

## Кристаллическая структура C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-мембраны

© В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, Т.Р. Степанова, В.Ю. Давыдов\*, О.И. Коньков\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия,  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 17 июля 1997 г.  
В окончательной редакции 22 сентября 1997 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа и раман-спектроскопии исследована кристаллическая структура мембраны состава C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>, изготовленной по оригинальной технологии. Обнаружены эффект очистки исходной смеси C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> до состава C<sub>70</sub> и пространственная сепарация фаз C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в мембране. Установлено, что исследуемые образцы имеют градиентный состав от C<sub>60</sub> до C<sub>70</sub>. Показано, что основной структурой мембраны является ГЦК-решетка с параметром  $a = 14.308 \text{ \AA}$ .

Изучение кристаллической структуры порошков и тонких пленок фуллеренов [1–4] показало, что при комнатной температуре кристалл C<sub>60</sub> может иметь две фазы: ГЦК (гранецентрированная кубическая) с параметром  $a = 14.2 \text{ \AA}$  и ГПУ (гексагональная плотноупакованная) с параметрами  $a = 10.0 \text{ \AA}$  и  $c = 16.0 \text{ \AA}$ . Как правило, ГЦК-решетка характерна для первичной кристаллизации, а термообработка (нагревание до 800°C [3]) приводит к появлению ГПУ-фазы. Кристаллический C<sub>70</sub> также встречается в двух модификациях: ГЦК с параметром  $a = 14.89 \text{ \AA}$  и ГПУ с параметрами  $a = 10.53 \text{ \AA}$  и  $c = 17.24 \text{ \AA}$  [4]. Данные разных авторов по параметрам решеток различаются в пределах 0.5 Å [1–5]. Возможной причиной такого различия может быть то, что силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие молекулы в кристалле, слабы и деформирующие напряжения, возникающие в процессе роста, могут сильно влиять на параметры кристаллической структуры. Поэтому при сравнении результатов необходимо учитывать способ получения кристаллического фуллерена.

Данная работа посвящена структурным исследованиям объемного образца фуллерена, изготовленного из смеси C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>.

### 1. Образцы

В качестве образцов использовались поликристаллические образцы (мембраны), изготовленные с применением модифицированного процесса сублимации исходного фуллеренового порошка в термокамере [6]. Масс-спектрометрический анализ, проведенный для исходного порошка марки ГГ-4, выявил содержание C<sub>60</sub> — 67%, C<sub>70</sub> — 28%, C<sub>76,78,84</sub> — 2% (порошок изготовлен и аттестован в рамках Государственной программы "Фуллерены и атомные кластеры"). Образцы имели вид полусферы диаметром 3 мм и высотой в центре 2 мм. На рис. 1 представлены общий схематический вид и фотография среза образца. Начальная сторона роста образца представляет плоскость I, конечная — полусферу II.

### 2. Рамановское рассеяние света

Рамановские исследования были выполнены при комнатной температуре с использованием двойного дифракционного монохроматора ДФС-24. Спектры возбуждались с помощью аргонового лазера ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ). Плотность лазерного излучения не превышала 10 W/cm<sup>2</sup>. Тестовые измерения, проведенные при увеличении плотности возбуждения в 3 раза, не выявили существенных изменений в спектре.

Рамановский спектр, полученный от исходного порошка, изображен на рис. 2, а (кривая I) и демонстрирует присутствие линий, соответствующих смеси

