

Краткие сообщения

06

Исследование свойств фуллереновых структур методом лазерной масс-спектрометрии

© М.А. Ходорковский,¹ С.В. Мурашов,² Т.О. Артамонова,¹ Л.П. Ракчеева,¹
А.А. Беляева,¹ А.С. Мельников,³ А.Л. Шахмин¹

¹ Российский научный центр „Прикладная химия“
197198 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: smurashov@rscac.spb.ru

(Поступило в Редакцию 24 июля 2008 г. В окончательной редакции 27 января 2009 г.)

Методом масс-спектрометрии исследованы фуллереновые пленки, приготовленные различными способами. Получено, что в масс-спектрах пленок, нанесенных на алюминиевую фольгу термическим осаждением (ТО) и методом сверхзвукового молекулярного пучка (СМП), при десорбции лазерным излучением независимо от длины волны ($\lambda = 259$ и 518 nm) наблюдается небольшое изменение распределения массовых пиков в области димеров C_{120} по сравнению с исходным порошком фуллерена.

Для фуллереновых пленок, нанесенных на кремниевую подложку методом СМП, под действием лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 259$ nm также наблюдается небольшое изменение распределения массовых пиков в области димеров C_{120} . Для $\lambda = 518$ nm распределение массовых пиков в области димеров сдвигается заметным образом в сторону меньших масс, так что максимум интенсивности приходится на $M \cong C_{102}$. Можно предположить, что этот факт связан с полимеризацией СМП-пленки фуллеренов в результате разогрева за счет поглощения лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 518$ nm.

PACS: 52.50.Jm

Введение

При облучении образцов фуллеренов импульсным лазером с плотностью излучения порядка $5 \cdot 10^7$ W/cm⁻² и более вблизи поверхности образуется плазма в виде так называемого лазерного факела [1], состоящего из нейтральных частиц, ионов и электронов. За время, сравнимое с длительностью лазерного импульса, происходит испарение основной массы вещества, плотность образующихся паров значительно превосходит концентрацию частиц при атмосферном давлении. Так как разлет паров происходит в вакуум (10^{-4} Pa), то можно утверждать, что в этом случае осуществляется сверхзвуковое истечение со всеми характеристиками, присущими данному процессу. Ионизация испаренных частиц происходит как на поверхности образца, так и в газовой фазе за счет поглощения нейтральными молекулами одного или нескольких квантов лазерного излучения.

Ряд работ посвящен исследованию взаимодействия импульсного лазерного излучения с фуллереновыми твердыми образцами методом времяпролетной масс-спектрометрии [2–4]. В масс-спектрах фуллереновых образцов C_{60} обычно регистрируются ионы мономерных молекул, кластеров (димеров, тримеров и т.д.) и их фрагментов. Фрагментные и кластерные ионы отличаю-

тся друг от друга по массам на величину C_2 , характерную только для молекул фуллерена. Кластерные ионы могут образовываться за счет эмиссии их из образца при взаимодействии излучения с поверхностью или за счет конденсации мономеров при газодинамическом охлаждении лазерной плазмы, разлетающейся в вакуум.

Процесс фрагментации мономеров и их кластеров существенно зависит от длины волны лазерного излучения. В работе [2] показано, что при облучении образцов фуллеренов ультрафиолетовым лазером $\lambda = 266$ nm в результате процесса фрагментации молекул C_{60} кроме ионов C_{60}^+ появляется набор ионов C_{60-2p}^+ , где $1 \leq p \leq 10$, а также набор димерных ионов, образованных в плазме из молекул C_{60} и их фрагментов. Среди димерных ионов наиболее интенсивный сигнал соответствует ионам $C_{118}^+(C_{60} - C_{58})$. Под действием лазерного импульса $\lambda \sim 500$ nm фрагментация и кластеризация молекул идет несколько отличным образом. В этом случае молекулярный пик C_{60}^+ также является определяющим, но фрагментация C_{60} с потерей C_2 идет в меньшей степени, чем при ультрафиолетовом облучении. Основное отличие состоит в том, что со стороны больших масс появляются молекулярные ионы C_{60+2p}^+ с $1 \leq p \leq 10$ и наблюдается кластеризация ионов C_{60}^+

и C_{60+2p}^+ , что приводит к появлению в масс спектре пиков с массой, большей, чем C_{120} .

