

C₆₀ 얇은 결정의 결정구조에 관한 투과형전자현미경 연구

송세안* · 김성훈 · 서영덕 · 김성근

A TEM Investigation on the Crystal Structure of C₆₀ Thin Crystals

Song, Se Ahn*, Sung Hoon Kim, Young Doug Suh and Seong Keun Kim

(Received December 7, 1991)

ABSTRACT

C₆₀ molecule, the Buckminsterfullerene, has generated great interest because of its unique molecular structure and of superconductivity exhibited in its alkali-doped solids.

We have investigated the molecular stacking and crystal structure of C₆₀ thin crystals formed on amorphous carbon film. The C₆₀ powder which was chromatographically purified was dissolved in benzene. The thin crystals of C₆₀ were observed with a 300 keV transmission electron microscope. Electron diffraction analysis and direct imaging of its molecular stacking were carried out. It was found from this work that the molecules of 10.0 Å diameter are arrayed hexagonally on substrate surface and 8.7 Å lattice planes are quite often found in several types of ED patterns, which can never be explained with a fcc model. Therefore the structure of C₆₀ thin crystals is hcp, although we cannot fully exclude the possibility of co-existence of hcp and fcc.

서 론

순수한 탄소만으로 만들 수 있는 결정물로서 지금까지 알려진 다이아몬드나 그래파이트 외에 최근 탄소 원자 수십개로 이루어진 물질이 발견되었으며 그 구조는 탄소가 오각형과 육각형의 결합으로 이루어졌다는 사실이 밝혀졌다(Kroto *et al.*, 1985). 이중 가장 안정한 물질로

“Buckminsterfullerene”이라고 불리는 C₆₀는 12개의 탄소 오각형면과 20개의 탄소 육각형면이 축구공과 같은 구조를 이루고 있다는 사실이 알려졌으며 그의 성질과 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 그래파이트 전극을 방전시키는 방법에 의하여 C₆₀를 쉽게 많이 얻을 수 있게 된 후부터(Krättschmer *et al.*, 1990) C₆₀ 박막에 관한 연구와 그들이 이루는 결정 구조 그리고 칼륨(K) 등과 같은 알카리 물질의 도핑으로 발생하는 초

*삼성종합기술원 그룹시험분석센터, 서울대학교 자연과학대학 화학과

Group Materials Analysis Center, Samsung Advanced Institute of Technology, P.O. Box Suwon 111, Korea
Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

전도 현상에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

C₆₀가 이루는 결정 구조 연구로서 Krättschmer들은 C₆₀ 분말의 XRD(x-ray diffractometry) 분석과 TEM(transmission electron microscopy)으로부터의 SAED(selected area electron diffraction) 분석을 통하여 C₆₀는 disordered hcp(hexagonal close packing) 구조를 이룬다고 보고하고 있으며(Krättschmer *et al.*, 1990) Wragg, Wang, Tong들은 각각 금이 코팅된 유리(Wragg *et al.*, 1990), 탄소 지지막(Wang *et al.*, 1991), Si(111) 기판(Tong *et al.*, 1991) 위에서 C₆₀는 close-packed 구조를 이룬다고 보고하고 있다. Snyder들은 CaF₂ 기판 위에 승화방법으로 박막을 만든 후 AFM(atomic force microscopy)과 XRD 분석으로부터 순수한 C₆₀는 기판의 영향이 없는 상태에서 fcc(face centered cubic) 구조를 이룬다고 보고하고 있으며(Snyder *et al.*, 1991), Dravid들은 순수한 C₆₀만의 상태에선 fcc 구조를 이룸을 SAED pattern으로 부터 밝히고 있다(Dravid *et al.*, 1991). Fleming도 진공승화 방법으로 얻어진 C₆₀ 박막은 순수한 fcc 구조를 이룸을 보고하고 있다(Fleming *et al.*, 1991). Mackay는 순수한 C₆₀의 XRD 분석으로부터 C₆₀는 fcc와 hcp 구조가 혼재되어 있다고 보았으며 이 결과가 Fleming의 결과와 다른 이유는 용매가 C₆₀ 결정의 interstitial site에 존재하여 fcc/hcp 혼합 결정 구조를 안정화 시키기 때문이라고 보았다(Mackay *et al.*). 한편 Li와 Wilson들은 GaAs(110), Au(111) 기판 위에서 C₆₀는 기판의 영향을 많이 받아 각각 distorted close-packed structure와 mobile hexagonal array를 이룬다고 보고하였다(Li *et al.*, 1991; Wilson *et al.*, 1990).

