

02;12

Особенности выращивания фуллеренсодержащих тонких пленок распылением в вакууме фуллереновых смесей с B, Fe, Se, Gd и Na ионным пучком

© А.П. Семенов, И.А. Семенова, Н.В. Булина, В.А. Лопатин,
Н.С. Карманов, Г.Н. Чурилов

Отдел физических проблем при президиуме Бурятского научного центра
СО РАН, Улан-Удэ

E-mail: semenov@pres.bsc.buryatia.ru

Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ

Институт физики им. Л. Киренского СО РАН, Красноярск

Поступило в Редакцию 21 февраля 2005 г.

Представлен новый подход к получению пленок, содержащих фуллерены и элементы примеси. Прогнозируется, что кластерный механизм распыления фуллеренов ускоренными ионами создает предпосылки синтеза фуллеренов на подложке с определенной вероятностью возможности введения элемента примеси в полость молекулы фуллеренов и с высокой вероятностью между молекулами. Возможность такого подхода экспериментально показана на примере распыления пучком ионов Ag фуллереновых смесей C₆₀ и C₇₀, синтезированных в плазмохимическом реакторе при давлении 10⁵ Па и содержащих в качестве примеси один из элементов: Fe, Na, B, Gd или Se. Из порошков фуллереновых смесей распылением в вакууме ~ 10⁻² Па ионным пучком выращены микронной толщины пленки, содержащие фуллерены C₆₀ и C₇₀ и элемент примеси Fe, Na, B, Gd или Se.

Способ введения элемента примеси в полость молекулы фуллерена практически не отличается от способа получения фуллерена. Известно образование фуллеренов при конденсации углеродного пара, находящегося в частично ионизованном состоянии [1,2]. Причем доминирующими факторами синтеза углеродных кластеров C_x могут выступать температура плазмы и концентрация электронов в плазме [3], влияющих на сечение столкновения заряженных углеродных кластеров. При этом

скорость образования некоторого кластера C_{k+m} выше в случае, когда реагенты C_k и C_m несут заряд противоположного знака. Качественная оценка процесса синтеза фуллеренов в плазме показывает, что условия, упрощающие и облегчающие синтез и повышающие выход фуллеренов и их производных, в определенной мере могут проявляться при выращивании тонких пленок распылением фуллеренов ионным пучком. Особо важным является получение пленок, содержащих фуллерены и элементы примеси. Обычно выращивание тонких пленок распылением ионным пучком [4] включает в себя физическое распыление мишени, перенос выбитых частиц к ростовой поверхности подложек и наращивание пленок заданного состава и определенной структуры. Учитывая временной и пространственный факторы процесса, с определенными допущениями можно предположить, что элементарный акт ростового процесса начинается с распыления мишени и завершается внутренними физическими и химическими превращениями в наращиваемой пленке. При этом распыление фуллереновых смесей ионным пучком применительно к выращиванию пленок, содержащих фуллерены, становится предпочтительным по ряду характерных факторов. Во-первых, в потоке выбитых ускоренными ионами частиц содержится значительная доля кластеров, причем разных размеров [5]; во-вторых, реакция образования соединений в случае реактивного распыления ионным пучком протекает на подложке [4,6]; в-третьих, заметная доля выбитых частиц покидает мишень в ионизованном состоянии [7]; в-четвертых, наряду с распылением кластеров наблюдается ионно-электронная эмиссия и образуется определенная концентрация электронов, причем γ -электроны воздействуют на процессы в растущей пленке; в-пятых, упрощается регулируемое и направленное наполнение растущей пленки элементами примеси. И наконец, немаловажно, что выбитые кластеры имеют высокую температуру $\sim (10-50)$ eV, положительно влияющую на синтез и внутреннее строение выращенных пленок, притом температура ростовой поверхности подложки остается сравнительно низкой ~ 300 K. Таким образом, коллективное сочетание и проявление факторов физического распыления вполне приемлемо и подходяще для реализации процесса синтеза фуллереновых пленок в вакууме распылением фуллереновых смесей, содержащих элементы примеси пучком ускоренных ионов.