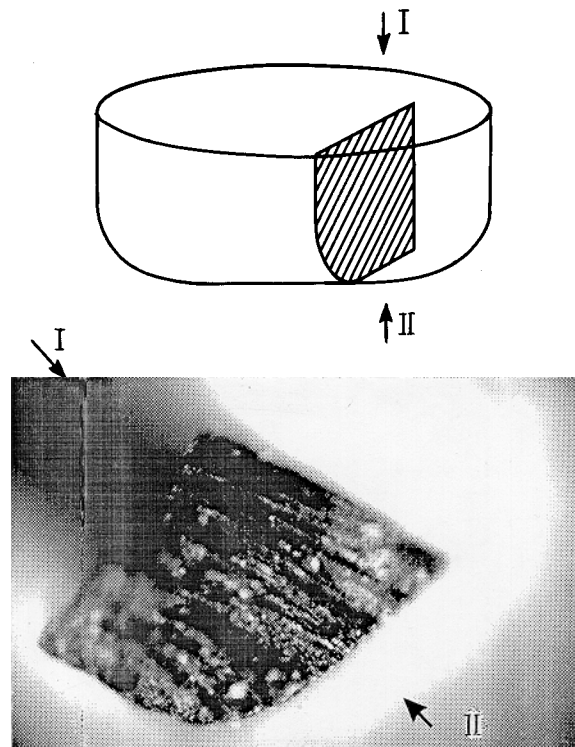


Рис. 1. Общий вид (вверху) и фотография среза поликристаллической C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-мембраны (внизу).

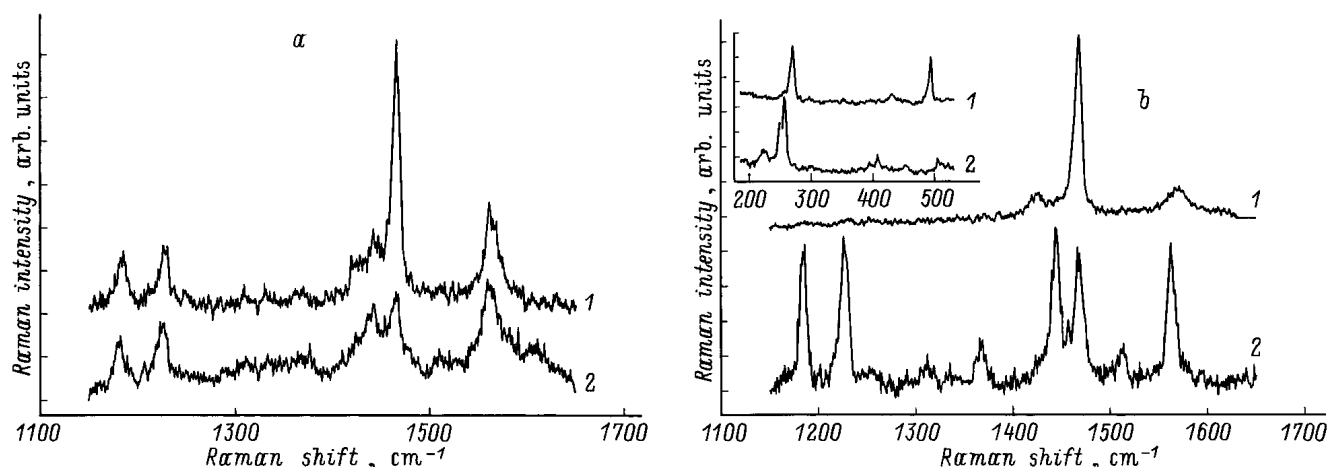


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния исходной смеси C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> в начале (1) и в конце (2) процесса сублимации (a) и поликристаллической C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-мембраны для стороны I (1) и стороны II (2) (b и врезка).

C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> (табл. 1). На рис. 2, b представлены рамановские спектры, полученные от сторон I и II мембраны (кривые 1 и 2 соответственно). Значения частот спектральных линий, регистрируемых в этих спектрах, также приводятся в табл. 1. Как видно из рис. 2 и табл. 1, в рамановском спектре со стороны I наблюдаются резкие пики, характерные для C<sub>60</sub>, а со стороны II — характерные для C<sub>70</sub> [7]. Никаких других особенностей в спектре в области 1380 см<sup>-1</sup> (графит) или 1560 см<sup>-1</sup> (стеклообразный углерод) не регистрируется.

