

Устойчивость С—С-ковалентных связей фуллеренов в структуре твердое тело—пар при термодинамическом воздействии квазиимпульсным электронным пучком

© А.П. Семенов,¹ И.А. Семенова,¹ Г.Н. Чурилов²

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, 670047 Улан-Удэ, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия
e-mail: semenov@ipms.bscnet.ru

(Поступило в Редакцию 16 июня 2014 г.)

Рассмотрено взрывоподобное испарение фуллереновой смеси в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па, путем сведения за время 0.1–1 с трубчатого пучка электронов мощностью ~ 1 kW в пятно. Сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния и электронных спектров поглощения исходного порошка фуллереновой смеси и конденсата паров показал, что испарение фуллеренов C₆₀ и C₇₀ происходит без разрыва С—С-ковалентных связей.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям в области спиновой наноэлектронники, в функциональных устройствах которой важная роль принадлежит процессам на границе раздела ферромагнитный металл—полупроводник. В работе [1] было обнаружено, что граница раздела наномультислойная структура ферромагнетик/диэлектрик-арсенид галлия ((SiO₂)_{1-x}Co_x/GaAs) позволяет существенно изменять сопротивление интерфейса в магнитном поле (создание запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации). Поскольку фуллерит является собственным полупроводником с шириной запрещенной зоны от 1.5 до 2.2 eV, то вполне разумно использовать покрытия фуллерена в качестве полупроводниковой фазы с целью исследования механизмов туннелирования поляризованных электронов и влияния магнитного поля на этот процесс.

Среди известных способов получения покрытий фуллеренов термическим испарением в вакууме [2–4] недостаточно изученным выглядит испарение порошка фуллеренов пучком ускоренных электронов. При этом видится возможность проявления характерной особенности быстрого воздействия интенсивного пучка электронов, которое состоит во взрывном испарении порошка, при котором молекулы фуллеренов при испарении могут сохранить С—С-ковалентную связь. Такому подходу в определенной мере способствует и то, что энергия связи между молекулами ~ 1.86 eV [5] существенно меньше энергии связи атома углерода с молекулой ~ 6.978 eV. Кроме того, электронным испарением упрощается нанесение покрытий на поверхности > 1 м², так как электронными пучками достигаются предельно высокие удельные плотности мощности $> 10^9$ W/m², достаточные для испарения больших объемов порошка, содержащего фуллерены.

Ниже рассматривается взрывоподобное испарение фуллеренов в вакууме трубчатым пучком электронов применительно к нанесению покрытий фуллеренов.

Методика эксперимента

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в плазмохимическом реакторе при частоте тока дугового разряда 44 kHz и давлении 10^5 Па [6,7]. Из полученной сажи бензолом были выделены фуллерены. Фуллереновая смесь в долевым соотношении содержала 0.8C₆₀, 0.15C₇₀, 0.04 высших фуллеренов и 0.01 оксидов C₆₀O и C₇₀O. Из порошка фуллереновой смеси прессованием при давлении 32–34 kg/cm² изготавливалась таблетка (мишень) диаметром 20 mm и толщиной 3 mm.

Экспериментальное устройство импульсного испарения порошка фуллереновой смеси содержит плазменный источник электронов [8,9]. Электроны испускаются плазмой магнетронного разряда с полым катодом. Ток электронов 50 mA, ускоряющее электрическое напряжение 20 kV. Ускоренные электроны проникают в электромагнитную линзу, соединенную с блоком управления электронным лучом [10]. На выходе электромагнитной линзы формируется трубчатый пучок электронов. Мощность пучка электронов 10^3 W. Внешний диаметр пучка 50 mm, внутренний — 48 mm. Электроны проецируются в виде кольца, коаксиально охватывая мишень. При быстром радиальном сужении пучка его кольцевая проекция на поверхности графитового коллектора сжимается в пятно диаметром 3 mm. Мишень взрывоподобно обращается в пар. Специальной заслонкой открывался доступ пара на подложку и его конденсация с образованием покрытия. Размеры подложки (аморфное стекло) составляли 30 × 30 см.

