

06;11

Структура покрытий, осажденных электронно-лучевым диспергированием фуллерита C₆₀

© В.П. Казаченко, И.В. Рязанов

Белорусский государственный университет транспорта, Гомель

E-mail: kvp@belsut.gomel.by

Поступило в Редакцию 7 февраля 2008 г.

Рассмотрено использование метода электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) фуллерита C₆₀ в вакууме для получения тонких покрытий. На основе данных ИК- и КР-спектроскопии, масс-спектрометрии и атомно-силовой микроскопии показана возможность осаждения слоев фуллерита с различным содержанием полимеризованной фазы, проанализирована структура и морфология поверхности покрытий.

PACS: 68.35.bp, 68.55.ap, 81.15.Ef

Существует несколько методов формирования покрытий из фуллеренов. Наиболее распространенными способами являются нанесение из раствора фуллеренов в органических растворителях и термическое вакуумное испарение фуллерита из ячейки Кнудсена [1]. Вакуумные методы нанесения обладают рядом преимуществ и являются предпочтительными в том случае, если необходимо нанесение многослойных, композиционных покрытий. Кроме того, вакуумными методами возможно формирование органических и полимерных покрытий, в том числе из проводящих полимеров [2], что открывает возможности синтеза слоев из полимер-фуллереновых композитов.

Предлагаемый нами подход состоит в осаждении тонких покрытий на основе C₆₀ и его полимерных производных путем диспергирования исходного фуллерита в вакууме электронным лучом.

Формирование покрытий проводилось в вакуумной экспериментальной установке при начальном давлении остаточных газов $\approx 1 \cdot 10^{-2}$ Па. Электронная пушка с вольфрамовым катодом прямого накала создавала поток электронов с энергией 800–1600 eV и плотностью 0.01–0.03 A/cm². Мишень представляла собой порошок фуллерита

или предварительно спрессованные под давлением ≈ 35 МПа таблетки из фуллерита C_{60} (99.98%) толщиной 1 мм. Имелась возможность производить термообработку мишени в вакууме непосредственно перед процессом ЭЛД. Эффективная массовая толщина и скорость осаждения покрытий определялись с помощью кварцевого кристаллического резонатора. Температура поверхности мишени непосредственно в процессе отжига и диспергирования измерялась радиационным пирометром (IRE 140, IMPAC, Россия). Покрытия толщиной до 200 nm формировали на подложках из монокристалла кремния и металлизированной алюминием полиэтилентерефталатной (ПЭТ) пленки при температуре подложек 300 К. Расстояние от электронной пушки до мишени составляло 150 mm, а от мишени до подложки — 120 mm.

Исследование осажденных на металлизированной ПЭТ пленки слоев методом ИК-спектроскопии проводили с помощью приставки МНПВО на Фурье-спектрометре Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Germany. Для КР-спектроскопии и АСМ использовались покрытия на монокристалле кремния. Длина волны возбуждающего лазерного излучения КР-спектрометра (микро КР-спектрометр In Via, Renishaw, UK) была равна 514.5 nm, а мощность не превышала 20 mW. Изучение морфологии поверхности покрытий проводилось в „полуконтактном“ режиме колебаний кантилевера на атомно-силовом микроскопе Solver P47-Pro, NTMDT, Россия. Анализ химического состава материала покрытий после растворения в толуоле проводился с помощью метода масс-спектроскопии MALDI (matrix assistant laser desorption ionization) на времяпролетном масс-спектрометре AutoFlex, Bruker, Germany.

При воздействии электронного потока на порошок фуллерита наблюдалось его испарение с одновременным „кипением“, которое, вероятно, было обусловлено электрической зарядкой материала. При этом средняя скорость осаждения покрытия составляла 2.1 nm/s, а температура материала не поднималась выше 700 К.

Известно, что ускоренные электроны приводят к процессам полимеризации фуллерита благодаря радиационному действию первичных, замедленных и возникающих в материале мишени вторичных электронов [3]. В тоже время известно, что при температуре выше 400 К имеет место термическая деполимеризация димеров и олигомеров C_{60} [1]. Таким образом, в данном случае в фуллерите мишени имело место преобладание скорости термической деполимеризации над

скоростью радиационной полимеризации. Отметим, что в работах по электронно-стимулированной модификации фуллеритов [3–5] обычно используются потоки электронов, плотность мощности которых исключает существенный нагрев фуллерита.

