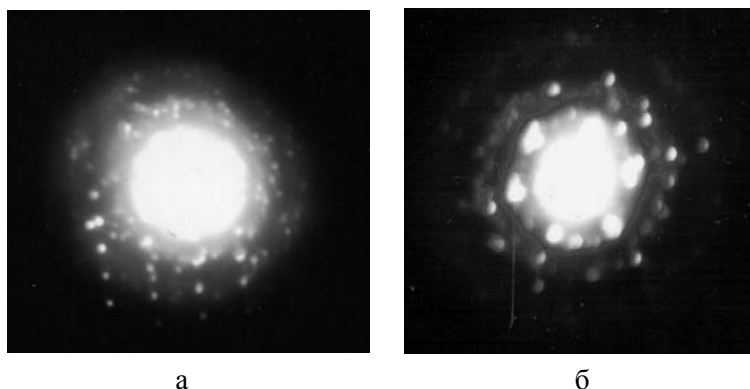


Рис. 2. Мікроелектронограми від фулеритових плівок на окисленій (а) і травленій (б) підкладках.

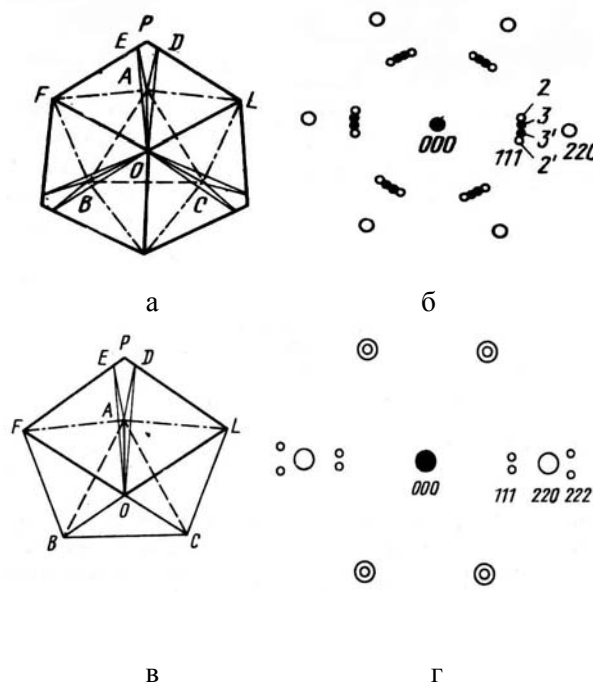


Рис. 3. Схема десятигранного (а) і двадцятигранного (в) островців та очікувані від них електроннограми (б, г).

складається з п'ятих тетраедрів і має п'ятикутний профіль, а двадцятигранник, що складається з 20 тетраедрів, має шестикутний профіль. Ці профілі багатократних двійників збігаються з формою островців, що спостерігаються, у фулереновій плівці, відповідно до схеми, наведеної на рис. 3, у випадку п'яти- і шестикутних островців паралельно поверхні підкладки розташовується грань (111) тетраедра, на

взаємодії міжфазна енергія за величиною наближається до поверхневої енергії, і тому зародки-острівці поведуться так, начебто вони конденсуються у вільному просторі, тобто повинні бути тетраедричними або октаедричними. Для ГЦК – кристалів оптимальною є форма, яка обмежена поверхнями {111}, що мають низьку енергію.

Усталеність здвійникованих островців визна-

часться конкуруючими внесками поверхневої енергії, енергії двійникових меж, енергії деформації ґратки і міжфазної енергії. Низька енергія двійникових меж і слабкий міжфазний зв'язок збільшують можливість утворення багаторазово здвійникованих острівців.

Наявність багаторазово здвійникованих острівців у фулеритовій плівці  $C_{60}$  системи  $C_{60}/TiO_2/Ti$  можна розглядати як свідчення про незначну межфазну взаємодію на межі  $C_{60}/TiO_2$  і низьку енергію двійникових меж у  $C_{60}$ .

Усталеність здвійникованих острівців визначається конкуруючими внесками поверхневої енергії, енергії двійникових меж, енергії деформації ґратки і міжфазної енергії. Низька енергія двійникових меж і слабкий міжфазний зв'язок збільшують можливість утворення багаторазово здвійникованих острівців.

Наявність багаторазово здвійникованих острівців у фулеритовій плівці  $C_{60}$  системи  $C_{60}/TiO_2/Ti$  можна розглядати як свідчення про незначну межфазну взаємодію на межі  $C_{60}/TiO_2$  і низьку енергію двійникових меж у  $C_{60}$ .