최근에는 C₆₀의 결정 구조가 온도에 의존한다는 사실이 알려지고 있다. Yannoni와 Tycko는 C₆₀의 온도 변화에 따른 NMR(Nuclear magnetic resonance) 분석으로부터 C₆₀ rotation이 온도감소에 따라 줄어들음을 보고하고 있다(Yannoni *et al.*, 1991; Tycko *et al.*, 1991). Heiney는 고분해능 방사광 X-선에 의한 분말 회절분석으로부터 C₆₀는 저온에서는 sc(simple cubic) 구조를 이루다가 249K부터 fcc 구조로 일차 상변이가 일어난다고 보고하고 있다(Heiney *et al.*, 1991).

본 연구에서는 크로마토그래피 방법으로 순수하게 얻어진 C₆₀의 상온에서의 결정 구조를 정확히 알아보기 위하여 기판의 영향을 거의 주지 않는 비정질 탄소막 위에

순수한 C₆₀만의 얇은 결정들을 생성시켜 HRTEM(high resolution TEM) 상과 전자 회절 분석으로 부터 상온에서 C₆₀가 이루는 결정 구조를 해석하였다.

재료 및 방법

본 연구에서 사용한 C₆₀는 Krättschmer 방법(Krättschmer *et al.*, 1990)과 같이 그래파이트 전극을 방전시켜 만들었으며 순수한 C₆₀만을 얻기 위하여 생성된 탄소 검댕(soot)을 diethyl ether로 hydrocarbon을 제거하고 toluene으로 24시간 동안 Soxhlet 추출하여 여러 종류의 fullerene들이 들어있는 추출물을 만들고 이것을 중성 알루미늄에 흡착시켜, 충전제로 중성 알루미늄과 용제로 n-hexane을 사용한 칼럼 크로마토그래피 방법으로 순수한 C₆₀만을 분리하였다. C₆₀의 순도는 FT-IR과 질량분석기를 사용하여 확인하였다.

C₆₀ 얇은 결정은 benzene 용액에 녹인 순수한 C₆₀를 TEM 지지막인 비정질 탄소막 위에 직접 떨어뜨려 상온에서 benzene 용액을 증발시켜 만들었다. C₆₀ 얇은 결정의 외관적 형태, 원자 배열, 전자 회절 패턴은 고분해능 투과형전자현미경(Hitachi H9000)으로 300 KV의 가속 전압에서 관찰하였다. SAED 패턴은 전자빔 손상을 입지 않은 약 1 μm ϕ 크기의 시편 부위에서 얻었다. 결정 구조 판단은 전자 회절 패턴으로 부터 얻은 실험적 격자면 간격과 hexagonal close packing(hcp) 구조에서 $c/a=1.633$ 을 고려하여, hcp 구조와 fcc 구조에 대해서 이론적으로 발생할 수 있는 (hkl)면 및 d_{hkl} 을 계산하여 실험적 결과와 비교함으로써 결론을 유도하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1 및 Fig. 2는 탄소 지지막 위에 형성된 얇은 C₆₀ 결정들의 형태들을 보여주고 있다. Fig. 1에서는 Krättschmer들(Krättschmer *et al.*, 1990)의 결과와 같이 six-fold 대칭성을 갖는 육각형의 큰 결정과 함께 막대모양, 별모양, 십자모양 등 다양한 형태의 작은 결정들도 보이고 있다. 반면 Fig. 2는 지지막 위의 다른 부위에서 관찰된 C₆₀의 얇은 결정들인데 dendrite 결정 성장과 결정 크기가 10 μm 이상 되는 큰 결정들을 보여주고 있다. 이러한 얇은 결정들의 형태나 크기는 결정들이

생성되는 조건에 의하여 지배될 것이다.