Анализ структуры полученных покрытий показал, что сформированные слои состояли в основном из неполимеризованных молекул C_{60} . Действительно, результаты масс-спектрометрии MALDI продуктов растворения материала покрытия толуолом, который является хорошим растворителем C_{60} и его производных, подтвердили фуллереновую природу осажденных слоев. Основным продуктом являлся фуллерен C_{60} (интенсивный пик при 720 а.м.у.), а также, в сравнительно небольших количествах, его оксиды $C_{60}O$, $C_{60}O_2$ и $C_{60}O_3$ (слабые пики при 736, 752 и 768 а.м.у.). Нерастворимого осадка обнаружено не было.

ИК-спектр осажденного покрытия содержал пики 1428, 1182, 577 и 528 см^{-1} , полуширина и соотношение интенсивностей которых были такими же, как и для исходного фуллерита. Дополнительная широкая полоса поглощения в области 957 см^{-1} , обнаруженная в спектре материала покрытия, по нашему мнению, относится к колебаниям оксидов фуллеренов. В том случае, когда перед воздействием электронного потока на мишень из фуллерита производился ее отжиг в вакууме при 473 К в течение 1 часа, интенсивность поглощения данной полосы существенно уменьшалась. Известно, что такой отжиг способствует десорбции интеркалированного в фуллерит кислорода [6], что, по нашему мнению, и приводит к уменьшению количества оксидов C_{60} , образующихся в процессе ЭЛД мишени (рис. 1, *a*).

Детальный анализ КР-спектров покрытия путем разложения по Лоренцу в области $1380\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ на составляющие показал, что в этой области появились малоинтенсивные пики 1435, 1455, 1463 см^{-1} , характерные для димеров и линейных цепочек полимеров C_{60} (рис. 1, *b*) [1].

Поверхностные структурные образования покрытий имели линейный размер 50–100 нм и высоту 1–3 нм, характерные для покрытий, полученных термическим испарением фуллерита в вакууме из ячейки Кнудсена (рис. 2).

Структура покрытий, сформированных при меньших скоростях осаждения существенно отличалась от покрытий неполимеризованного C_{60} . Уменьшение скорости осаждения достигалось использованием мишени в виде таблеток различного диаметра. При этом температура поверхности мишени была $\approx 900\text{ К}$.

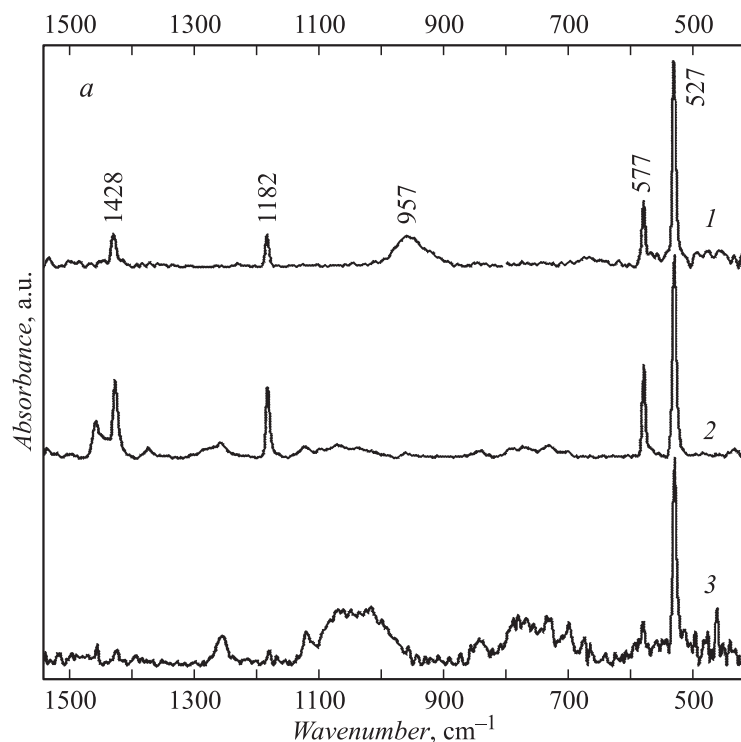


Рис. 1. ИК-спектры (а) и КР-спектры с разложением на составляющие по Лоренцу (б) покрытий C_{60} , осажденных с различной скоростью: 1 — 2.1 nm/s; 2 — 0.6 nm/s; 3 — 0.06 nm/s.

