

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В.Н. Каразіна**

Саадлі Хішам

УДК 539.216.26:546.26:539.27

**СТРУКТУРА ТА ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК
ФУЛЕРИТУ C₆₀**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2004

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: Доктор фізико-математичних наук, професор **Пугачов Анатолій Тарасович**, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників

Офіційні опоненти:

1. Доктор фізико-математичних наук, професор **Сіренко Анатолій Федотович**, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, професор кафедри фізики твердого тіла.
2. Кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, **Коваленко Спартак Іванович**, Фізико-технічний інститут ім. Б.І Веркіна НАН України, старший науковий співробітник.

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, відділи “Структурних досліджень керамічних і надтвердих матеріалів” і “Структурної хімії твердого тіла”, м. Київ.

Захист відбудеться 12.03.2004 р. о 13-30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 у Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна за адресою: 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К.Д. Синельникова.

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна.

Автореферат розіслано 10.02.2004 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03

В.П. Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнє десятиріччя ХХ століття відзначилось інтенсивним розвитком фізики твердого тіла завдяки відкриттю високотемпературних надпровідників, квазикристалів, фулеритів. Відкриття фулеренів - стабільних багатоатомних молекул вуглецю C_n ($n = \dots 60 \dots, 70 \dots$), що мають форму опуклих багатогранників, призвело до створення нового класу вуглецевих твердих тіл (фулеритів). Це відкриття стимулювало також пошук нових форм вуглецевих матеріалів з незвичайними властивостями. У 1991 році з'явилась перша робота про вуглецеві нанотрубки – тонкі протяжні нитки, які містять структурні складові фулеренів і відзначаються, як пізніше з'ясувалося, рядом унікальних механічних і електричних властивостей.

Найбільшу увагу привернула молекула C_{60} із формою правильного усіченого ікосаедра, який можна зобразити у вигляді кулі, покритої 20 шестикутниками і 12 п'ятикутниками так, що кожний п'ятикутник межує тільки з шестикутником, а шестикутник з 3 п'ятикутниками та 3 шестикутниками. У вершинах вказаних багатогранників знаходяться атоми вуглецю. Молекула, по суті, є порожнистим кластером з зовнішнім діаметром $\sim 0,7$ нм і внутрішнім $\sim 0,3$ нм.

Чистий фулерит C_{60} , молекули якого пов'язані слабкими ван дер Ваальсовськими силами, при кімнатній температурі і нормальному тиску є орієнтаційно неупорядкованим кристалом із гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою з параметром $a = 1,42$ нм. При 260 К ГЦК ґратка переходить у просту кубічну (ПК). При цьому переході молекули C_{60} залишаються в тих же позиціях, але віссю 3-го порядку починають орієнтуватися уздовж [111] напрямку кристала. При підвищенні тиску і температури фулерит C_{60} може трансформуватися як у відомі фази вуглецю (графіт, алмаз), так і у інші одно- і двомірно-полімеризовані структури, що моделюють орторомбічну, тетрагональну і ромбоедричну фази.

Самостійний інтерес мають дослідження C_{60} у тонкоплівковому стані, завдяки можливості варіації структури, субструктури, морфології і, як наслідок, властивостей при зміні умов конденсації. Слід підкреслити, що плівки є зручним об'єктом для моделювання багатьох явищ, ефектів, які важко або взагалі не можна спостерігати у масивних тілах. На момент постановки роботи фулерит C_{60} у тонкоплівковому стані був найменш вивчений.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” у ході виконання держбюджетних НДР:

“Розробка фундаментальних проблем фізики тонких плівок і створення стабільних у екстремальних умовах нових матеріалів”(наказ Міносвіти України № 37 від 13.02.1997, номер держреєстрації 0196U014669, 1997 – 1999 р.р.);

“Структура і властивості тонкоплівкових конденсованих систем з екстремальними параметрами” (наказ ХДПУ № 6 від 04.01.2000, номер держреєстрації 0100U001688, 2000 – 2002 р.р.). У процесі виконання вище вказаних НДР автор дисертації брав участь як виконавець, на правах стажера-дослідника.

Мета і основні задачі дослідження. Метою даної роботи є встановлення особливостей структури тонких конденсованих плівок C_{60} та визначення коефіцієнтів теплового розширення тонких плівок C_{60} . У зв'язку з цим у роботі ставились такі завдання:

- розробити методики препарування тонкоплівкових об'єктів C_{60} для електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень;
- вивчити структуру і орієнтації плівок C_{60} в залежності від основних параметрів конденсації;
- проаналізувати умови спряження плівок C_{60} з поверхнею (100) NaCl;
- розробити і розвинути методики дослідження коефіцієнтів теплового розширення плівок C_{60} при температурах нижче кімнатної.
- вивчити розмірну залежність коефіцієнтів теплового розширення.

Об'єкт дослідження: тонкі плівки фулериту C_{60} товщиною $1-10^2$ нм, сконденсовані на аморфні (скло, плівки аморфного вуглецю) та монокристалльні (NaCl) підкладки за методом термічного випарування та конденсації у вакуумі.

Предмет дослідження: структура, субструктура, орієнтація плівок C_{60} , механізм формування структури, теплове розширення тонких плівок C_{60} .

Методи дослідження: електроннографія, просвічувальна електронна мікроскопія з високим розділенням, рентгенівська дифрактометрія.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведено систематичне дослідження структури та теплового розширення тонких плівок фулериту C_{60} , які осаджені у вакуумі на орієнтовані [(100) NaCl] і неорієнтовані (скло, аморфний вуглець) підкладки.

1. З'ясовано широкий діапазон структур (від аморфної-нанодисперсної до (111) орієнтованої) тонких конденсованих плівок C_{60} , які утворюються при зміні умов конденсації.

2. Встановлено багатопозиційний характер структури плівок C_{60} на (100) поверхні NaCl.

3. Побудована температурна залежність параметра ґратки тонких плівок

C_{60} в інтервалі 300-5 К. Температура переходу гранецентрированої ґратки (ГЦК) у просту кубічну (ПК) ($T \approx 260$ К) і розмір зміни параметра ґратки при цьому переході ($\Delta a/a \approx 0,35\%$) близькі до аналогічних даних для масивного фулериту C_{60} .