Таблица 1. Данные рамановского сдвига (см<sup>-1</sup>) мембраны и порошка C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>

Сторона I	Сторона II	Исходный порошок	Конечный порошок	Состав
	221	221	221	C <sub>70</sub>
	225	225	225	C <sub>70</sub>
	250	250	250	C <sub>70</sub>
	257	257	257	C <sub>70</sub>
270	270	270	270	C <sub>60</sub>
438	409	409	409	C <sub>70</sub>
494	454	454	454	C <sub>70</sub>
	494	494	494	C <sub>60</sub>
	505	505	505	C <sub>70</sub>
	1185	1185	1185	C <sub>70</sub>
	1225	1225	1225	C <sub>70</sub>
	1367	1367	1367	C <sub>70</sub>
1425	1425	1425	1425	C <sub>60</sub>
	1443	1443	1443	C <sub>70</sub>
	1467	1467	1467	C <sub>70</sub>
1468	1468	1468	1468	C <sub>60</sub>
	1512	1512	1512	C <sub>70</sub>
	1562	1562	1562	C <sub>70</sub>
1569	1569	1569	1569	C <sub>60</sub>

На рис. 2, a (кривая 2) представлен спектр порошка, оставшегося после изготовления мембраны. Как видно из этого рисунка, его спектр сильно отличается от исходного и близок к спектру, соответствующему фуллерену C<sub>70</sub> (см. рис. 2, b и табл. 1).

### 3. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ образцов проводился с использованием дифрактометрической системы "Geigerflex" на CuK<sub>α</sub>-излучении. Рентгенограммы снимались также с двух сторон: I и II. Рентгеновские спектры приведены на рис. 3, а положение отдельных дифракционных максимумов — в табл. 2. Для стороны I, как следует из анализа рентгеновских данных, основной структурой является ГЦК-решетка с параметром  $a = 14.308 \text{ \AA}$ . Кроме того, регистрируется наличие второй фазы, составляющей примерно 1% и имеющей структуру примитивной тетрагональной решетки с параметрами  $a = 16.57 \text{ \AA}$  и  $c = 17.72 \text{ \AA}$ . Со стороны II (рис. 3, b) основной фазой также является ГЦК-решетка с параметром  $a = 14,511 \text{ \AA}$ . Наблюдается фаза со структурой тетрагональной решетки, составляющая примерно 4% от общего объема образца (табл. 2). Таким образом, основной кристаллической структурой исследуемого образца является ГЦК-решетка, параметр которой изменяется от 14.308 до 14.511 Å. Параметры решетки второй фазы (примитивной тетрагональной) не меняются, изменяется только ее количество.

Отметим, что со стороны I рентгенограмма соответствует рентгенограмме поликристалла с хаотически ориентированными кристаллитами [3]. В то же время анализ рентгеновских данных, полученных со стороны II, указывает на проявление преимущественной ориентации в росте кристаллитов, о чем свидетельствуют увеличение интенсивности рефлексов [220] и уменьшение [111].

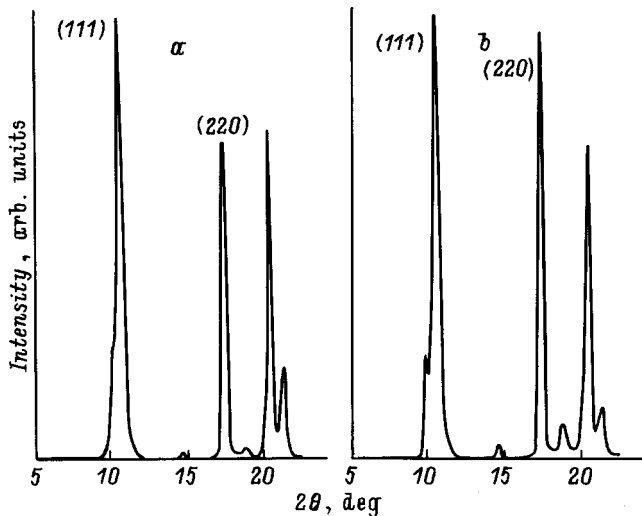


Рис. 3. Рентгенограмма поликристаллической  $C_{60}/C_{70}$ -мембраны для стороны I (a) и стороны II (b).