В ИК-спектрах осажденных покрытий были обнаружены новые полосы с максимумами поглощения в районе 700–900, 1000–1100, 1260, 1378, 1460, 1700–1800 cm^{-1} , которые характерны для полимеризованных форм C_{60} . В спектрах присутствовала как полоса поглощения 1460 cm^{-1} , характерная для димеров и линейных цепочек орторомбической *O*-фазы линейных полимеров, так и полосы поглощения 1260, 1378 cm^{-1} двумерных полимерных структур, таких как ромбоэдрические *R*- и тетрагональные *T*-полимеры, обычно синтезируемые при высоких давлениях и температурах [1,7]. Для покрытия, осажденного со

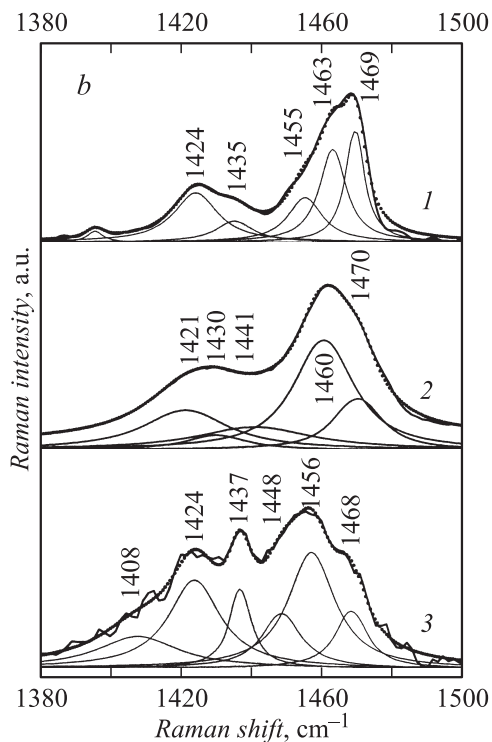


Рис. 1 (продолжение).

средней скоростью 0.06 nm/s, поглощение при 1460 cm^{-1} , отвечающее за колебания димеров и, в меньшей степени, линейных цепочек C_{60} , практически отсутствовало, т.е. в покрытии преобладали двумерные полимеры (рис. 1, *a*).

Данные КР-спектроскопии подтвердили результаты ИК-спектроскопических исследований. В ИК-спектрах покрытий кроме пиков, характерных для димеров и линейных полимеров (1430 , 1441 , 1460 cm^{-1}), имелись также пики двумерных *R*- и *T*-полимеров при 1408 , 1448 cm^{-1} (рис. 1, *b*) [1]. Отметим также, что в КР-спектрах полимеризованных покрытий не было обнаружено пиков, характерных для разупорядоченного углерода (широкий *disordered-D*-пик в районе

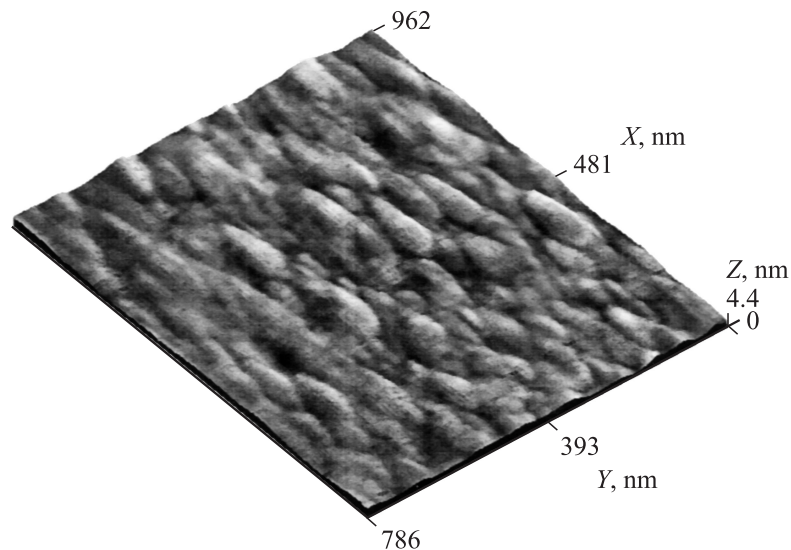


Рис. 2. Трехмерное топографическое АСМ-изображение поверхности покрытия C_{60} , осажденного со средней скоростью 2.1 nm/s.

1350 cm^{-1}). Следовательно, по нашему мнению, в процессе осаждения покрытий существенной фрагментации и разрушения молекул C_{60} не происходит. Полученные полимеризованные слои C_{60} не полностью растворялись в толуоле. Гравиметрическими исследованиями показано, что материал покрытия, осажденного со средней скоростью 0.06 nm/s, в пределах ошибки измерения (5%), оказался нерастворим в толуоле, т.е. в этом случае имела место практически полная полимеризация фуллерена.