3. Для нанометрового інтервалу товщин експериментально встановлена розмірна залежність коефіцієнтів теплового розширення плівок C_{60} . Показано, що із зменшенням товщини плівки коефіцієнт теплового розширення збільшується.

4. Із залежності коефіцієнта теплового розширення від товщини плівок визначено значення коефіцієнта теплового розширення (111) поверхневого шару α_s . Величина α_s у декілька разів перевищує об'ємне значення коефіцієнта теплового розширення.

Практичне значення одержаних результатів. У роботі отримані конкретні дані за структурою й орієнтацією в залежності від параметрів осадження і наступної термообробки тонких плівок. Визначено інтервал товщин плівок, у якому теплове розширення починає помітно відрізнятися від того, яке існує для масивних тіл. Використані та розвинуті в даній роботі електроннографічні методики дослідження теплового розширення можуть бути використані для вивчення дилатометричних ефектів тіл малих розмірів – плівки, вуси, кристали нанометрових розмірів.

Особистий внесок здобувача. Автор брав особисту участь в удосконаленні методик, проведенні експериментів, опрацюванні отриманих експериментальних даних, трактуванні отриманих результатів, підготовці й оформленні матеріалів до публікації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були оприлюднені і обговорені на таких конференціях: 2-nd Intern. Conf. "Electron processes in organic materials", Kyiv, 1998; XVII Российская конф. по электронной микроскопии, Черногловка, 1998; MRS, Boston, USA, 1998; Міжнародна наукова конференція "Фізика тонких плівок. Формування, структура та фізичні властивості", Харків, 1999 р.; 5 Міжнародний симпозіум "Алмазні плівки і плівки споріднених матеріалів", Харків, 2002 р.

Публікації. Усього за темою дисертації опубліковано 4 праці. Із них 3 статті у фахових наукових журналах, 1 матеріал доповіді на конференції.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел із 102 бібліографічних найменувань. Вона викладена на 117 стор., включає 5 таблиць, 34 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність обраної теми дисертації і сформульована мета дослідження. Показано зв'язок роботи з науковими темами і програмами. Наведені основні результати, отримані в дисертаційній роботі, вказана їх наукова новизна і практичне значення.

У першому розділі “Синтез, структура та деякі властивості фулериту C_{60} . Огляд літератури” повідомляється про відкриття нової форми вуглецю – фулеренів, методи їх отримання, проаналізовані їх мас-спектри, структура найбільш інтенсивних спектрів молекул C_{60} та C_{70} , існуючі механізми створення фулеренів, гетерофулеренів, ендофулеренів; кристалографія, структура, фазові перетворення та деякі властивості фулериту C_{60} у масивному та плівковому стані, перспективи застосування C_{60} .

У другому розділі “Методики одержання і дослідження тонких плівок C_{60} ” описані методи виготовлення плівок C_{60} і методики дослідження їх структури та теплового розширення. Плівки фулериту C_{60} отримані методом випарування і конденсації у вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па монокристаликів C_{60} чистотою не гірше 99,9 %. Кристали фулериту випаровувалися з кварцевого тигля, що нагрівався при проходженні струму по молібденовій спіралі до температури 800 К. Плівки осаджувались на підкладки з монокристалічною [(100) відколи NaCl] та аморфною (скло, вуглецеві плівки)] структурою. Температуру підкладки $T_{\text{п}}$ змінювали від 230 К до 450 К. Випаровували окремі кристалики, маса яких не перевищувала $\sim 10^{-3}$ г. Вихідні кристалики фулериту були досліджені рентгенографічним методом у мідному випромінюванні. Параметр ґратки при $T = 293$ К дорівнював $1,418 \pm 0,001$ нм.

Інтервал товщин досліджуваних плівок складав $1-10^2$ нм. Товщину плівок попередньо задавали за масою навісок і за геометрією випарування, а потім визначали за зміною частоти кварцевого резонатора при випаруванні. У нанометровому інтервалі ($t < 10$ нм) товщина також визначалася за розміром вузла оберненої ґратки у напрямку, перпендикулярному площині плівки. Для електроннографічних і електронно-мікроскопічних досліджень плівки відокремлювали у воді і виловлювали на мідні електронно-мікроскопічні сіточки. Плівку фулериту виловлювали так, щоб її край, що вказує напрямом [100] NaCl, був паралельний стороні комірки сіточки. У електроннографі сіточки з плівкою

Рис. 1. Схеми експерименту.

- 1- електронний пучок,
- 2-кріостат, 3-зразок,
- 4-еталон, 5- екран, що охолоджується,
- 6-дифракційні пучки від зразка і еталона,

фотографували на фотопластинку з електроннограмою. Умови зйомки забезпечували відсутність повороту між сіточкою і її зображенням. Завдяки цьому фотопластинка з електроннограмою містила також інформацію про [100] напрямом NaCl. Цей експериментальний прийом спрощував подальший аналіз електроннограм і дозволяв установити кристалографічні напрямки, за

якими плівка фулериту сполучена з підкладкою.

Плівки C_{60} від скла відокремлювали таким чином. На плівку C_{60} при кімнатній температурі наносили краплю води. Потім підкладку з плівкою та краплею води охолоджували до температур нижче 273 К, після чого лід з плівкою механічно відокремлювали від скла і переносили у воду. Після цього плівку виловлювали на електронно-мікроскопічні сіточки.

Електроннографічні дослідження плівок C_{60} виконані на електроннографі ЕВР-1 при прискорюючій напрузі 40-60 кВ і густині струму електронного пучка не вище 10^{-6} А/см².