Толщину пленок измеряли микроинтерферометром Линника МИИ-4. Спектры комбинационного рассея-

ния (КР) регистрировали на фурье-КР-спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker. Возбуждение спектра производилось непрерывным лазером Nd:YAG-лазером, $\lambda = 1064$ nm, мощность 10 mW. Электронные спектры поглощения растворов фуллеренов регистрировали на двухлучевом спектрофотометре UVIKON 943. Морфология поверхности полученного покрытия изучалась сканирующим туннельным микроскопом SolverP47. Рентгенофазовые исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-4.

Процесс испарения осуществлялся в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ Pa. Сначала кольцевой отпечаток электронного пучка регистрировался на графитовом коллекторе, коаксиально охватывая на периферии испаряемую мишень. Хотя при температуре $1.7 \cdot 10^3$ K в зоне касания ускоренными электронами графитового коллектора давление паров углерода низко и составляет 10^{-8} Pa [11], заслонка закрывала подложку от прямого попадания испаренных частиц углерода с коллектора. Из исходного состояния трубчатый пучок электронов с помощью блока управления радиально сжимался со скоростью $2-20$ cm \cdot s $^{-1}$. По мере приближения и в момент касания мишени электронами одновременно по всему периметру таблетки начинается интенсивное испарение порошка фуллереновой смеси. Заслонка отводится, и покидающий зону электронного перегрева пар расширяется и свободно конденсируется на подложке с образованием покрытия при температуре подложки 393 K. За время $\sim 0.1-1$ s трубчатый пучок электронов сводится к центру мишени, интенсивно (взрывоподобно) ее испаряя [12]. В момент сведения трубчатого пучка электронов в пятно мишень полностью превращается в пар и заслонка переводится в исходное положение.

Результаты и обсуждение

Покрытия, полученные взрывоподобным испарением электронным пучком порошка фуллереновой смеси, имеют толщину $1-2$ μ m и характеризуются коричневой окраской. Площадь подложки с покрытием составила 0.1 m 2 .

На рис. 1 приведена микрофотография поверхности полученного покрытия, на которой наблюдаются регулярные сферические образования (глобулы), имеющие средний размер $80-100$ nm. Рентгенофазовые исследования характеризуют полученные пленки как кристаллические. Кристаллическая структура проявляется у покрытий, наносимых на подложку, нагретую до 393 K, и выдержкой конденсата в течение 0.5 h при 373 K в вакууме.

Сопrotивление пленок в интервале температур $80-200$ K не изменялось и составляло 10^{16} Ω ; при температуре $210-260$ K наблюдалось его уменьшение до 10^{14} Ω . Покрытия, полученные по данной методике, растворяются в неполярных растворителях (рис. 2), что

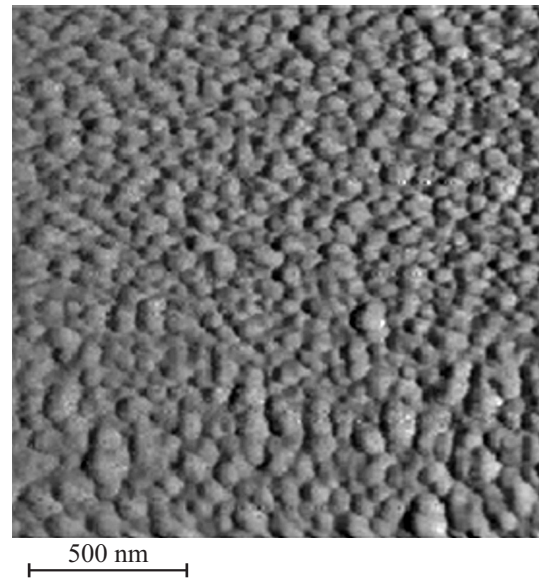


Рис. 1. Микрофотография рельефа поверхности покрытия.