Поверхностные структуры покрытий, осажденных со средней скоростью 0.06 nm/s, существенно отличались от структур неполимеризованных покрытий из C_{60} . На поверхности покрытия, состоящей из кластеров линейным размером 50–100 nm и высотой 1–3 nm, были обнаружены образования размером 100–300 nm и высотой до 40 nm. Кроме того, на поверхности присутствовали трехмерные куполообразные структуры, существенно отличающиеся по своим механическим свойствам от остального материала. На фазовом АСМ-изображении эти структурные

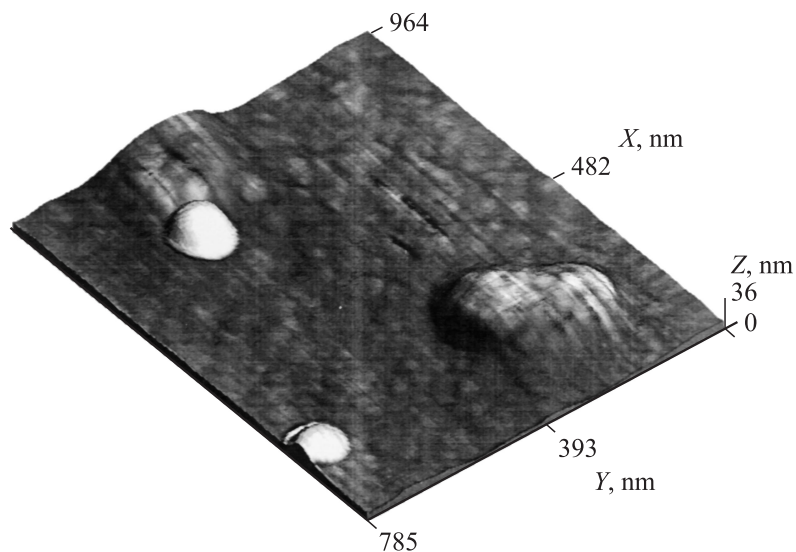


Рис. 3. Трехмерное топографическое АСМ-изображение с цветовым наложением фазового изображения поверхности покрытия C_{60} , осажденного со средней скоростью 0.06 nm/s.

образования резко отличаются по фазе от других, имеющих с ними примерно одинаковую по топографическому АСМ-изображению высоту. Таким образом, такой существенный фазовый контраст не может быть обусловлен влиянием топографии поверхности на изменение фазы и дает основания для предположения о наличии в покрытии структур, состоящих из 3D полимерных форм C_{60} (рис. 3).

По нашему мнению, образование полимерной фазы на подложках, находящихся при температуре порядка 300 К, происходит из-за радиационного действия отраженных первичных и вторичных электронов, появляющихся благодаря вторичной электрон-электронной эмиссии из материала мишени и тигля. С уменьшением скорости осаждения доза облучения формирующегося покрытия возрастает и соответственно растет доля полимерной фазы в материале покрытия.

Таким образом, методом электронно-лучевого диспергирования исходного фуллерита в вакууме возможно формирование слоев C_{60} с

различным содержанием полимеризованной фазы, в том числе и практически неполимеризованных слоев. Структура материала покрытия, степень полимеризации определяется параметрами нанесения, и в частности, скоростью осаждения и дозой облучения формирующегося слоя упруго и неупруго рассеянными и истинно вторичными электронами. Осажденные слои содержат одномерные, двумерные и трехмерные полимерные производные C_{60} .

Данный метод осаждения покрытий на основе C_{60} имеет широкие возможности для создания тонких полимеризованных и композиционных фуллеренсодержащих покрытий, в том числе на основе полимеров.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X05-354).

Список литературы

- [1] *Eklund P.C., Rao A.M.* Fullerene Polymers and Fullerene Polymer Composites. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 395 p.
- [2] *Gritsenko K., Krasovsky A.* // Chemical Reviews. 2003. V. 103 (9). P. 3607.
- [3] *Zhao Y.B., Poirier D.M., Pechman R.J., Weaver J.H.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 577.
- [4] *Шитов В.В., Микушкин В.М., Брызгалов В.В., Гордеев Ю.С.* // ФТТ. 2002. Т. 44 (3). С. 428.
- [5] *Onoe J., Hara T., Takeuchi K.* // Synthetic Metals. 2001. V. 121. P. 1141.
- [6] *Макарова Т.Л.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 3. С. 257.
- [7] *Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rachmanina A.V., Sunyavin V.M., Ceolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 11936.