Температурна залежність параметра ґратки плівок визначалась за методом дифракції швидких електронів на просвіт із застосуванням еталона (рис. 1). Еталоном служила тонка відпалена плівка алюмінію товщиною ~ 50 нм. Зразок і еталон поміщали у приставку електроннографа, температура якої могла контролювано змінюватися від кімнатної температури до температури рідкого азоту. У окремих експериментах температуру змінювали від кімнатної температури до температури рідкого гелію. Зразок і еталон розташовували в одній площині, яка була перпендикулярна електронному пучку. Електронний пучок проходив одночасно через зразок і еталон. Електроннограми, одержані від зразка й еталона, знімали на одну фотопластинку. Сталу електроннографа $2L\lambda$ (L - відстань від досліджуваного зразка до фотопластинки, λ - довжина хвилі електронів) експериментально визначали при кожній з температур. Для цього використовували літературні дані про залежність параметра ґратки масивного Al від температури.

Коефіцієнт теплового розширення α визначався за даними про зміну міжплощинних відстаней у залежності від температури:

$$\alpha = \Delta d/d (\Delta T)^{-1}, \quad (1)$$

де $\Delta d/d$ - відносна зміна міжплощинних відстаней за рахунок теплового розширення при зміні температури на ΔT . Оскільки $\Delta d/d = - \Delta 2r/2r$, тому величина $\Delta d/d$ експериментально вимірювалась за зміною відстаней $2r$ між дифракційними рефlekсами на електроннограмі. Значення $\Delta d/d$ визначалися за рефlekсами (422). Величина $2r$ вимірювалась із застосуванням оптичного мікроскопа із абсолютною похибкою, яка не перевищувала 0,01 мм, що дозволило визначити коефіцієнт теплового розширення із похибкою $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Відзначимо, що визначалося середнє для зазначеного інтервалу температур значення α . Причому при нормальному падінні електронного пучка до плівки визначаються значення $\Delta d/d$ і, отже, α у напрямку, паралельному поверхні плівки.

Електронно-мікроскопічні дослідження об'єктів виконані на мікроскопі

ПЕМ-У. Розділення мікроскопу складало 0,2 нм, що підтверджувалось прямим розділенням атомних площин (200) тонких монокристальних плівок золота. При отриманні дифракційних картин від мікроучастків використовувалась селекторна діафрагма діаметром 0,7 мкм.

У третьому розділі “Структура тонких плівок C_{60} ” наведені результати вивчення структури, орієнтування і параметра ґратки тонких плівок C_{60} , сконденсованих на NaCl та на аморфні підкладки (скло, плівки вуглецю). При малих товщинах структура конденсованих плівок може визначатися не тільки природою речовини, яка осаджується, але і структурою підкладки. Параметр ґратки NaCl ($a = 0,564$ нм), що менше не тільки ніж параметр ґратки фулериту C_{60} ($a = 1,42$ нм), але й менше ніж діаметр самої молекули (0,7 нм). При цьому, незважаючи на істотні розходження в параметрах ґратки фулериту і NaCl, у даній системі плівка-підкладка є сприятливі кристалографічні співвідношення для епітаксiального росту плівок. Так, два періоди ґратки C_{60} із точністю до 1 % рівні 5 періодам ґратки NaCl, а дві діагоналі ґратки фулериту C_{60} у межах 2 % відповідають 7 періодам ґратки NaCl. Тому у конденсованих плівках фулериту C_{60} очікується або паралельне орієнтування, або 45-ти градусне. Інтерес становлять також відомості про параметр ґратки плівок C_{60} , по товщині яких розташовується лише декілька молекулярних шарів.

За даними електроннографічних і електронно-мікроскопічних досліджень плівки

Рис. 2. Електронограми: а – експериментальна від плівок C_{60} , осаджених на (001) NaCl при $T_{II} = 370$ К, ребро комірки сіточки указує напрямок [100] NaCl, $2L\lambda = 13,25$ нм·мм; б – теоретична для (111) монокристалічної плівки з ГЦК ґраткою.

фулериту C_{60} для зазначеного вище інтервалу товщин і температур були суцільними і мали при кімнатній температурі ГЦК ґратку. Електронограми

($T_{II} = 370$ К) містили відбитки типу (220) і (422), характерні для (111) орієнтації (рис. 2, а). Варто особа відзначити, що при переміщенні плівки під електронним пучком на відстані ± 3 мм вигляд дифракційної картини не змінювався, що свідчить на користь монокристалічності. Проте отримана електронограма плівок C_{60} істотно відрізнялася від теоретично очікуваної для (111) орієнтованої монокристалічної плівки (рис. 2, б). Ці відмінності зводилися до такого: спостерігалось по 24 рефлексії типу (220) і (422) замість 6 очікуваних для зазначеного орієнтування; за даними прецизійних вимірів кути між сусідніми рефлексами склали $6,6^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$ і $23,3^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$; на одному радіусі-векторі \mathbf{r}_{hkl} , проведеному з нульового вузла оберненого

простору (центр електронोगрама), лежали рефлекси типу (220) і (422); були присутні заборонені структурним чинником для ГЦК гратки рефлекси з міжплощинними відстанями $d = 0,86, 0,43$ нм, які відтворюють розташування основних рефлексів.

З рис. 2, а видно, що напрямок $[100]$ NaCl паралельний радіусу-вектору, на якому розташовані рефлекси (220) і (422). Це означає, що (111) орієнтована плівка C_{60} сполучена з підкладкою відповідно до таких орієнтаційних співвідношень:

$$(111) [1\bar{1}0] C_{60} \parallel (100)[100] NaCl, \quad (2)$$

$$(111) [11\bar{2}] C_{60} \parallel (100)[100] NaCl. \quad (3)$$

Одночасне виконання співвідношень (2) і (3) означає, що плівка містить два типи (111) орієнтованих кристаликів, повернутих один відносно одного на кут 90^0 . Електронोगрама від такої плівки повинна бути суперпозицією двох електронोगрам від (111) орієнтованих монокристальних плівок, повернутих один відносно одного на кут 90^0 . Проте на електронोगрамах від плівок із такою двоохпозиційною структурою повинно спостерігатися по 12 рефлексів типу (220) і (422) замість наявних 24. Таким чином, при епітаксіальному сполученні досліджуваних плівок фулериту C_{60} і (100) поверхні монокристалу NaCl не реалізується ні паралельне, ні 45-ти градусне орієнтування.