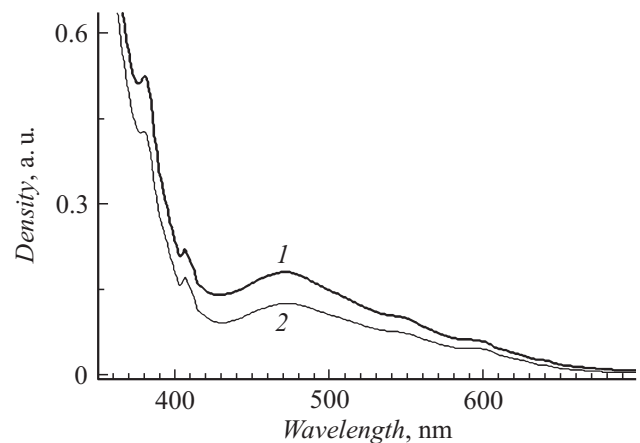


Рис. 2. Электронные спектры поглощения покрытия (1) и исходной смеси фуллеренов (2)

подтверждает тот факт, что испарение фуллеренов C $_{60}$ и C $_{70}$ происходит без разрыва C–C-ковалентных связей. Анализ КР-спектров показал, что как исходный порошок, так и полученные пленки имеют все полосы колебаний молекул фуллеренов. В спектре комбинационного рассеяния (рис. 3) полученного покрытия наблюдаются наиболее интенсивные линии фуллеренов C $_{60}$ (495 cm $^{-1}$, 1468 cm $^{-1}$) и C $_{70}$ (271 cm $^{-1}$), что подтверждает их присутствие. Полагая, что широкие линии в определенной мере связаны с присутствием высших фуллеренов, тогда смещение этих линий указывает на перераспределение состава высших фуллеренов. Данный результат позволяет предположить, что состояние фуллеренов в покрытии отличается от состояния в порошке. Вследствие малой толщины покрытия большой вклад вносит связь молекул фуллерена с подложкой.

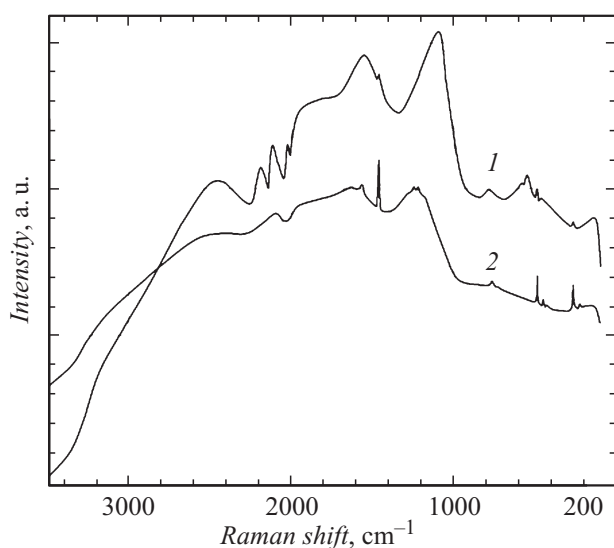


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния покрытия (1) и исходной смеси фуллеренов (2).

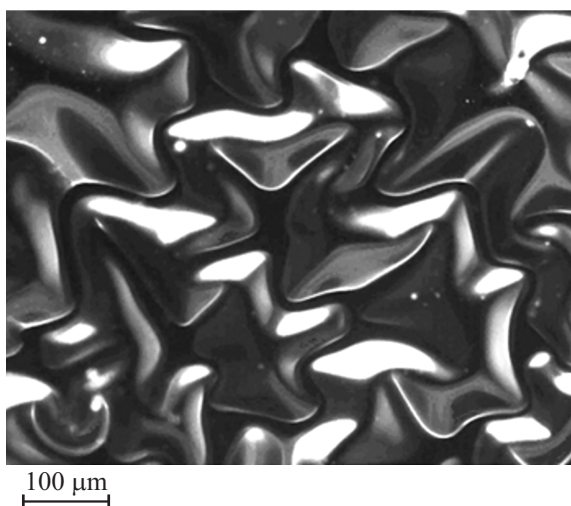


Рис. 4. Микрофотография покрытия, отслоившегося от подложки.