Фулеритові плівки, сконденсовані на окислену поверхню титану, мають високу щільність дислокацій  $\sim 9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , що оцінювали за кроком муарових картин і розміром дислокаційних сіток [13]. У дислокаційній структурі переважають сітки з гексагональними чарунками, що утворюють малокутові межі крутіня. Різний розмір чарунок сітки свідчить про неоднакову локальну дезорієнтацію зрослих острівців. Спостерігаються також петлі Франка, що лежать у площині (111) і мають вектор Бюргерса  $\vec{b} = \frac{1}{3}[111]$ .

Травлення титану у розчині плавикової кислоти призвело до утворення на його поверхні гідриду титану  $TiH_2$ . На рис. 1, б наведена типова електронограма фулеритової плівки товщиною 45 нм, отриманої на травленій поверхні титанової підкладки. Порівняння даної електронограми з електронограмою для плівки на окисленій поверхні дозволяє стверджувати, що ГЦК-модифікація  $C_{60}$  залишається переважаючою і в структурі плівки на травленій поверхні. Проте її параметр менший і складає  $a = (1,417 \pm 0,002) \text{ нм}$ , що узгоджується з даними [1].

ГЦК-фаза  $C_{60}$  виявляється тільки на мікроелектронограмах, отриманих від тонких ділянок плівки. Її кількість практично не змінюється, але параметри дещо збільшуються:  $a = (1,034 \pm 0,002) \text{ нм}$ ,  $c = (1,732 \pm 0,002) \text{ нм}$  і стають близькими до таких для  $C_{70}$  [7].

З рис. 1, а та б очевидно, що дифракційні кільця для плівок на травленій підкладці мають більшу ширину, ніж на окисленій. Оскільки товщина плівок однакова, а розміри кристалітів у даному випадку більші ( $\sim 520 \text{ нм}$ ), то можна вважати, що розширення ліній пов'язано з напругами в плівці. Ці плівки відрізняються від отриманих на окисленій підкладці наявністю слабкої текстури типу [112].

Електронно-мікроскопічне дослідження морфології плівки показало значну неоднорідність рельєфу плівки, що може бути пов'язане з неоднорідністю

травленої підкладки, з'ясування природи якої потребує подальших досліджень. Поряд із порівняно гладкими ділянками практично однорідної товщини зустрічаються ділянки, аналогічні за морфологією плівці на окисленій поверхні, тобто складаються зі зрослих острівців, сполучених тонкими міжострівцевими ділянками, частка яких не перевищує 10 %. Переважною формою острівців є шестикутна форма. Особливістю цих плівок є те, що уздовж межі між острівцями і тонкими ділянками (світла область на рис. 1, б) плівки розташовуються дрібні дислокаційні петлі. Ці петлі частіше усього утворюють ланцюжки, іноді зустрічаються одиночні петлі, які є також і усередині острівців. Навколо поодиноких дрібних дислокаційних петель, як правило, спостерігається розетка полів напруг, що простирається на  $\sim 30 \text{ нм}$ .

Відмінною рисою цих плівок є наявність микрополостей, що, очевидно, утворені скупченням вакансій. Микропустоти розташовуються, як правило, по межах зрослих зерен. Про підвищену концентрацію вакансій у порівнянні з плівкою на окисленій поверхні може свідчити також зменшення періоду ґратки ГЦК-фази  $C_{60}$  у плівці на травленій поверхні титану.

Дислокаційна структура фулеритових плівок, вирощених на травленій поверхні титану, істотно відрізняється від структури плівок, вирощених на окисленій поверхні. Насамперед, комірчасті дислокаційні сітки зустрічаються головним чином на ділянках однорідної товщини. Переважають дислокації невідповідності, що виникають на межах сполучення острівців через розбіжність спряжених ґраток, або по взаємному зміщенню, або по куту повороту, або по симетрії сполучених граней. Межі зсуву подані дислокаційними стінками, що складаються з дислокацій різного знаку.

На електронно-мікроскопічних зображеннях окремих острівців спостерігається великий набір неупорядковано розташованих муарових картин, що може бути наслідком одночасної компенсації дислокаційним засобом невідповідностей і за міжплощинною відстанню, і за зсувом.

Наявність микропустот і дислокацій невідповідності свідчить про те, що невідповідність ґраток плівки  $C_{60}$  і титанової підкладки при рості плівки може компенсуватися як точковими дефектами, так і дислокаціями.