Наявність на електронोगрамах по 24 рефлекса (220) і (422), а також факт розташування цих рефлексів на одному радіусі-векторі свідчить про те, що електронोगраму від плівки C_{60} можна розглядати у вигляді суперпозиції чотирьох електронोगрам. Це означає, що плівка має багатопозиційну структуру, і повинне виконуватися орієнтаційне співвідношення більш загального виду:

$$(111) [1\bar{1}0] C_{60} \parallel (100)[hk0] NaCl. \quad (4)$$

Це співвідношення припускає зародження і ріст кристаликів у 4-х еквівалентних орієнтаціях, яке обумовлює 4-х позиційну структуру тонких плівок фулериту C_{60} .

Інформацію про напрямок $[hk0]$ можна було отримати, знаючи точне положення напрямку $[100]$ NaCl на електроногамі. Напрямок $[100]$ NaCl на електронोगрамах визначався експериментально з точністю $\pm 5^0$. При цьому напрямок $[hk0]$ визначався шляхом зіставлення отриманих електронोगрам із теоретично побудованими для випадку багатопозиційного зародження. Відзначимо, що на електроногамі від монокристальної плівки в орієнтуванні (111) кут між Γ_{220} і Γ_{422}

дорівнює 30° (рис. 2, б). Тому з урахуванням зазначеної похибки визначення напрямку $[100]$ NaCl аналізувалися такі напрямки $[hk0]$, кут між яким і напрямком $[100]$ NaCl знаходився у межах 25° - 35° . Такими напрямками були $[210]$, $[320]$, $[740]$. Для зазначених напрямків сполучення плівки C_{60} і NaCl були побудовані теоретичні електронограми від плівок із чотирьохпозиційною структурою. Модель структури такої плівки подана на рис. 3. Як приклад на рис. 4 наведена теоретична електронограма для (111) орієнтованої плівки C_{60} , у якої щільноупакований напрямок $[110]$ паралельний напрямку типу $[210]$ NaCl. На електронограмі подані тільки найбільш інтенсивні рефлекси типу (220) і (422) . Такий же вигляд мають і електронограми, у яких напрямок $[110]$ C_{60} паралельний напрямкам $[320]$, $[740]$ NaCl. Зазначені електронограми відрізняються між собою лише кутами Φ_1 і Φ_2 .

Тому зіставлення експериментальних і теоретичних електронограм проводилося за кутами Φ_1 і Φ_2 . У таблиці узагальнені результати прецизійних вимірів кутів між сусідніми рефлексами Φ_1 і Φ_2 на експериментальних (рис.2, а) і теоретично побудованих електронограмах для випадку чотирьохпозиційного зародження.

У таблиці подані лише результати для напрямків $[210]$, $[320]$, у яких значення Φ_1 і

Рис. 4. Теоретична електронограма (111) орієнтованих плівок C_{60} з чотирьохпозиційною структурою, яка визначається орієнтаційними співвідношеннями:

$[1\bar{1}0]C_{60} \parallel [210] \text{ NaCl } (\bullet, o)$; $[1\bar{1}0]C_{60} \parallel [120] \text{ NaCl } (\square, \square)$; $[1\bar{1}0]C_{60} \parallel [\bar{1}20] \text{ NaCl } (\square, \Delta)$; $[1\bar{1}0]C_{60} \parallel [\bar{2}10] \text{ NaCl } (\square, \square)$ для рефлексів типу (220) (темні символи) і (422) (світлі символи).

Φ_2 близькі до тих, що спостерігаються у експерименті. Як впливає з таблиці, у межах точності виміру кутів напрямків $[hk0]$ відповідає напрямку $[210]$.

Таблиця 1

Значення кутів Φ_1 и Φ_2 на теоретичних і експериментальних електронограмах від (111) орієнтованих плівок з чотирьохпозиційною структурою

Кути Орієнтація	Φ_1 , град.	Φ_2 , град.
$1\bar{1}0 \text{ } C_{60} \parallel 110 \text{ NaCl}$	6,8	23,2
$1\bar{1}0 \text{ } C_{60} \parallel 120 \text{ NaCl}$	7,4	22,6
Експеримент	$6,6 \pm 0,2$	$23,3 \pm 0,1$

Чотирьохпозиційна побудова епітаксіальних плівок фулериту C_{60} узгоджується з даними електронно-мікроскопічних знімків. За даними темнопольних знімків у світлі рефлексів (220) плівки мали полікристалічну структуру. Середній розмір кристаликів складав ~ 35 нм. Таким чином епітаксіальна плівка містить 4 типи (111) орієнтованих кристаликів, кожний із яких щільноупакованим напрямком [110] паралельний напрямку типу [210] NaCl. Зародки фулериту C_{60} , що виникли, орієнтуються площиною (111) паралельно площині (100) NaCl у чотирьох рівноцінних азимутальних позиціях, що характеризуються поворотом навколо осі [111] на кути $36,87^\circ$ і $53,13^\circ$ (рис. 3). Тому плівки з такою структурою дають електронограму (рис. 2, а), яку можна розглядати як результат суперпозиції 4-х електронограм від монокристалічних плівок (рис. 2,б), повернутих навколо осі [111] на зазначені вище кути.

Таким чином поява на електронограмах від тонких плівок фулериту C_{60} з орієнтуванням (111) додаткових рефлексів типу (220) і (422) і їх взаємне розташування добре пояснюються моделлю структури, зформованої в результаті зародження і росту (111) орієнтованих у чотирьох еквівалентних позиціях кристаликів C_{60} на поверхні (100) NaCl.

Як відзначалося вище, електронограми містили заборонені структурним чинником для ГЦК гратки рефлекси, які можуть бути ідентифіковані як рефлекси типу $1/3$ (422) і $2/3$ (422), обумовлені дефектами упаковки. Для орієнтації (111) плівку з ГЦК граткою можна уявити у вигляді послідовності шарів, що чергуються ABC, ABC... Якщо по товщині плівки число шарів не дорівнює $3n$, де n - ціле число, з'являються зазначені вище додаткові рефлекси. Звідси випливає, що при малих (~ 10 нм і менше) товщинах і значенні міжплощинних відстаней фулериту $d_{111} = 0,82$ нм інтенсивність цих рефлексів може бути порівняна з інтенсивністю

Рис. 5. Електронограма плівок фулериту C_{60} , конденсованих на (100) NaCl при $T_{\text{п}} = 290\text{K}$; $2L\lambda = 13,25$ нм·мм.