Способность заключать внутри углеродного каркаса химические элементы является фундаментальным свойством молекул фуллеренов. Введение в молекулы фуллеренов элементов примеси существенно

Содержание элементов примеси в фуллереновых смесях

Элемент	Fe	Na	B	Gd	Se
Долевое массовое содержание элемента в фуллереновой смеси	0.02	0.01	0.01	0.003	0.01

изменяет свойства фуллеренов, что заметно расширяет направление их практического применения.

Нетрудно видеть, что при таком количестве влияющих факторов чисто расчетное описание условий процесса и режимов выращивания распылением ионным пучком затруднительно. Ниже представлено экспериментальное исследование синтеза пленок, содержащих фуллерены и элемент примеси Fe, Na, B, Gd или Se, путем распыления в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па пучком ионов Ar порошка фуллереновых смесей C_{60} и C_{70} , содержащих в качестве примеси один из элементов Fe, Na, Gd или Se.

Синтез исходной фуллереновой смеси проводился в плазмохимическом реакторе при частоте тока дугового разряда 44 kHz и давлении 10^5 Па [8]. Из полученной сажи бензолом были выделены фуллерены. Фуллереновая смесь в долевом соотношении содержала 0.8 C_{60} , 0.15 C_{70} , 0.04 высших фуллеренов и 0.01 оксидов $C_{60}O$ и $C_{70}O$. В выделенную фуллереновую смесь добавляли порошок с соответствующим элементом Fe, Na, B, Gd или Se и прессованием под давлением ~ 30 kg/cm² формовали мишени Ø20 и толщиной 3 mm.

Ростовые процессы осуществлялись в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ Па распылением мишеней пучком ускоренных ионов Ar в электровакуумной установке [4,9] по схеме рис. 1. Ионы I током 5–10 mA ускорялись из катодной плазмы магнетронного разряда с холодным полым катодом [10] до энергии 5–10 keV и наклонно под углом 45–60° непрерывно со скоростью $\sim 1.5 \cdot 10^5$ m/s в течение 8 h падали на мишень. Из пятна 3 проекции ионного пучка на мишень 2 (доза облучения $\sim 5 \cdot 10^{16}$ ион/cm²) непрерывно выбивается поток частиц. Выбитые прогнозируемые [5,7] частицы–кластеры (осколочные молекулы фуллеренов) 4, атомы 5 (Fe, Na, B, Gd или Se), электроны 6 принимались на подложку 7 из плавленого кварца, где в неравновесных условиях при температуре подложки ~ 300 K синтезировалась и наращивалась пленка толщиной ~ 1 μm (толщину измеряли микроинтерферометром Линника МИИ-4).

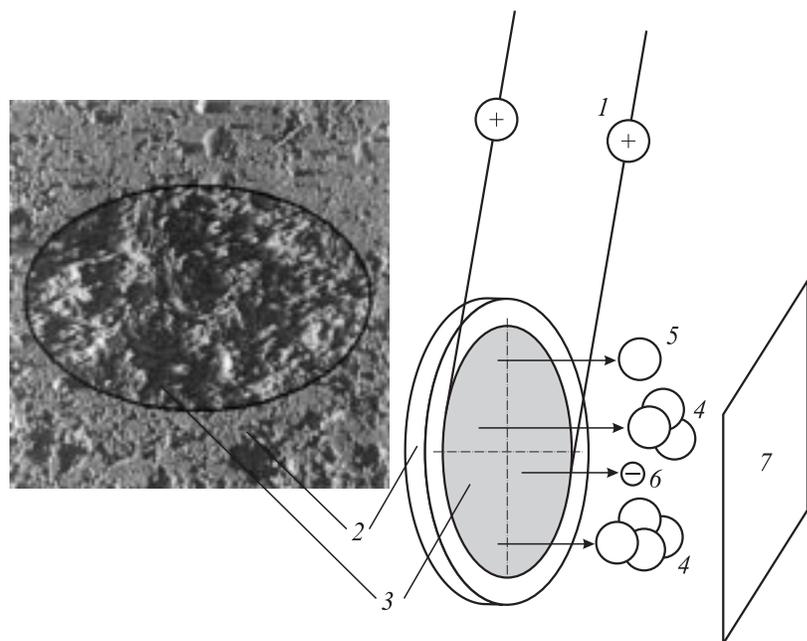


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — пучок распыляющих ионов аргона; 2 — мишень; 3 — отпечаток ионного пучка; 4 — разноразмерные кластеры (осколочные молекулы фуллеренов); 5 — атомы Fe, Na, B, Gd или Se; 6 — γ -электроны; 7 — подложка.

