

Особенности испарения пленок C_{60}

© А.Н. Дроздов, А.С. Вус, В.Е. Пуха, А.Т. Пугачев

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

E-mail: drozdov@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2007 г.
В окончательной редакции 5 июня 2007 г.)

Представлены результаты исследований процесса испарения чистых пленок C_{60} . Экспериментально измерены скорости испарения и определены значения давлений насыщенных паров фуллерена в температурном интервале 250–290°С. Изучено влияние атмосферного кислорода и ультрафиолетового облучения на скорость испарения фуллерена. Показано, что параметры испарения чистых пленок C_{60} существенно отличаются от табличных значений.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы „Синтез, структура и свойства пленок C_{60} и композиций на их основе“.

PACS: 61.48.+c, 64.70.Hz

1. Введение

Одним из характерных свойств фуллерена является его способность сублимировать при значительно более низких температурах, чем другие стабильные формы углерода. Первые данные разных авторов по давлению насыщенных паров C_{60} существенно отличались друг от друга. Причины большого разброса полученных величин связывают в первую очередь с недостаточной очисткой испытуемых образцов от остатков растворителей и высокими температурами, при которых проводились измерения. При повышенных температурах инициируется переход фуллерена в более стабильную нелетучую фазу (аморфный углерод), а наличие остатков растворителей ускоряет процесс термической деградации, что приводит к снижению скорости испарения. Значения давления паров, приводимые в литературе, основаны на измерениях, проведенных при пониженных температурах и на хорошо очищенных образцах [1]. При этом не учитывалось, что при длительном хранении на воздухе фуллерит под воздействием солнечного света может полимеризоваться и вступать в химическую связь с кислородом [2]. Таким образом, уточнение данных по давлению насыщенных паров чистого фуллерена остается актуальной задачей. Предметом данной работы стало определение скорости испарения и давления паров C_{60} путем реиспарения в вакууме фуллереновых пленок непосредственно после их конденсации, а также изучение влияния атмосферного кислорода и процессов фототрансформации в фуллерите на параметры испарения.

2. Методика эксперимента

Пленки фуллерена наносились на кремниевые подложки путем испарения порошка C_{60} из эффузионной ячейки Кнудсена. Для нанесения пленок использовался фуллерен чистотой 99.9%, который затем подвергался дополнительной очистке путем сублимации в вакууме. Непосредственно перед нанесением пленок фуллерен

прогревался в камере при температуре 300°С в течение нескольких часов. Откачка камеры осуществлялась при помощи гетероионного насоса типа „Орбитрон“. Давление остаточных газов в процессе эксперимента не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Толщина формируемых конденсатов измерялась при помощи интерферометра МИИ-4, а в процессе нанесения контролировалась откалиброванным кварцевым резонатором. Непосредственно после конденсации пленок без нарушения вакуума производился изотермический отжиг при температурах подложки $T_s = 250, 260, 270$ и 290°C . Затем пленки извлекали из установки и измеряли их толщину t . По разнице толщин пленок до и после отжига определялась скорость испарения фуллерена W . Исходная толщина пленки и время изотермического отжига устанавливались из условия максимального уменьшения погрешности измерения толщины. Дополнительным условием выбора длительности отжига при определенной температуре являлось уменьшение относительного вклада времени выхода на заданную температуру. Так, для температур отжига $T_{s1} = 260^\circ\text{C}$ и $T_{s2} = 270^\circ\text{C}$ заранее была отработана методика ускоренного выхода на температурный режим за счет форсированного нагрева. При $T_{s2} = 270^\circ\text{C}$ проводился контрольный цикл нагрев–охлаждение образца ($T_s = 240 \rightarrow 270 \rightarrow 240^\circ\text{C}$ без изотермической выдержки) для определения уменьшения толщины пленки, в котором был использован закон изменения температуры по отработанной методике ускоренного выхода на температурный режим.