основних рефлексів і повинна зменшуватися із збільшенням товщини. Така ситуація спостерігається експериментально у досліджуваних плівках фулериту C_{60} . При цьому багатопозиційність структури збільшує кількість екстра-рефлексів до 24, і

вони відтворюють розташування матричних рефлексів.

Відзначимо, що за досконалістю структури досліджувані епітаксіальні плівки фулериту C_{60} із багатопозиційною структурою, незважаючи на точковий вигляд електронограм, знятих у широкому електронному пучку, є проміжними між текстурованими і монокристалічними.

На рис. 5 подана типова електронограма плівок C_{60} , конденсованих на (100)

NaCl при $T_{\Pi} = 290$ К. Вигляд електроннограми не змінювався при нахилі зразка щодо електронного пучка на кут $\pm 30^{\circ}$, що свідчило про відсутність якоїсь орієнтації. На електроннограмі видно широкі галоподібні кільця, характерні для аморфного, аморфно-нанодисперсного або нанодисперсного станів. На темнопольних електронно-мікроскопічних знімках від цих плівок розділяються кристалики розміром 4-5 нм, що свідчить на користь існування нанодисперсного стану. Кільця, які спостерігаються на електроннограмах, можуть бути проіндиційовані у ГЦК структурі фулериту. Так, перші три кільця відповідають міжплощинним відстаням $d \approx 0,82$ нм, 0,45 нм і 0,30 нм. Кільце з $d \sim 0,82$ нм близько до положення (111) лінії C_{60} , друге і третє - є суперпозицією розмитих кілець (220), (311) і (222) із $d = 0,502$ нм, 0,428 нм, 0,410 нм і (331), (420), (422) із $d = 0,326$ нм, 0,317 нм, 0,290 нм відповідно. Лінія (200) була відсутня через розмірні співвідношення діаметра молекули C_{60} і параметра ГЦК ґратки фулериту.

Зазначений вище розмір блоків у неорієнтованих плівках фулериту відповідає трьом параметрам ґратки C_{60} . Це означає, що кристали таких розмірів містять $\sim 10^2$ молекули C_{60} . Теоретичні розрахунки показують, що при такій дисперсності кристаликам вигідно мати

Рис. 6. Експериментальна електронно-грама від плівок C_{60} , осаджених на (100) NaCl при $T_{\Pi}=240$ К, ребро комірки сіточки вказує напрямом [100].

ікосаедричну будову, тобто мати квазикристалічну структуру. Легко переконатися, що розмір ікосаедра, побудованого з 12 молекул C_{60} , складає ~ 2 нм. Іншими словами, у припущенні

ізотропності форми блоків кожний блок містить 8 ікосаедрів. Більш детальний аналіз отриманих результатів із позицій уявлень про їх квазикристалічну будову потребує використання додаткових експериментальних даних.

При зміні температури підкладки від 370 К до 290 К структура C_{60} змінювалась від (111) орієнтування до нанодисперсної. Можна було очікувати, що при більш низьких температурах підкладки структура фулериту буде аморфною. На рис. 6 подана електроннограма від плівок C_{60} , осаджених на (100) NaCl при $T_{\Pi} = 240$ К. Проведений аналіз показав, що подана електроннограма є суперпозицією двох електроннограм від (111) орієнтованих нанокристалічних плівок і добре пояснюється двохпозиційною моделлю структури, зформованої в результаті зародження і росту (111) орієнтованих у двох еквівалентних позиціях кристаликів C_{60} на поверхні (100) NaCl (рис. 7). При цьому плівка C_{60} і поверхня (100) NaCl сполучені відповідно до раніше очікуваних орієнтаційних співвідношень (2), (3).

Найбільш розупорядкована структура була отримана при випаруванні і конденсації C_{60} у вакуумі на аморфні (скло, плівки аморфного вуглецю) підкладки, які охолоджувалися. За електронно-оптичними даними високого розділення плівки мали аморфно-кристалічну структуру. Електронно-мікроскопічні знімки мають темні (кристалічна структура) і світлі (аморфна фаза) ділянки. На темних ділянках розділялися атомні площини. При цьому мікродифракція від темних ділянок була характерна для ГЦК кристала C_{60} із параметром ґратки 1,418 нм. Структура світлих ділянок не розділялася. Мікродифракція від них була характерна для аморфної структури. Причому мікродифракційну картину від світлих ділянок не можна було уявити у вигляді суперпозиції розмитих дифракційних максимумів нанокристалічного C_{60} . Це свідчить на користь аморфності структури цих ділянок.

Таким чином структура тонких плівок C_{60} при варіації умов конденсації може змінюватися в широких межах від неорієнтованої аморфно-нанодисперсної до добре

Рис. 7. Епітаксіальні двохпозиційні орієнтації зародків (111) на поверхні (100) NaCl.

орієнтованої (епітаксіальної). Характерною рисою отриманих плівок є їх суцільність при малих ~ 3 нм товщинах, яка експериментально

контролювалася методом електронної мікроскопії високого ($\sim 0,2$ нм) розділення. Суцільність при малих товщинах реалізується в плівках або при пошаровому монокристалічному рості, або при формуванні аморфної структури. Структура, яка спостерігається, суперечить пошаровому росту. У плівках аморфний стан формується в умовах обмеженої рухливості атомів, молекул або кластерів речовини, яка конденсується. Істотним чинником, що обмежує рухливість фулерена при конденсації, є велика маса молекули C_{60} . Ці обставини і дані експерименту (суцільність при малих товщинах, багатопозиційність, аморфно-нанодисперсний характер структури) дають підставу припустити, що конденсовані плівки фулериту формуються за таким механізмом: пара \rightarrow аморфний (нанокристалічний) стан \rightarrow упорядкований стан. Аморфна фаза формується на перших стадіях конденсації з наступною кристалізацією і рекристалізацією при більш високих температурах під орієнтуючим впливом підкладки.