Fig. 3~Fig. 11은 이들 얇은 결정들로 부터 얻은 여러가지 형태의 SAED 패턴들이다. 입사 전자빔은 얇은 결정들의 표면에 수직하였으며, 시편은 별도로 기울이지 않았다. 전자회절 패턴마다 상대적 회절 세기가 다르기는 하나 기본적으로는 육각배열을 이루고 있다. 이는 C₆₀ 분자들이 탄소 지지막상에서 2차원적으로 hexagonal packing을 이루어 얇은 결정을 형성함을 의미한다. 완벽한 육각형의 회절상 구조를(이 단계에서 A-B-A-B... : hcp인지 혹은 A-B-C-A-B-C... : fcc인지를 단정 못함) 보이는 Fig. 3의 전자회절 패턴으로부터 딱딱한 공으로 간주한 C₆₀ 분자의 직경은 10.0Å임을 알 수 있고, 이 결과는 이미 발표된 결과와 잘 일치한다. Fig. 3의 SAED 패턴은 본 연구에서 close-packed hexagonal 결정구조로 해석되었으며 zone 축은 [0001]로 색인하였다. 이 패턴은 얇은 결정의 여러 부위에서 가장 많이 나타난 형태로서 Krättschmer들(Krättschmer *et al.*, 1990)의 경우와 Dravid들(Dravid *et al.*, 1991)의 C₇₀의 경우와 매우 유사하였다. 그외에 현재까지 아직 보고되지 않은 형태로서 본 연구에 의해 최초로 발표되는 다양한 형태의 SAED 패턴들이 Fig. 4~Fig. 11에 나타나 있다.

C₆₀가 이루는 결정구조는 서론에서 언급한 바와 같이 hcp 구조 또는 fcc(face-centered cubic) 구조로 보고되고 있다. 본 실험에서 얻어진 얇은 결정들의 결정 구조가 hcp인지 fcc인지 확인하기 위하여 SAED 패턴으로부터 얻은 면간격과 hcp와 fcc 모델에서 이론적으로 구한 면간격을 비교하여 보았다. Table 1에는 회절상 Fig. 3~Fig. 11에 대해 가장 큰 면간격 a₁, a₂, a₃와 강한 회절 세기를 보이는 5Å 회절점에 대해 내부 표준으로 Au(111)면을 사용하여 측정된 수치를 나타내고 있다. 여기서 각 회절점의 세기는 고려치 않고 면간격만을 보면 크게 세가지 유형을 발견하게 된다. 즉, a₁=a₂=a₃(Fig. 3, 4, 6, 8), a₁=a₂>a₃(Fig. 7, 9, 10, 11) 그리고 a₁>a₂=a₃(Fig. 5)이다. Table 2에는 hcp와 fcc 모델을 만들어 이 모델에 대해 전자 회절상에서 얻을 수 있는 회절점들과 이들의 면간격을 계산하여 수록하였다. hcp 모델은 이상적인 hcp packing으로 간주하고 c/a=√(8/3)=1.633으로 하여 a=b=10.0Å, c=16.33Å, γ=120°의 격자 변수를 사용하였고, fcc 모델은 a=

14.2Å으로 하였다. Table 1에 수록된 결과를 보면 C₆₀ 얇은 결정들은 8.7Å과 8.2Å의 격자면을 가지고 있으며 어느 회절상의 경우에 있어서도 반드시 8.7Å 회절점을 보인다. 이 8.7Å 회절점은 Table 2의 결과로부터 볼 때 fcc 모델로서는 설명이 불가능한 반면 hcp 모델에서는 (100) 및 (-110)면 회절에 해당하는 것이다. 따라서 C₆₀ 얇은 결정은 fcc 구조를 가지는 것이 아니라 hcp 구조를 가지며, 좀 더 일반적으로 표현하면 a₁, a₂, a₃가 8.7Å, 8.2Å 크기로 혼재된 경우도 있으므로 pseudo-hcp 구조를 가지고 있다고 하겠다.

Table 1. The largest lattice parameters measured from the electron diffracton patterns of Fig. 3~Fig. 11.