Во всех экспериментах выход на требуемую температуру изотермического отжига осуществлялся со стороны меньших значений.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Данные измерений показали существенное уменьшение толщины фуллереновых пленок уже при 250°С, в то время как исходный фуллерен начинал заметно суб-

лимировать из эффузионной ячейки при температурах не ниже 450°C. Установлено, что уменьшение толщины пленки в цикле нагрев–охлаждение с увеличением температуры до 270°C не превышает 100 nm. Изотермический отжиг пленок толщиной 3000 nm проводился при $T_{s1} = 260^\circ\text{C}$ в течение 1800 s, а при $T_{s2} = 270^\circ\text{C}$ — 900 s, при этом скорость уменьшения толщины пленок составила 1.110 ± 0.015 и 2.2 ± 0.03 nm/s соответственно. С помощью выражения для скорости испарения [3]

$$W = 5.834 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M}{T}\right)^{\frac{1}{2}} P \quad (1)$$

было определено давление насыщенных паров фуллерепа при указанных выше температурах ($P_1 = 3.6 \cdot 10^{-4} \pm 4.7 \cdot 10^{-6}$ Pa, $P_2 = 7.3 \cdot 10^{-4} \pm 9.5 \cdot 10^{-6}$ Pa). Известно [4], что температура и давление паров связаны соотношением

$$\lg P = -\frac{B}{T} + A \quad (2)$$

(где давление насыщенных паров измеряется в Pa, а температура — в K), в котором для фуллерепа принимаются следующие значения коэффициентов: $B = 8738 \pm 472$, $A = 10.85 \pm 0.76$ [1]. Подставляя экспериментальные данные, полученные при $T_{s1} = 260^\circ\text{C}$ и $T_{s2} = 270^\circ\text{C}$ в уравнение (2), получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \lg P_1 &= -\frac{B}{T_1} + A \\ \lg P_2 &= -\frac{B}{T_2} + A. \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда с учетом погрешности находим, что $B = 8856 \pm 785$, а $A = 13.17 \pm 1.15$.

Сравнение с литературными данными показывает, что значение коэффициента B , практически совпадает с данными других авторов, а величина A превышает рекомендованную в [1] величину. Скорости испарения и давления насыщенных паров для более высоких температур были получены расчетным путем по номинальным значениям найденных коэффициентов A и B и использованы для построения зависимостей скорости изменения толщины и давления насыщенных паров от температуры, представленных на рис. 1 и 2. Из приведенных зависимостей видно, что полученная нами кривая сублимации смещена в сторону низких температур примерно на 100°C, а давление насыщенных паров существенно выше значений, полученных на основе рекомендованных литературных данных коэффициентов A и B .

Наиболее вероятными причинами такого отклонения могут быть высокая степень чистоты фуллерепа и отсутствие полимерного слоя на его поверхности, о чем указывалось выше.

Экспериментально установлено, что выдержка образца на воздухе в течение 20 h в отсутствие освещения не приводит к заметному отличию от результатов, полученных для пленок, отжигавшихся непосредственно после конденсации без разгерметизации вакуумной установки.

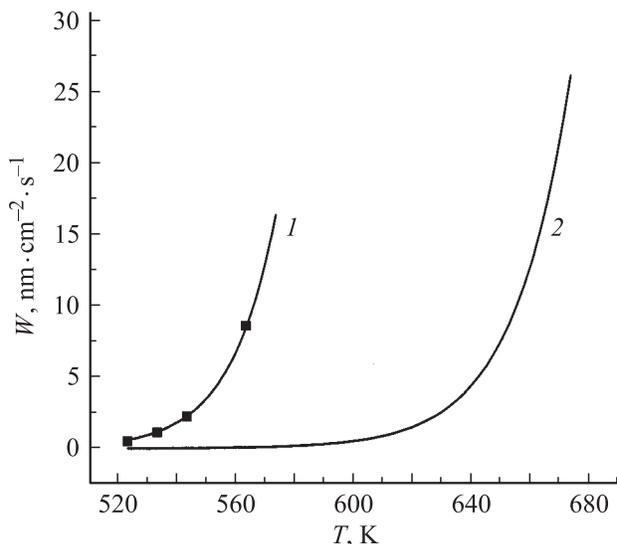


Рис. 1. Зависимость скорости уменьшения толщины пленки фуллерепа от температуры. 1 — экспериментальные результаты, 2 — литературные данные.