Несмотря на достоинства процесса, выражающиеся в упрощении точного поддержания параметров синтеза, сложная их взаимосвязь и неоднозначность определяют основную экспериментальную трудность их оптимизации. Наблюдаемая электронной микроскопией (электронный сканирующий микроскоп LEO1430VP) морфология поверхности выращенных пленок характеризуется гладкой ровной ростовой поверхностью, воспроизводящей шероховатость исходной поверхности подложки плавленого кварца. Средняя высота неровностей поверхности составляет ~ 6.5 nm. Проведенные рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования (дифрактометр Rigaku с $\text{Cu}_{k\alpha}$ -излучением) характеризуют выращенные пленки как рентгеноаморфные. Пленки не

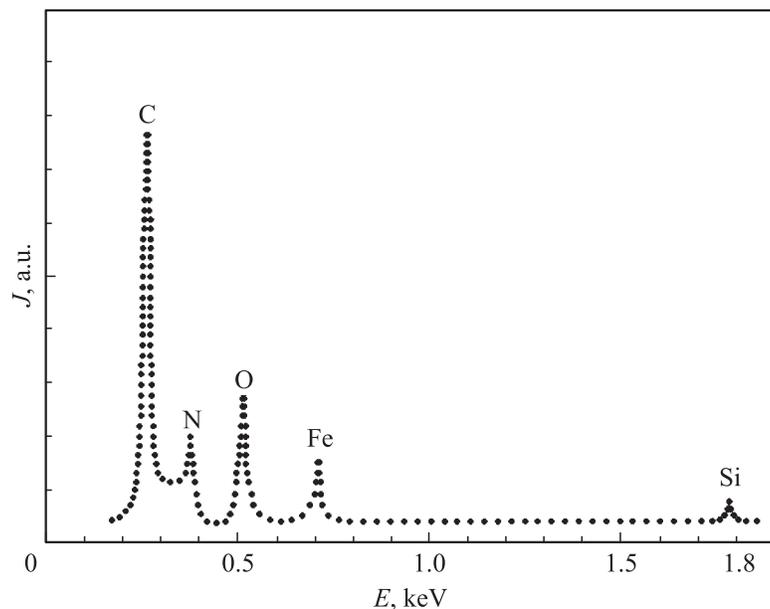


Рис. 2. Рентгеновский спектр тонкой пленки, содержащей Fe и фуллерены.

растворимы в неполярных растворителях и содержат большое количество различных углеродных осколочных молекул. В спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрометре RFS 100/S фирмы Bruker) отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям молекул C_{60} и C_{70} . Однако масс-спектральные исследования пленок (временной масс-спектрометр с лазерной ионизацией Bruker BIFLEXTM III) показали, что в состав пленок входят молекулы C_{60} и C_{70} . Тем самым подтверждается синтез фуллеренов в условиях слияния кластеров (осколочных молекул фуллеренов) при их торможении на ростовой поверхности подложки. Кроме того, молекулы пленки отличаются низкой летучестью по сравнению с летучестью исходной смеси фуллеренов. Исходя из этого, предполагается, что фуллерены в пленках находятся в полимерном состоянии. Стимулирующим фактором полимеризации являются γ -электроны, выбиваемые с мишени и непрерывно облучающие наращиваемую пленку.