Fig. No.	a ₁ (Å)	a ₂	a ₃	5Å spot
3	8.74	8.74	8.74	5.02
4	8.74	8.74	8.74	—
5	8.72	8.22	8.22	—
6	8.62	8.32	8.32	—
7	8.66	8.66	8.27	5.05
8	8.67	8.67	8.67	5.00
9	8.61	8.61	8.32	5.03
10	8.72	8.72	8.22	5.02
11	8.64	8.64	8.55	4.99

measurement error is less than ±0.08Å

현재로서는 Fig. 3~Fig. 11의 전자 회절상에서 보이는 상대적 회절 세기를 설명하는 것은 대단히 어렵다. 일부 고체 핵자기공명분광학의 연구 결과(Yannoni *et al.*, 1991; Tycko *et al.*, 1991)에서 C₆₀ 분자들이 격자점에서 회전한다고 하지만, 본 실험결과 같은 면간격을 갖는 전자 회절점의 세기가 서로 다른 것으로 보아 C₆₀ 분자들이 결정내에서 정지한 상태로 있는(즉, 이방성의 존재) 것으로 추정된다.

한편, 본 연구자들은 Fig. 3의 [0001] hcp 회절상을 다르게 해석할 수도 있다고 보는데, 이는 fcc 구조를 가지는 얇은 결정내에 부분적으로 hcp packing을 가지는 결함을 가지면 [111] fcc 회절상이 Fig. 3과 같이 나타날 수 있다는 것이다. 그러나 현재로서는 C₆₀ 결정의 회절세기를 계산할 수 없으므로, 좀 더 많은 연구가 진행되어야 이 점이 확인될 것이다.

Table 2. Calculated interplanar spacings for the models of hcp and fcc

hcp		fcc	
(hkl)	d (Å)	(hkl)	d (Å)
001*	16.330	100*	14.200
-110	8.660	110*	10.041
100	8.660	111	8.198
002	8.165	200	7.100
-111	7.651	210*	6.350
011	7.651	211*	5.797
-112	5.941	220	5.020
102	5.941	221*	4.733
003*	5.443	300*	4.733
-210	5.000	310*	4.490
110	5.000	311	4.281
-211	4.781	222	4.099
111*	4.781	320*	3.938
-113	4.609	321*	3.795
103	4.609	400	3.550
-220	4.330	322*	3.444
200	4.330	410*	3.444
-122	4.264	411*	3.347
112	4.264	330	3.347
-221	4.185	331	3.258
021	4.185	420	3.175
004	4.082	421*	3.099
-222	3.925	332*	3.027
022	3.825	422	2.899
104	3.693	430*	2.840
-114	3.693	500*	2.840
-213	3.682	431*	2.785
113*	3.682	510*	2.785
-223	3.389	333	2.733
203	3.389	511	2.733
-310	3.273	432*	2.637
-320	3.273	520*	2.637
210	3.273	521*	2.593
005*	3.266	440	2.510
-321	3.209	441*	2.472
-311	3.209	522*	2.472
211	3.209	433*	2.435
-214	3.162	530*	2.435
114	3.162	531	2.400
105	3.056	442	2.367

hcp: $a_1 = a_2 = 10.0 \text{ \AA}$, $c = 16.33 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ fcc: $a = 14.2 \text{ \AA}$

(hkl)* are forbidden reflections

Fig. 12, 13, 14는 C_{60} 얇은 결정의 격자 배열을 나타내고 있다. Fig. 12에서는 8.7 \AA 의 격자면들이 60° 의 각으로 배열된 것들을 보여주고 있으나 이러한 상은 흔히 관찰되지 않았으며, 하나의 얇은 결정내에 흐트러진 격자면들의 배열이 명백히 존재함을 보여주고 있다. 한편 Fig. 13에서는 8.2 \AA 격자면(002)과 5.0 \AA 격자면(110)이 수직으로 배치된 잘 발달된 결정을 보여주고 있으나, 여기서도 격자 결함을 쉽게 발견할 수 있다. Fig. 14는 격자상수 측정 표준으로 증착된 금입자가 포함된 C_{60} 얇은 결정의 격자구조를 보이고 있다. 두개의 큰 화살표 위치에서는 육각으로 배열된 C_{60} 분자들을 나타내고 있다.