Из данных рентгеноструктурного анализа также следует, что, несмотря на повышение температуры сублимации при изготовлении образца до  $750^\circ\text{C}$ , не наблюдается заметных следов аморфной фазы или графитизации. Отметим, что, как следует из [3], термообработка прессованного порошка  $C_{60}$  в интервале температур  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  приводит к его модификации в аморфный углерод.

#### 4. Обсуждение результатов

Сопоставляя данные рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, можно сделать предположение, что исследуемый образец представляет собой фуллерен с переменным составом от  $C_{60}$  до  $C_{70}$ . Действительно, согласно рамановским данным, сторона I представляет собой фуллерен  $C_{60}$ , а сторона II — фуллерен  $C_{70}$ . Следует отметить, что анализируемый объем по глубине в этом случае составляет всего несколько микрон в отличие от случая рентгеноструктурного анализа, где анализируемая область на два порядка больше (толщина половинного слоя ослабления  $\text{CuK}\alpha$ -излучения рентгеновских лучей для графита составляет  $0.36\text{ mm}$  [8]). Известно, что для  $C_{60}$  со структурой ГЦК параметр  $a = 14.17\text{ \AA}$ , а для  $C_{70}$  он составляет  $a = 14.89\text{ \AA}$ . В нашем случае на стороне I параметр  $a = 14.308\text{ \AA}$ , а на стороне II параметр  $a = 14.511\text{ \AA}$ . Таким образом, регистрируемое увеличение параметра решетки по мере роста кристалла согласуется с предположением о замещении молекул  $C_{60}$  молекулами  $C_{70}$  в процессе роста, т.е. с образованием твердого раствора  $C_{60}/C_{70}$  переменного состава.

Ранее было высказано предположение, что деформирующие напряжения, возникающие в процессе роста образца в термокамере, могут сильно влиять на параметры кристаллической структуры. При постановке технологи-

ческого эксперимента нами проводилось варьирование температурного поля, в котором находился образец. Установлено, что для получения поликристаллических образцов (мембран) с переменным составом необходимо создание пространственного и временного градиентов температурного поля (интервал температур  $350\text{--}800^\circ\text{C}$ ). По-видимому, в термокамере реализуются условия, характерные для методов кристаллизации с медленным остыванием или нагревом загрузок исходного материала в камерах с градиентом температуры. Одним из возможных эффектов, стимулирующих рост кристаллитов больших размеров (диаметром  $0.2\text{ mm}$  и более), может быть, например, термокапиллярный эффект испарения пор в температурном градиенте в процессе кристаллизации [9]. Этот эффект может быть также ответствен за отсутствие неупорядоченных (аморфных) областей в образце, о чем свидетельствуют данные рентгеновских и рамановских исследований.

Можно представить начало формирования мембраны аналогично росту тонких ( $10\text{ }\mu\text{m}$  толщиной) пленок  $C_{60}$  на слюде [10]. ГЦК-структура (111) начинает образовываться на неупорядоченных трехмерных островках, причем их атомы между собой связываются сильнее, чем с подложкой, что и обуславливает мозаичную структуру кристаллитов (рис. 1), которая в нашем случае сохраняется до размеров порядка нескольких миллиметров.

Заслуживает внимания экспериментальный факт, касающийся модификации исходной фуллереновой смеси в процессе сублимации. Как уже отмечалось, ее спектр практически совпадает со спектром, соответствующим фуллерену  $C_{70}$  (см. рис. 2 и табл. 1). Возможно, процесс направленной очистки смеси может стать эффективным методом для получения особо чистых мембран состава  $C_{70}$  или  $C_{60}$ .