Процессы фрагментации и кластеризации фуллереновых образцов при лазерной абляции зависят не только от характеристик лазерного излучения, но и от свойств поверхности этих образцов. Более того, на основании анализа их масс-спектров можно попытаться дать заключение о строении этих образцов. Как было отмечено выше, образование кластеров может проходить непосредственно при взаимодействии лазерного излучения с поверхностью во время испарения твердого тела. Это можно легко себе представить, так как твердое тело представляет собой более или менее упорядоченные комплексы молекул, связанные между собой ван-дер-ваальсовыми или химическими связями, разрыв которых под действием лазерного импульса может осуществляться как полностью, так и частично. На основании анализа масс-спектров частиц, образующихся при лазерной абляции образцов, можно попытаться дать заключение о строении этих образцов.

Существуют различные способы формирования фуллереновых пленок. Методика формирования СМП-пленок [5] позволяет получать молекулы фуллерена в сверхзвуковом пучке со значением кинетической энергии, на порядок превышающей кинетическую энергию молекул фуллерена при испарении фуллерита в традиционном методе термического осаждения. В работах [6–8] показано, что кинетическая энергия молекул фуллеренов оказывает существенное влияние на структуру и свойства пленок при формировании адсорбируемых слоев. В работах [9,10] при формировании пленок из органических материалов методом сверхзвукового молекулярного пучка выдвинуто предположение, что при попадании на поверхность быстрых частиц происходит локальный разогрев, в результате чего растут „островки“ кристаллов с более плотной упаковкой.

Кроме того, существенную роль в формировании фуллереновых слоев оказывает и сама подложка. В ряде работ [11–13] исследовалась зависимость роста фуллереновых пленок от свойств поверхности (металлических, полупроводниковых или диэлектрических). Так, например, в работе [11] различия в росте фуллереновых структур на сходных металлах Cu и Ni при термическом осаждении объяснялись эффектом переноса заряда между молекулой фуллерена и подложкой. В частности, этот эффект приводит к изменению состояний верха валентной зоны C_{60} . В работе [12] при исследовании СМП- и ТО-пленок фуллеренов, полученных на металлических (Ni, Al), полупроводниковых (Si), диэлектрических ($SrTiO_3$, MgO) подложках методом характеристических потерь энергии электронов (ХПЭ), было показано, что спектры ХПЭ СМП-пленок фуллерена, нанесенных на фольгу из алюминия, близки к спектрам ТО-пленок. Эти результаты указывают на то, что на Al структура пленок фуллерена как в ближнем, так и дальнем порядке сходна с ТО-пленками, и следовательно, на алюминиевой под-

ложке не происходит формирования уплотненного слоя фуллеренов.

В данной работе методом импульсной лазерной масс-спектрометрии были исследованы свойства фуллереновых порошков и пленок, нанесенных различными способами. Исследовались три типа образцов: исходный порошок фуллерена чистотой 99.92%, фуллереновые пленки, нанесенные методом термического осаждения (ТО-пленки) и фуллереновые пленки, нанесенные с помощью сверхзвукового молекулярного пучка инертных газов, обогащенных молекулами C_{60} (СМП-пленки).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования свойств различных фуллереновых структур был использован времяпролетный масс-спектрометр типа „рефлектрон“ с лазерной ионизацией TOF-1 (Bruker, Германия). Эксиммерный лазер LPX-200 на XeCl с длиной волны 308 nm, максимальной выходной энергией 350 mJ и длительностью импульса 25 ns использовался для накачки лазера на красителях FL-2000. Лазерная абляция осуществлялась с помощью лазерного излучения с длиной волны 259 и 518 nm. Плотность лазерного излучения составляла примерно 10^7 W/cm^{-2} . Пленки фуллеренов формировались на подложках из кремния и алюминия.