결 론

크로마토그래피 방법으로 분리 정제하여 얻은 C_{60} 분말을 benzene에 녹여서 다시 비정질 탄소막 위에서 만든 C_{60} 얇은 결정들은 fcc 구조를 갖지 않고 hcp 구조를 갖고 있음을 밝혔으며, 이는 최근의 많은 연구자들이 C_{60} 결정 구조를 fcc로 당연시 하는 것과는 대조적인 것이다.

REFERENCES

- Dravid, V.P., S. Liu and M.M. Kappes. 1991. Transmission electron microscopy of chromatographically purified solid state C_{60} and C_{70} . Chem. Phys. Letters 185, 75-81.
- Fleming, R.M., T. Siegrist, P.M. Marsg, B. Hessen, A.R. Kortan, D.W. Murphy, R.C. Haddon, R. Tyco, G. Dabbagh, A.M. Mujsce, M.L. Kaplan and S.M. Zahurak. 1991. J. Chem. Soc., Chem. Commun. in press.
- Heiney, P.A., J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. McCauley Jr. and A.B. Smith III. 1991. Orientational ordering transition in solid C_{60} . Phys. Rev. Lett. 66, 2911-2914.
- Krätschmer, W., L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and Donard, R. Huffman. 1990. Solid C_{60} : a new form of carbon. Nature 347, 354-358.

- Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley. 1985. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162-163.
- Li, Y.Z., J.C. Patrin, M. Chander, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley. 1991. Ordered Overlayers of C_{60} on GaAs (110) studied with scanning tunnelling microscopy, *Science*. 252, 547-548.
- Mackay, A., M. Vickers, J. Klinowski, J.P. Hare, T. J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. unpublished results.
- Snyder, E.J., M.S. Anderson, W.M. Tong, R.S. Williams, S.J. Anz, M.M. Alvarez, Y. Rubin, F.N. Diederich and R.L. Whetten. 1991. Atomic force microscope studies on fullerene films: highly stable C_{60} fcc (311) free surfaces. *Science*, 253, 171-173.
- Tong, W.M., D.A.A. Ohlberg, H.K. You, R.S. Williams, S.J. Anz, M.M. Alvarez, R.L. Whetten, Y. Rubin and F.N. Diederich. 1991. X-ray diffraction and electron spectroscopy of epitaxial molecular C_{60} films. *J. Phys. Chem.* 95, 4709-4712.
- Tycko, R., R.C. Haddon, G. Dabbagh, S.H. Glarum, D.C. Douglass and A.M. Mujsce. 1991. Solid-state magnetic resonance spectroscopy of fullerenes. *J. Phys. Chem.*, 95, 518-520.
- Wang, S. and P.R. Buseck. 1991. Packing of C_{60} molecules and related fullerenes in crystals: a direct view. *Chem. Phys. Letters* 182, 1-4.
- Wilson, R.J., G. Meijer, D.S. Bethune, R.D. Johnson, D.D. Chambliss, M.S. de Vries, H.E. Hunziker and H.R. Wendt. 1990. Imaging C_{60} clusters on a surface using a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 348, 621-622.
- Wragg, J.L., J.E. Chamberlain, H.W. white, W. Krätschmer and D.R. Huffman. 1990. Scanning tunnelling microscopy of solid C_{60}/C_{70} . *Nature*, 348, 623-624.
- Yannoni, C.S., R.D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune and J.R. Salem. 1991. ^{13}C NMR study of the C_{60} cluster in the solid state: molecular motion and carbon chemical shift anisotropy. *J. Phys. Chem.*, 95, 9-10.

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** C_{60} thin crystals formed on amorphous carbon film.
- Fig. 2.** C_{60} thin crystals showing dendrite growth.
- Fig. 3~11.** Several types of electron diffraction patterns of C_{60} thin crystals.
Incident electron energy: 300 keV
Camera length: 300 cm except Fig. 8 (200 cm)
- Fig. 12~14.** High-resolution lattice images of C_{60} thin crystals.