#### IV. Висновок

Таким чином, фазова неоднорідність фулеритових плівок на титані виявляється в співіснуванні ГЦК і ГЦК фаз  $C_{60}$  при переважанні ГЦК. Прошарки ГЦК фази є дефектами упакування. Стан підкладки не впливає на характер цієї неоднорідності.

Фулеритові плівки на титані суцільні, але складаються з кристалітів, між якими є тонкі ділянки. Частка кристалітних ділянок залежить від стану підкладки: на окисленій підкладці вона майже вдвічі більша, ніж на протравленій.

Особливістю фулеритових плівок на титані є

наявність багаторазово здвійникованих острівців двох типів, що різняться профілем: п'яти- і шестикутних, причому, на травленій підкладці переважають двійники більш рівноважної шестикутної форми.

На травленій поверхні титану формується дефектніша плівка C<sub>60</sub>. Крім підвищеної щільності дислокацій, вона має мікрвикривлення. Її характерною рисою є поява дислокаційних петель уздовж

межі поділу кристаліт/тонка ділянка, можливо, внаслідок релаксації напруг через розходження орієнтацій цих ділянок або впровадження в плівку домішок підкладки.

Спостерігається залежність характеру дислокаційної структури від стану підкладки: у плівці на окисленій поверхні титану переважають дислокаційні сітки, а на травленій - дислокації невідповідності.

- [1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структура углерода. // *УФН*. 165(9). с. 977–1009 (1995).
- [2] K. Yase, N. Ara-Kato, T. Hanada et al. Aggregation mechanism in fullerene thin films on several substrates // *Thin Solid Films.*, **331**, pp. 131-140 (1998).
- [3] K. Tanigaki, S. Kuroshima, T.W. Ebbesen. Crystal growth and structure of fullerene thin films // *Thin Solid Films.*, **257**, pp. 154-165 (1995).
- [4] Р.З. Бахтызин, Т. Хащицуме, Щ.-Д. Вонг и др. Сканирующая туннельная микроскопия фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников // *УФН*. **167**(3). с. 289–307 (1997).
- [5] Annick Loiseau. Study of fullerenes, nanotubes and nanowires by transmission electron microscopy // *Fullerene science & technology*, **4**(6), pp. 1263-1277 (1996).
- [6] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтагада, Ю.С. Грушко. Исследование пленки фуллерита на поверхности иридия методом ЭОС // *Письма в ЖЭТФ*, **57**(11), с. 712-714 (1993).
- [7] D. Billaud, S. Lemont and J. Ghenbaja. Structural characterization of selected MxC<sub>60</sub> phases. // *Fullerene science & technology*, **4**(6), pp. 1119-1154 (1996).
- [8] J.C. Scanlon, L.B. Ebert. X - ray diffraction study of fullerene soot // *J. Phys. Chem.*, **97**, pp. 7138-7140 (1993).
- [9] J.G. Hou, W. Xu, Y. Li et al. Metal - induced reconstruction of fullerene thin films: from dendritic to fractal growth // *J. Phys.*, **10**, pp. 9606-9621 (1998).
- [10] T.P. Ohno, Y. Chen, S.E. Hervey et al. Metal - overlayer formation on C<sub>60</sub> for Ti, Cr, Au // *Phys. Rev.*, **47**, pp. 2389-2393 (1993).
- [11] Т.П. Макарова, И.Б. Захарова, Т.Н. Зубкова, А.Я. Вульф. Ориентированный рост бескислородных кристаллитов C<sub>60</sub> на кремниевых подложках // *ФТТ*. **41**(2), с. 354–359 (1999).
- [12] В.М. Иевлев, Л.И. Трусков, В.А. Холмянский. *Структурные превращения в тонких пленках*, Металлургия, М., (1982).
- [13] С.Н. Григоров, В.М. Косевич, С.М. Космочев и др. *Электронно – микроскопическое изображение дислокаций и дефектов упаковки*. Наука, М., (1997).

A.I. Bazhyn, A.M. Trocan, R.O. Minikaev, S.V. Chertopalov

## Phases and Structure Heterogeneousness of Fullerite Coating on Titanium

Donetsk National University, 24, Universytetsjka Str., Donetsk, 83055, Ukraine,  
E-mail: [Bazhin@dongu.donetsk.ua](mailto:Bazhin@dongu.donetsk.ua)

The phase composition, structure and defection of fullerite films C<sub>60</sub>, condensed on oxidated and etched surfaces of titanium is investigated by methods of an electronic microscopy. The coexistence face-centered cubic and hexagonal close-packed of modifications of fullerite C<sub>60</sub> is shown. The dependence of character of dislocation structure of the state of a substrate has been set.