Таблица 2. Данные рентгеновской дифракции  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на мембране с параметрами для ГЦК-решетки  $a = 14.308$  (сторона I) и  $14.511\text{ \AA}$  (сторона II), с параметрами для тетрагональной решетки  $a = 16.57\text{ \AA}$  и  $c = 17.72\text{ \AA}$  (для I и II сторон)

№ п/п	Сторона I			Сторона II			hkl	Структура
	d, Å	2θ, deg.	I, arb. units	d, Å	2θ, deg.	I, arb. units		
1	8.742	10.06	18	8.864	9.97	22	200	tetr
2	8.261	10.70	100	8.378	10.55	100	111	fcc
3	7.824	11.30	3	7.817	11.30	4	201	tetr
4	6.097	14.66	1	6.062	14.60	3	220	tetr
5	5.057	17.52	53	5.095	17.39	97	220	fcc
6	4.691	18.90	2	4.696	18.88	8	312	tetr
7	4.310	20.59	54	4.341	20.44	69	311	fcc
8	4.143	21.43	15	4.164	21.32	13	222	fcc
9	3.279	27.17	5	3.305	26.95	5	331	fcc
10	3.209	27.77	4	3.216	27.71	8	420	fcc
11	2.915	30.64	9	2.933	30.45	8	422	fcc
12	2.751	32.51	8	2.767	32.32	7	513.333	fcc

Примечание. d — межплоскостное расстояние.

Наиболее вероятной областью использования таких мембран может стать создание материалов с уникальными электрическими свойствами: от полупроводниковых до сверхпроводящих. Например, выращивая мембрану на  $n(p)$ -Si, можно сравнительно просто создать гетеро-структуру  $C_{70}/n(p)$ -Si [11], а используя исходную смесь с металлическими примесями, создавать проводящие (или сверхпроводящие) структуры.

Таким образом, при исследовании мембран состава  $C_{60}/C_{70}$  выявлены эффекты пространственного разделения фазового состава, модификации исходной смеси и установлены следующие структурные особенности: 1) кристаллическая структура соответствует фуллерену с переменным составом, изменяющимся от  $C_{60}$  в начале роста до  $C_{70}$  при окончании формирования образца; 2) основной структурой является ГЦК-решетка, параметр  $a$  которой меняется от 14.308 до 14.511 Å по мере увеличения в ней  $C_{70}$ ; 3) обнаружено присутствие второй фазы со структурой тетрагональной решетки с параметрами  $a = 16.57$  Å и  $c = 17.72$  Å.

Работа поддержана Научным советом по направлению "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 94017 "Зона") и Российским фондом фундаментальных исследований (грант 96-02-16886а).

## Список литературы

- [1] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature* **347**, 354 (1990).
- [2] A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming, A.R. Kortan. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 17, 2109 (1991).
- [3] C.S. Sundar, A. Bharathi, Y. Hariharan, J. Janaki, V. Sankara Sastry, T.S. Radhakrishnan. *Solid State Commun.* **84**, 8, 823 (1992).
- [4] M.C. Valsakumar, N. Subramanian, M. Yousuf, P.Ch. Sahu, Y. Hariharan, A. Bharathi, V. Sankara Sastry, J. Janaki, G.V.N. Rao, T.S. Radhakrishnan, C.S. Sundar. *Phys. Rev.* **B48**, 12, 9080 (1993).
- [5] L. Akselrod, H.J. Burne, T.E. Sutto, S. Roth. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 436 (1995).
- [6] В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, О.И. Коньков, В.Ю. Давыдов. *ФТГ* **40**, 3, 577 (1998).
- [7] R.J. Meilunas, R.P.H. Chang, S. Liu, M. Jensen, M.M. Kappes. *J. Appl. Phys.* **70**, 9, 5128 (1991).
- [8] Л.И. Мирлин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М. (1961). С. 37.
- [9] С.А. Чурин. Письма в *ЖТФ* **23**, 8, 85 (1997).
- [10] A. Fartash. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 14, 1877 (1994).
- [11] K.M. Chen, K. Wu, Y. Chen, Y.Q. Jia, S.X. Jin, C.Y. Li, Z.N. Gu, X.H. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 12, 1683 (1995).