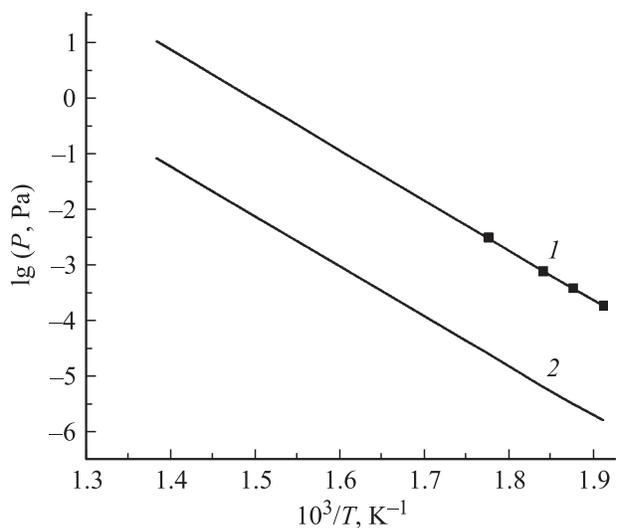


Рис. 2. Зависимость давления насыщенных паров фуллерепа от температуры. 1 — экспериментальные результаты, 2 — литературные данные.

Для проверки влияния полимеризации на скорость испарения были проведены сравнительные исследования образцов. Полученная пленка разделялась на две части, одна из которых в течение 20 h облучалась ультрафиолетовой лампой (ДБ 15), интенсифицирующей процессы фотополимеризации [5]. Последующий отжиг при 270°C показал, что толщина облученной пленки осталась неизменной, в то время как толщина необлученной пленки существенно уменьшилась. Установлено, что многочасовой отжиг пленок при $T_s = 300^\circ\text{C}$, хранившихся более двух лет без специальных мер по защите от влияния кислорода и освещения, не приводит к их реиспарению. Такое поведение фуллереновых конденсатов свидетель-

ствуется о снижении скорости испарения фуллерена за счет фототрансформации. Известно, что при облучении пленок C_{60} ультрафиолетом полимеризация наблюдается только в приповерхностных слоях фуллерена [6]. Поскольку прогрев фуллерена до температура порядка 250°C приводит к деполимеризации [7], ключевую роль в снижении скорости испарения, по-видимому, играет кислород в решетке фуллерита, который под воздействием ультрафиолета формирует с молекулой C_{60} оксиполимерные комплексы $C_{60}(O_2)_x$, не разрушающиеся при нагреве [8]. Таким образом, можно предположить, что на поверхности фуллерита формируется оксиполимерная пленка, которая играет роль диффузионного барьера, препятствующего выходу молекул C_{60} на поверхность, что в конечном итоге приводит к снижению скорости испарения.

4. Выводы

1) Измерены скорости испарения и определены значения давления насыщенных паров фуллерена в интервале температур $250\text{--}290^\circ\text{C}$. Показано, что давление паров фуллерена, не подвергавшегося воздействию факторов окружающей среды, существенно выше табличных значений, а температурная зависимость скорости испарения смещена в сторону низких температур почти на 100°C .

2) Экспериментально обнаружено снижение скорости испарения фуллерена после облучения образцов ультрафиолетом на воздухе. Наиболее вероятной причиной, приводящей к снижению скорости испарения, по-видимому, является возникновение слоя термоустойчивой полимерной фазы фуллерена $C_{60}(O_2)_x$, которая формируется в приповерхностных областях кристаллитов при облучении.

3) Данные других авторов, возможно, относятся к фуллериту с модифицированной под воздействием внешней среды поверхностью кристаллитов.

Список литературы

- [1] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. Фуллерены: Учеб. пособие. Экзамен, М. (2005). С. 179.
- [2] G.H. Kroll, P.J. Berming, Y. Chen, T.R. Ohno, J.H. Weaver. Chem. Phys. Lett. **181**, 112 (1991).
- [3] Л. Майселл, Р. Глэнг. Технология тонких пленок. Справочник. Сов. радио, М. (1977). Т. 1. С. 38.
- [4] С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники. Мир, М. (1964). С. 609.
- [5] A. Ito, T. Morikawa, T. Takahashi. Chem. Phys. Lett. **211**, 333 (1993).
- [6] V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii. Carbon **42**, 2091 (2004).
- [7] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 257 (2001).
- [8] T.L. Makarova, K.H. Han, P. Erquinazi, R.R. da Silva. Carbon **41**, 1575 (2003).