Рентгеноспектральный анализ (энергодисперсионный анализатор INCA Energy 300 Oxford Instruments) показывает, что на рентгеновских спектрах отмечаются рефлексы, соответствующие внесенным в фуллереновую смесь элементам примеси Fe, Na, B, Gd или Se, которые свидетельствуют о стабильном переносе этих элементов в процессе распыления мишеней и наполнении ими наращиваемой пленки. Наряду с C, Fe, Na, B, Gd и Se заметны рефлексы, соответствующие N, O и Si. В качестве примера на рис. 2 представлен рентгеновский спектр от пленки, выращенной распылением пучком ионов мишени из фуллереновой смеси, содержащей Fe. Наличие рефлексов Si и O связано с влиянием подложки. Кроме того, присутствие O наряду с N объясняется их адсорбцией на поверхность пленки, что является следствием высокой поверхностной активности пленки [11]. Управляя характеристиками ионного распыления и параметрами процесса наращивания, можно, что особенно важно, не только синтезировать фуллерены в наращиваемой пленке, но и регулировать содержание в пленках элементов примеси. Результаты исследования морфологии поверхности (рис. 1) исходных мишеней 2 и мишеней, подвергнутых распылению 3, иллюстрируют то, что за сравнительно короткое время 8 h распыления пучком ускоренных ионов микрорельеф поверхности мишеней претерпевает заметные изменения. По направлению падения ионного пучка наблюдается неравномерное растравление порошка фуллереновой смеси. Развивается рельеф с характерным столбчатым строением (рис. 1, 3), указывая на „холодное“, не тепловое разрушение поражаемой распыляющим ионным пучком поверхности мишени механически сдавленного порошка фуллереновой смеси.

Таким образом, „разъединение“ углеродных каркасов фуллереновых молекул физическим распылением ионным пучком порошка смеси фуллеренов, содержащих элементы примеси, выбивание и перенос кластеров (осколочных молекул) и элементов примеси на ростовую поверхность подложки подтверждают возможность „замыкания“ углеродных каркасов на подложке с образованием молекул фуллеренов и формированием пленок, содержащих фуллерены и элементы примеси. На такой механизм процесса выращивания распылением ионным пучком молекул фуллерена при известной неопределенности [5] выбивания и переноса углеродных каркасов C₆₀ и C₇₀ ($\varnothing \sim 0.71$ nm) указывает обнаружение осколочных молекул в выращенной пленке и молекул синтезированных фуллеренов C₆₀ и C₇₀. При этом велика вероятность

выступить элементом примеси в качестве матрицы углеродного каркаса с образованием на подложке пленок эндоэдральных фуллеренов. Не входящие в каркас элементы примеси могут образовывать экзоэдральные фуллерены. Однако чтобы утверждать, насколько велика вероятность, что при сращивании (сборке) осколочных молекул в процессе синтеза фуллеренов на подложке элементы примеси проникают внутрь молекул C_{60} и C_{70} или они в большей степени участвуют в межмолекулярных связях снаружи молекул, требуется постановка новых экспериментов осуществления *in situ* процесса синтеза распылением ионным пучком с масс-спектрометрией высокого разрешения.

Работа поддержана INTAS проект № 2001–2399.

Список литературы

- [1] *Елецкий А.В.* // УФН. 1994. Т. 164. № 9. С. 1007–1009.
- [2] *Алексеев Н.И., Дюжев Г.А.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 12. С. 42–47.
- [3] *Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. В. 8. С. 604–608.
- [4] *Семенов А.П.* Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. 207 с.
- [5] *Распыление под действием бомбардировки частицами* / Под ред. Р. Бериша и К. Виттмака. М.: Мир, 1998. В. III. 551 с.
- [6] *Галанин С.Г.* Фазообразование и термостабильность пленок нитрида вольфрама на арсениде галлия, осаждаемых ионнолучевым распылением / Автореф. дис... канд. техн. наук. М., 1995. 12 с.
- [7] *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел* / Под ред. Е. Машковой. М.: Мир, 1989. 349 с.
- [8] *Чурилов Г.Н.* // ПТЭ. 2000. № 1. С. 5–15.
- [9] *Семенов А.П., Семенова И.А.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 4. С. 102–107.
- [10] *Семенов А.П., Семенова И.А.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 4. С. 48–52.
- [11] *Макарова Т.Л., Захарова И.Б., Зубкова Т.И.* и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 2. С. 354–359.