Обнаружено, что покрытия чрезвычайно активны и чувствительны по отношению к таким газам как кислород и азот и под их прямым воздействием сильно изменяют свои свойства и даже деградируют. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что в состав полученных пленок входят N и O. Присутствие азота и кислорода объясняется, вероятно, их адсорбцией на поверхность пленки, что является следствием высокой поверхностной активности. С течением времени пленки отслаиваются, что также хорошо объясняется высокой сорбцией химически активных газов. На рис. 4 представлена микрофотография поверхности такой пленки. Процесс деструкции полностью заканчивается через 24 h.

„Размыкание“ углеродных каркасов фуллереновых молекул при взрывоподобном испарении порошка смеси

фуллеренов и перенос кластеров (осколочных молекул) на ростовую поверхность подложки с образованием молекул фуллеренов путем „замыкания“ сращивания (сборки) углеродных каркасов на подложке представляется не доминирующим, так как осколочных молекул в покрытии не обнаружено. Для утверждения достоверности появления осколочных молекул и их сращивания (сборки) в процессе синтеза фуллеренов на подложке требуется постановка новых экспериментов *in situ* процесса синтеза взрывоподобным испарением фуллереновых смесей электронным пучком с масс-спектрометрией высокого разрешения.

Заключение

Взрывоподобным испарением порошка фуллереновой смеси при температурах испарения $> 1.7 \cdot 10^3$ К, существенно превышающих температуру сублимации фуллерена $(7.23-7.73) \cdot 10^2$ К, можно формировать покрытия фуллеренов. Причем, как показывают эксперименты, в условиях быстрого воздействия электронного пучка доминирует испарение молекул фуллеренов C_{60} и C_{70} без разрыва С–С-ковалентных связей. Такие условия получения покрытий фуллеренов впервые достигнуты при сведении трубчатого пучка электронов в пятно за время 0.1–1 s.

На выходе задействованного в эксперименте плазменного электронного источника получены пучки электронов током > 1 А, что открывает возможность нанесения покрытий фуллеренов на поверхности > 1 м² благодаря увеличению мощности пучка > 20 kW и соответственно количества испаряемого порошка фуллереновых смесей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-98000-р_сибирь_a) и Программы фундаментальных исследований СО РАН (проект № П.9.3.1).

Список литературы

- [1] Луцев Л.В., Стогний А.И., Новицкий Н.Н. Новые магнитные материалы микроэлектроники. Сб. трудов XIX Междунар. школы-семинара. М.: МГУ, 2004. С. 656–658.
- [2] Сошников И.П., Луцев А.В., Гаевский М.Э. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 98–101.
- [3] Козырев С.В., Роткин В.В. // ФТП. 1993. Т. 27. Вып. 9. С. 1409–1411.
- [4] Шилевский Э.М., Баран Л.В., Шилевский М.Э. // Материалы, технологии, инструменты. 1998. Т. 3. № 2. С. 105–108.
- [5] Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Федоров А.С. Фуллерены. Синтез и теория образования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 230 с.
- [6] Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. Вып. 8. С. 604–608.
- [7] Чурилов Г.Н. // ПТЭ. 2000. № 1. С. 5–15.
- [8] Семенов А.П., Семенова И.А. // Изв. вузов. Физика. 2001. № 9. С. 69–76.

- [9] Семенов А.П., Семенова И.А. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 48–52.
- [10] Григорьев Ю.В., Петров Ю.Г., Позднов В.И. // ПТЭ. 1990. № 2. С. 236–237.
- [11] Пипко А.И., Плисковский В.Я., Пенчко Е.А. Оборудование для откачки вакуумных приборов. М.: Энергия, 1965. 464 с.
- [12] Семенов А.П., Семенова И.А., Булина Н.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 23. С. 89–94.