У четвертому розділі “Теплове розширення тонких плівок C_{60} ” викладені результати електронографічного визначення коефіцієнтів теплового розширення тонких плівок C_{60} в інтервалі температур (90-260) К, тобто в області існування орієнтованої ПК фази. Відзначимо, що досліджуваний інтервал температур лежить вище дебаєвської температури фулериту $\theta_D \approx 70$ К. Це дозволяє не враховувати температурну залежність коефіцієнта теплового розширення.

На рис. 8 подана залежність параметра ґратки від температури a (Т) плівки

Рис. 8. Температурна залежність параметра ґратки плівки C_{60} товщиною $\sim 4,5$ нм; \square , Δ відповідають незалежним експериментам.

фулериту з чотирьохпозиційною структурою. Товщина плівки складає

4,5 нм. Як видно з рис. 8, параметр ґратки змінюється від 1,418 нм ($T = 300$ К) до 1,404 нм ($T = 5$ К). На залежності параметра ґратки від температури при $T = 260$ К спостерігається зміна параметра ґратки $\Delta a/a = 0,35\%$, що пов'язано із фазовим переходом із ГЦК ґратки в ПК. Таким чином, на отриманій залежності параметра ґратки від температури виявляються основні особливості температурної залежності масивного фулериту C_{60} . Температура переходу ГЦК-ПК і розмір зміни параметра ґратки плівок, який спостерігається при цьому, добре узгоджується з даними дилатометричних і рентгенографічних досліджень зазначеного фазового переходу у масивному фулериті.

Для інтервалу 260-100 К із температурної залежності параметра ґратки визначено середній коефіцієнт теплового розширення α . Значення α для орієнтованої фази дорівнює $33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Це значення майже в два рази перевищує значення α масивного фулериту $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ці результати порушили питання про розмірну залежність коефіцієнта теплового розширення.

Інтервал досліджуваних товщин плівок C_{60} із (111) орієнтуванням відповідає 4-12 міжплощинним відстаням. Для таких об'єктів внесок поверхневих і приповерхневих шарів у властивості стає істотним, тому що молекули в поверхневих і приповерхневих шарах мають координаційні числа, відмінні від об'ємних. Це призводить до того, що, наприклад, середній квадрат амплітуди коливань молекул на поверхні $\overline{u_s^2}$ і у перших двох приповерхневих шарах вище відповідних значень в об'ємі $\overline{u_v^2}$. Теоретичні оцінки дають підставу завбачити, що для поверхневих і приповерхневих шарів в інтервалі температур поблизу і вище дебаєвської середньоквадратичні зміщення і коефіцієнти теплового розширення пов'язані простим співвідношенням:

$$\overline{u_s^2} / \overline{u_v^2} \approx \alpha_s / \alpha_v. \quad (5)$$

З цього співвідношення слід очікувати і завищення значень коефіцієнтів лінійного теплового розширення у порівнянні з об'ємними шарами для поверхневих і приповерхневих шарів. При теоретичній інтерпретації результатів з вимірювання коефіцієнтів лінійного теплового розширення співвідношення (5) є надзвичайно зручним, оскільки це співвідношення пов'язує суто ангармонічні величини (коефіцієнти лінійного розширення) із середньоквадратичними зміщеннями, обчисленими в гармонічному наближенні.

Рис. 9. Залежність лінійних коефіцієнтів теплового розширення плівок C_{60} від товщини.

Експериментальні дані залежності лінійного коефіцієнта теплового

розширення плівок від товщини представлені на рис. 9. Як видно із рис. 9, для товщин $t < 10$ нм спостерігається розмірний ефект коефіцієнта лінійного розширення: із зменшенням товщини величина α_f збільшується, що обумовлено значним впливом поверхні на властивості плівок нанометрового інтервалу товщин. Електроннографічні дані стосовно залежності α_f плівок C₆₀ від t добре апроксимуються виразом:

$$\alpha_f = 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} + 8.3 \cdot 10^{-5} \text{ нм} \cdot \text{K}^{-1} \cdot t^{-1}. \quad (6)$$

Ця залежність α_f від t дозволяє оцінити значення коефіцієнта теплового розширення поверхні α_s . Так, у першому наближенні коефіцієнт теплового розширення плівки товщиною t , яка має дві вільні поверхні, можна зобразити у вигляді:

$$\alpha_f = \alpha_v + 2(\bar{\alpha}_s - \alpha_v)\Delta t / t, \quad (7)$$

де Δt – зовнішній шар, який відрізняється динамікою кристалічної ґратки від об'ємних шарів, $\bar{\alpha}_s$ – середнє для цього шару значення коефіцієнта теплового розширення. Цей вираз узгоджується з даними експерименту. Порівнюючи (6) і (7) знаходимо, що значення коефіцієнта теплового розширення масивного фулериту α_v C₆₀ дорівнює $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Це значення близьке до літературних даних величини α масивного C₆₀. Величина $2(\bar{\alpha}_s - \alpha_v) \cdot \Delta t$ дорівнює $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ нм} \cdot \text{K}^{-1}$. Для визначення α_s необхідні відомості про значення Δt . Теоретичні оцінки показують, що величина Δt відповідає двом міжплощинним відстаням. При вказаній орієнтації плівки і величині $d_{111} = 0,82$ нм приймалось, що товщина приповерхневого шару Δt дорівнює 1,64 нм. При цих значеннях Δt величина $\bar{\alpha}_s$ дорівнює $40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Відомості про $\bar{\alpha}_s$ дозволяють оцінити коефіцієнт лінійного розширення поверхневого молекулярного шару α_s , якщо зобразити $\bar{\alpha}_s = 1/2 (\alpha_s + \alpha_v)$. З цього випливає, що для зовнішнього (111) молекулярного шару коефіцієнт лінійного розширення у напрямку, паралельному поверхні плівки, α_s дорівнює $60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ця величина у 3,5 рази перевищує значення, отримане для об'ємного фулериту.