На рис. 1 представлены масс-спектры исходного фуллеренового порошка и пленок фуллеренов, полученных при лазерной абляции. Образцы облучались лазерным импульсом с длиной волны 518 nm. Как видно из рисунка, максимальная интенсивность в области димеров для порошка фуллерена и ТО-пленки фуллерена на фольге из алюминия приходится на одну и ту же массу — $M = C_{116} - C_{118}$, что соответствует аналогичным результатам, полученным в [2], а для СМП-пленки фуллеренов на фольге из алюминия сдвигается к меньшим значениям

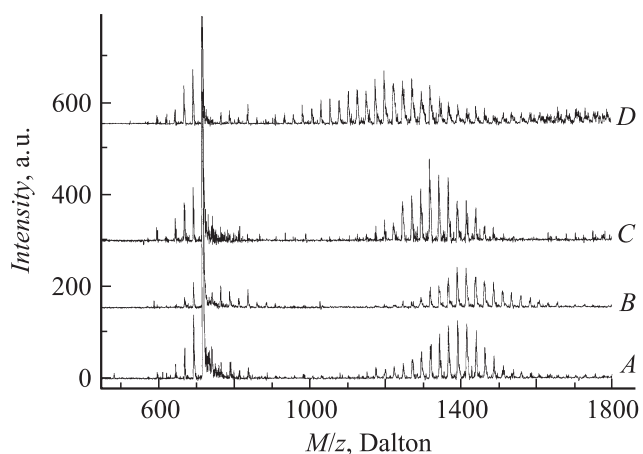


Рис. 1. Масс-спектры положительных ионов с различных подложек при десорбции лазером с $\lambda = 518 \text{ nm}$: *A* — исходный порошок C_{60} , *B* — ТО-пленка на Al, *C* — СМП-пленка на Al, *D* — СМП-пленка на Si.

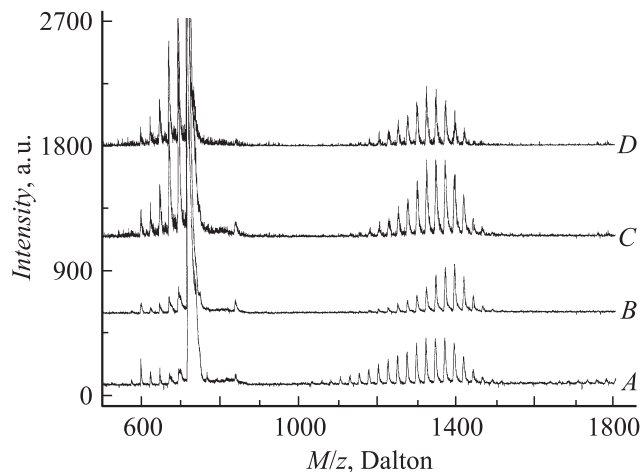


Рис. 2. Масс-спектры положительных ионов с различных подложек при десорбции лазером с $\lambda = 259$ nm: *A* — исходный порошок C_{60} , *B* — ТО-пленка на Al, *C* — СМП-пленка на Al, *D* — СМП-пленка на Si.

массы — $M \cong C_{112}$. Для СМП-пленки на подложке из кремния наблюдается более существенный сдвиг максимума интенсивности $M \cong C_{102}$.

На рис. 2 представлены масс-спектры полученные при лазерной абляции этих пленок при возбуждении лазерным излучением 259 nm. Как видно из этого рисунка, при ультрафиолетовом облучении образцов, в отличие от облучения зеленым светом, пики, соответствующие ионам мономеров с массой, большей $M = C_{60}$, и димерам с массой, большей $M = C_{120}$, отсутствуют, что согласуется с литературными данными для лазерной десорбции и ионизации фуллерена [2]. Из рис. 2 также видно, что максимум в распределении интенсивностей по массам для порошка и для ТО-пленки на алюминии приходится на одну и ту же массу — $M = C_{114} - C_{116}$, а для СМП-пленки на алюминии и кремнии сдвигается к меньшим значениям — $M = C_{110} - C_{112}$. Интересно отметить, что распределение по интенсивностям имеет тенденцию смещения в сторону меньших масс в отличие от случая возбуждения этих образцов лазерным излучением 518 nm. Максимум в распределении интенсивностей для СМП-пленки на кремнии сдвигается при этом гораздо меньше.