Слід відзначити, що визначене таким чином значення α_s здається трохи завищеним. Представлення плівки у вигляді дуже тонкої досконалої плоскопаралельної пластинки є спрощеним. Реальна поверхня плівок через природну шорсткість, як відомо, у декілька разів перевищує геометричну. Тому у дилатометричний ефект $\Delta d/d$, вимірюваний експериментально, вносить внесок не тільки паралельна $\alpha_{s\parallel}$, але і перпендикулярна $\alpha_{s\perp}$ до поверхні компонента коефіцієнта лінійного теплового розширення. За оцінками теорії для (111) поверхні величина $\alpha_{s\perp}$ в півтора рази перевищує $\alpha_{s\parallel}$. Деякий внесок у вимірюваний ефект $\Delta d/d$ вносять області, що прилягають до дефектів плівки, насамперед, до границь кристаликів. Але при розмірі кристаликів 30-40 нм цим внеском, як показують прості оцінки, можна знехтувати. З цього випливає, що визначені експериментально і розраховані теоретично дані щодо значення коефіцієнта теплового розширення поверхневого молекулярного шару фулериту C_{60} добре узгоджуються між собою, враховуючи наближення моделі, а також реальну структуру і геометрію досліджених об'єктів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішені поставлені задачі і встановлені особливості структури тонких конденсованих плівок C_{60} , а також визначені їх коефіцієнти теплового розширення. Основні наукові та практичні результати роботи такі:

1. Електронно-оптичними методами високого розділення досліджені структура та теплове розширення плівок фулериту C_{60} товщиною $1-10^2$ нм, одержаних шляхом термічного випарування і конденсації у вакуумі на аморфні (скло, аморфні плівки вуглецю) і монокристалні (NaCl) підкладки з температурою 230-450 К. Структура плівок C_{60} змінювалась від аморфно-кристалічної до нанодисперсної із збільшенням температури аморфної підкладки від 230 до 300 К.

2. При кімнатній температурі плівки мали ГЦК ґратку. При підвищенні температури підкладки від 290 К до 400 К структура плівок C_{60} на (100) NaCl змінювалась від нанодисперсної (розмір блоків 4-5 нм) до епітаксимальної з (111) орієнтацією. Встановлено багатопозиційний характер їх структури: чотирьохпозиційний при $T_{\Pi} > 290$ К і двохпозиційний при $T_{\Pi} \approx 240$ К. Визначено кристалографічні умови спряження поверхні (100) NaCl і епітаксимальних плівок C_{60} . За досконалістю структури досліджені багатопозиційні епітаксимальні плівки фулериту C_{60} є проміжними між текстурованими і монокристалними.

3. За даними структурних досліджень запропоновано механізм формування структури конденсованих плівок: пара \rightarrow аморфний (нанокристалічний) стан \rightarrow

упорядкований стан. Аморфна фаза формується на перших стадіях конденсації з наступною кристалізацією (рекристалізацією) при більш високих температурах під орієнтуючим впливом підкладки.

4. Температура переходу ГЦК \rightarrow ПК плівок фулериту C_{60} ($T \approx 260$ К) і величина зміни параметра ґратки ($\Delta a/a \approx 0,35\%$), яка спостерігається при цьому, близькі до аналогічних даних, отриманих для масивного фулериту. Із температурної залежності параметра ґратки плівок у інтервалі 100-260 К визначені коефіцієнти лінійного теплового розширення α . Величина α плівок товщиною $t > 30$ нм відповідає значенням α для масивного фулериту C_{60} .

5. Для товщини $t < 10$ нм виявлено розмірний ефект коефіцієнта теплового розширення: при зменшенні t величина α збільшується, що обумовлено значним впливом поверхні на властивості плівок для нанометрового інтервалу товщин. Залежність α плівок C_{60} від t добре описується співвідношенням:

$$\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1} + 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ нм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot t^{-1}.$$

6. Із розмірної залежності α від t плівок дана оцінка коефіцієнта лінійного розширення α_s поверхні (111) фулериту C_{60} . Величина $\alpha_s \approx 60 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ у декілька разів перевищує величину α масивного фулериту. Ці експериментальні результати узгоджуються з теоретичними розрахунками для середньоквадратичних зміщень молекул поверхневих і приповерхневих шарів.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Тепловое расширение тонких пленок C_{60} / А.Т. Пугачев, Н.П. Чуракова, Н.И. Горбенко, **Х. Саадли**, Е.С. Сыркин // ЖЭТФ. - 1998.- Т. 114.- С.1868-1875.
2. Структура и параметр решетки тонких пленок C_{60} / А.Т. Пугачев, Н.П. Чуракова, Н.И. Горбенко, **Х. Саадли**, А.А. Солодовник // Физика низких температур. - 1999.- Т. 25.- № 3.- С.298-304.
3. Структура тонких пленок C_{60} на (100) NaCl / Н.И. Горбенко, А.Т. Пугачев, **Х. Саадли**, Н.П. Чуракова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2002.- Вып. 1.- С. 178-180.
4. Структура тонких пленок C_{60} на (100) NaCl / Н.И. Горбенко, А.Т. Пугачев, **Х. Саадли**, Н.П. Чуракова // Труды 5-го Международного симпозиума “Алмазные пленки и пленки родственных материалов”. – Харьков.- НИЦ “ХФТИ”.- 2002.- С. 102-104.

**Саадлі Х. Структура та теплове розширення тонких плівок фулериту C₆₀.-
Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.- Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2004.

У інтервалі температур 300-5 К електронно-оптичними методами досліджена структура і параметр ґратки плівок фулериту C₆₀, сконденсованих у вакуумі на аморфні підкладки (плівки вуглецю, скло) та монокристалічні (поверхня (100) NaCl) при температурах підкладки 240 – 400 К. Плівки фулериту мали при кімнатній температурі ГЦК ґратку. При зміні температури підкладки структура плівок змінювалась від неорієнтованої нанодисперсної (з розміром зерна 4-5 нм) до епітаксильної з орієнтацією (111).

Встановлено багатопозиційний характер їх структури: чотирьохпозиційний при $T_{\Pi} \geq 300$ К та двохпозиційний при $T_{\Pi} \approx 240$ К. Визначено кристалографічні умови спряження поверхні (100) NaCl і епітаксійних плівок фулериту C₆₀. За даними проведених досліджень запропоновано механізм формування структури конденсованих плівок фулериту C₆₀.