На основании полученных данных можно заключить, что процесс десорбции и ионизации фуллеренов из СМП- и ТО-пленок на алюминиевой фольге под действием лазерного импульса идет примерно таким же образом, как и для порошков фуллерена. Масс-спектры этих образцов имеют похожее распределение массовых пиков. При десорбции СМП-пленок на кремнии масс-спектры в области димеров отличаются от масс-спектров порошков. Наиболее заметные изменения в масс-спектре проявляются при использовании лазера с $\lambda = 518$ nm. В этом случае наблюдаются димеры, состоящие из осколков фуллерена с малой массой, так что максимум значений интенсивности приходится на

массу C_{102} . Можно предположить, что при осаждении „быстрых“ молекул фуллерена на кремниевую подложку формируются пленки с плотной упаковкой, а под действием лазерного импульса $\lambda \sim 500$ nm включаются многофотонные переходы, приводящие к разогреву образца, и как следствие, происходит полимеризация СМП-пленки фуллерена с образованием протяженных полимеров [8,14]. В случае СМП-пленки фуллерена, нанесенной на фольгу из алюминия, рост пленки практически не зависит от энергии осаждаемых молекул фуллерена и не происходит формирования уплотненного слоя фуллеренов, характерного для адсорбции в аналогичных условиях на кремниевой поверхности. Возможно, что существенную роль в аномальном характере адсорбции быстрых молекул фуллерена на алюминии может играть эффект, связанный с переносом заряда между адсорбируемой молекулой и подложкой. Это явление наблюдалось в работе [13] при исследовании многослойных систем Al- C_{60} . Аналогичный процесс, приводящий к изменению спектров термодесорбции для СМП-пленок фуллерена, наблюдался в [7]. Кроме того, подтверждаются результаты [12], показывающие, что на алюминиевой подложке не происходит формирования уплотненного слоя СМП-пленок фуллеренов.

Таким образом, установлено, что процессы кластеризации зависят как от характеристик лазерного излучения, так от свойств поверхности фуллереновых образцов, и что при исследовании их методом импульсной лазерной масс-спектрометрии можно судить о структуре поверхности.

Можно считать, что молекулы фуллерена в ТО-пленках сохраняют свою структуру и связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами, так же как и в порошках.

При формировании СМП-пленки фуллерена на фольге из алюминия из-за переноса заряда между адсорбируемой молекулой и подложкой не происходит образования ожидаемого уплотненного слоя и, следовательно, его полимеризации под действием лазерного излучения.

Можно предположить, что при напылении „быстрых“ молекул фуллерена на кремниевую подложку методом СМП формируется уплотненная пленка, полимеризующаяся в результате разогрева образца за счет поглощения лазерного излучения с $\lambda = 518$ nm. Уменьшение длины волны лазерного излучения ($\lambda = 259$ nm) не приводит к разогреву, достаточному для формирования полимеров в этих пленках. Эффект полимеризации СМП-пленок фуллеренов под действием лазерного излучения подробно описан в работе [8], посвященной исследованию спектров комбинационного рассеяния света этих пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-02-00966-а).

Список литературы

- [1] Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Курс лекций. М.: Наука, 1989.
- [2] Kubler B., Millon E., Gaumet J.J., Miller J.F. // *Fullerene Science and Technology*. 1996. Vol. 4. N 6. P. 1247–1261.
- [3] Campbell E.E.B., Tellmann R., Ruchardt C. et al. // *Phys. and Chem. of the Fullerenes*. NY: Kluwer Academic Publishers, 1994. P. 27–40.
- [4] Heden M., Hansen K., Cambell E.E.B. // *Phys. Rev. A*. 2005. P. 055 201-4.
- [5] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Мурашов С.В. и др. // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24. Вып. 10. С. 20.
- [6] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Мурашов С.В. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2001. Т. 27. Вып. 3. С. 1–6.
- [7] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Артамонова Т.А. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. Вып. 4. С. 1–5.
- [8] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Артамонова Т.А. и др. // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 118–123.
- [9] Walzer K., Toccoli T., Pallaoro A. et al. // *Surface Sci*. 2006. Vol. 600. P. 2064–2069.
- [10] Tullio Yu. Wu., Toccoli T., Koch N., Iacob E. et al. // *Phys. Rev. Lett*. 2007. Vol. 98. P. 076 601-4.
- [11] Murray P.W., Pedersen M.Oi., Lægsgaard E. et al. // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 9360-3.
- [12] Ходорковский М.А., Мурашов С.В., Шахмин А.Л. и др. // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 140–142.
- [13] Hebard A.F., Eom C.B., Iwasa Y. et al. // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50. P. 17 740-3.
- [14] Rao A.M., Eklund P.C., Hodeau J.-L. et al. // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55. P. 4766–4773.