Температура переходу ГЦК-ПК плівок фулериту C₆₀ та зміна параметра ґратки “*a*” плівок близькі до аналогічних даних, які характерні для масивного фулериту. Із температурної залежності “*a*” у інтервалі 100-260 К визначено середній коефіцієнт лінійного розширення α плівок. У інтервалі товщин $t = 3-30$ нм виявлено розмірний ефект коефіцієнта лінійного розширення, зумовлений істотним впливом поверхні. Установлено, що при зменшенні товщини плівки t величина α збільшується. Із знайденої залежності дана оцінка коефіцієнта лінійного розширення α_s поверхні C₆₀.

Ключові слова: тонкі плівки, фулерит C₆₀, дифракція електронів, параметр ґратки, багатопозиційна структура, лінійне розширення.

**Saadli Kh. Structure and thermal expansion of thin fullerite C₆₀ films.-
Manuscript.**

Dissertation for a scientific of candidate of physical and mathematical science (Ph.D. analogue) by speciality 01.04.07.- Solid state physics.- V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine, 2004.

The structure and lattice parameter of C₆₀ fullerite films evaporated in vacuum on the monocrystalline ((100) cleavages of NaCl) and on the amorphous substrates (carbon films,

glass) at the temperatures of substrate 240-400 K were investigated in the temperature range 300-5 K by electron-optical methods. Fullerite films had an fcc lattice at room temperature. The structure of the films varied from a disordered and highly nanodisperse one with a grain size of 4-5 nm to the (111) orientation as the substrate temperature was varied.

The multi-position character of their structure was established: the two-position type was at $T = 240$ K and the four-position type was at $T > 300$ K. The crystallographic conditions of the conjugation of the (100) surface of NaCl and the epitaxial C_{60} fullerite films were determined. The data obtained made it possible to propose a structure formation mechanism of the condensed fullerite films C_{60} .

The fcc-sc transition temperature and the observed step value of the film lattice parameter are close to the corresponding characteristics for a bulk fullerite. The thermal expansion coefficient α_f was determined from temperature dependence “ a ” in the temperature range 100-260 K. The size effect of the thermal expansion coefficient was discovered in the range of film thickness $t = 3-30$ nm due to the influence of the surface. It was established that as decreases of film thickness t a value α_f increases. This dependence was used to estimate the thermal expansion coefficient α_s of the C_{60} surface.

Key words: thin films, fullerite C_{60} , electron diffraction, lattice parameter, multi-position structure, linear expansion.

Саадли Х. Структура и тепловое расширение тонких пленок фуллерита C_{60} . - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.- Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, 2004.

Электронно-оптическими методами высокого разрешения исследована структура и параметр решетки пленок фуллерита C_{60} , сконденсированных в вакууме на монокристаллические [поверхность (100) NaCl] и аморфные подложки (пленки углерода, стекло) при температурах подложки $T_{\text{п}}$ 240 – 400 K. Пленки фуллерита имели при комнатной температуре гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку. При изменении температуры монокристаллических подложек от 300 K до 400 K структура пленок изменялась от неориентированной нанодисперсной (с размером зерна 4-5 нм) до эпитаксиальной с ориентировкой (111). Установлено, что пленки при $T_{\text{п}} \geq 300$ K имели четырехпозиционную структуру, а при $T_{\text{п}} \approx 240$ K – двухпозиционную. Определены кристаллографические условия сопряжения поверхности (100) NaCl и эпитаксиальных пленок фуллерита C_{60} .

Осажденные на аморфные подложки (стекло, аморфный углерод) при

$T_{\Pi} \approx 240$ К и подогретые до комнатной температуры пленки имели аморфно-кристаллическую структуру. Эта информация получена электронно-микроскопическими методами высокого (0,2 нм) разрешения и микродифракцией с диафрагмой 0,7 мкм от участков, на которых молекулярные плоскости не разрешались.

По данным проведенных исследований предложен механизм формирования структуры конденсированных пленок фуллерита C_{60} . Сплошность при малых толщинах, многопозиционность, аморфно-нанодисперсный характер структуры, большая масса молекулы C_{60} свидетельствовали о том, что пленки фуллерита формируются по механизму: пар \rightarrow аморфное (нанокристаллическое) состояние \rightarrow упорядоченное состояние. Аморфная (нанодисперсная) фаза формируется на первых стадиях конденсации с последующей кристаллизацией или рекристаллизацией под ориентирующим влиянием подложки.

В интервале температур 300 – 5 К электронографически исследован параметр решетки пленок C_{60} . Параметр решетки изменялся от 1,418 нм ($T = 300$ К) до 1,404 нм ($T = 5$ К). На температурной зависимости параметра решетки при $T \approx 260$ К наблюдается скачок $\Delta a/a \approx 0,35$ %, обусловленный переходом из ориентационно-неупорядоченной фазы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой в простую кубическую (ПК) решетку. Температура перехода ГЦК \rightarrow ПК пленок фуллерита C_{60} и величина скачка параметра решетки “ a ” пленок хорошо согласуются с данными дилатометрических и рентгенографических исследований указанного перехода в массивном фуллерите.

Из температурной зависимости “ a ” в интервале 100-260 К определен коэффициент линейного расширения α пленок. В интервале толщин $t = 3-30$ нм обнаружен размерный эффект коэффициента линейного расширения, обусловленный существенным влиянием поверхности. Установлено, что с уменьшением толщины пленки t величина α увеличивается. Экспериментальные данные по зависимости линейного коэффициента теплового расширения пленок фуллерита C_{60} от толщины t хорошо аппроксимируются выражением:

$\alpha_{\Pi} = 17 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1} + 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ нмК}^{-1} t^{-1}$. Из этой зависимости определен линейный коэффициент теплового расширения $\alpha_{s||}$ в направлении, параллельном поверхности пленки. Величина $\alpha_{s||}$ в 3,5 раза превышает коэффициент линейного теплового расширения массивного фуллерита.

Ключевые слова: тонкие пленки, фуллерит C_{60} , дифракция электронов, параметр решетки, многопозиционная структура, линейное расширение.