

Структура полимерных покрытий из C_{60} , полученных методом электронно-лучевого диспергирования фуллерита

© В.П. Казаченко, И.В. Рязанов*

Белорусский государственный университет транспорта,
Гомель, Республика Беларусь

* Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
Гомель, Республика Беларусь

E-mail: kvp@belsut.gomel.by

(Поступила в Редакцию 6 мая 2008 г.

В окончательной редакции 28 июля 2008 г.)

С помощью ИК- и КР-спектроскопии, масс-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовались структура и морфология поверхности тонких покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования фуллерита C_{60} . Показано, что в условиях воздействия вторичных электронов в вакууме при температуре подложек 300 К образуются слои с различным содержанием полимеризованной фазы, а также формируются кристаллы тетрагональной полимерной фазы и 3D-полимерные формы C_{60} .

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

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

1. Введение

Полимеризация фуллерита за счет образования ковалентных связей между молекулами C_{60} по механизму (2+2) циклоприсоединения может быть реализована несколькими способами. В результате образуются полимерные формы C_{60} , находящиеся в аморфном или кристаллическом состоянии. В отсутствие молекулярного кислорода возможна фотоиндуцированная полимеризация C_{60} под действием света видимой и УФ-области спектра. Фотополимеризованный фуллерит по данным КР-спектроскопии состоит в основном из димеров с небольшим содержанием тримеров, однако масс-спектроскопия показывает наличие кластеров $(C_{60})_N$, содержащих до $N = 12$ ковалентно связанных молекул фуллерена [1]. Фотополимеризация происходит неоднородно по толщине покрытия в тонком поверхностном слое, в котором поглощается излучение используемой длины волны. При этом, как правило, фотополимеризации подвергают покрытия, нанесенные методом термического испарения в вакууме, и получаемые слои являются аморфными [2]. Для синтеза однородно полимеризованных по толщине пленок используется одновременное осаждение и облучение растущего покрытия, однако и в этом случае пленки являются аморфными [3]. Полимеризация тонких слоев фуллерита в наномасштабе была обнаружена под действием потока электронов с энергией 3 eV, создаваемого СТМ-зондом, сканирующим по поверхности. Бомбардировка электронами с энергией 1500 eV покрытий из C_{60} толщиной в 3–6 мономолекулярных слоев приводит к образованию зародышей и росту полимеризованных областей [4]. Электронно-стимулированная полимеризация фуллерита электронами с энергией 150–1500 eV происходит благо-

даря радиационному действию первичных, замедленных и возникающих в материале мишени вторичных электронов [5]. Однако образование полимерных кристаллических форм обнаружено не было. Рентгеноаморфные покрытия из фуллеренов формируют взрывным испарением фуллереновой смеси потоком электронов с энергией 20 keV и мощностью пучка порядка 1 kW за время 0.1–1 s при температуре мишени больше 1700 К [6].

Кристаллические упаковки различных полимолекулярных форм C_{60} , такие как орторомбическая кристаллическая фаза линейных цепочек и тетрагональная и ромбоэдрическая кристаллические фазы двумерных структур, в виде объемного материала получают путем квазигидростатического сжатия фуллерита при давлениях до 10 GPa и температурах до 1200 К [7]. При давлении 9.5–13 GPa и температурах 600–1800 К возможно формирование сверхтвердого фуллерита, представляющего собой 3D-полимеризованную форму C_{60} и имеющего экстремально высокую твердость [8].

Ранее нами было показано, что с помощью электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) исходного фуллерита возможно получение покрытий на основе C_{60} и его полимерных производных [9]. Основной целью настоящей работы является более подробное изучение структуры слоев, полученных методом ЭЛД фуллерита и содержащих различные полимерные формы C_{60} , в том числе в кристаллическом состоянии.

2. Экспериментальные методики

Диспергирование мишени при получении покрытий осуществлялось потоком электронов с энергией 1200 eV, плотностью 0.01 A/cm² и при давлении остаточных газов $1.1 \cdot 10^{-2}$ Pa. Мишень представляла собой порошок

фуллерита или предварительно спрессованные под давлением ≈ 35 МПа таблетки из фуллерита C_{60} (99.98%) толщиной 1 мм и плотностью 1528 kg/m^3 . Эффективная массовая толщина и скорость осаждения покрытий определялись с помощью кварцевого кристаллического резонатора, который изменяет свою резонансную частоту в зависимости от массы адсорбированного вещества. Геометрическая толщина покрытий, использовавшаяся для удобства представления результатов, является расчетной. В расчетах плотность материала покрытия выбиралась равной плотности фуллерита (1720 kg/m^3). Температура поверхности мишени непосредственно в процессе отжига и диспергирования измерялась радиационным пирометром IRE 140, IMPAC. Коэффициент излучения устанавливался равным значению, характерному для графита. Покрытия толщиной до 200 нм 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 мм, а от мишени до подложки — 120 мм. Давление в вакуумной камере контролировалось ионизационным манометром. Термостойлик позволял производить термообработку мишени в вакууме непосредственно перед процессом ЭЛД.

Исследование осажденных на металлизированной ПЭТ-пленке слоев проводили методом ИК-спектроскопии с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на Фурье-спектрометре Vertex 70, Bruker. Для исследований методами КР-спектроскопии и АСМ использовались покрытия на монокристалле кремния. Длина волны возбуждающего лазерного излучения КР-спектрометра (микро-КР-спектрометр InVia, Renishaw) была равна 514.5 нм, а мощность не превышала 20 мВт. Морфология поверхности покрытий исследовалась на атомно-силовом микроскопе Solver P47-Pro, NTMDT в „полуконтактном“ режиме колебаний кантилевера. Такой режим позволяет кроме топографии получать данные о фазовом контрасте поверхности (карта локальной жесткости). Химический состав материала покрытий после растворения в толуоле определялся с помощью метода масс-спектрометрии MALDI (matrix assistant laser desorption ionization) на времяпролетном масс-спектрометре AutoFlex, Bruker. Исследование покрытий на монокристалле кремния проводили методом поверхностно скользящей дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE, Bruker в $CuK_{\alpha 1}$ -излучении.

3. Результаты и обсуждение

Электронно-лучевое диспергирование в вакууме порошка фуллерита потоком электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0.01–0.03 А/см² приводило к осаждению на подложки покрытий, состоящих в основном из неполимеризованных молекул C_{60} в аморфном состоянии с небольшим содержанием оксидов

фуллерена. Это было доказано результатами исследований покрытий с помощью MALDI-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и АСМ [9]. По результатам рентгеновской дифрактометрии исследуемое покрытие оказалось аморфным, что характерно для слоев, осаждаемых обычным термическим испарением на подложку, находящуюся при комнатной температуре [2].

Очевидно, что параметры и особенности формирования покрытий методом ЭЛД могут оказывать влияние на структуру наносимых слоев. Особенностью ЭЛД порошка фуллерита являлось псевдокипение с образованием аналога псевдоожоженного слоя, что связано, вероятно, с электрической зарядкой порошка. Зарядка мишени влияла на плотность мощности электронного потока и приводила к нестационарному изменению температуры поверхности, скорости диспергирования и скорости формирования покрытия. Средняя массовая скорость нанесения составляла величину $3.6 \mu\text{g/m}^2 \cdot \text{s}$ (2.1 нм/с), а температура поверхности мишени после начального участка роста стабилизировалась и не поднималась выше 700 К.

Кроме того, при использовании предварительного отжига фуллеритовой мишени в вакууме при температуре 473 К в течение 1 ч количество оксидов в нанесенном слое заметно уменьшилось. Отжиг способствовал десорбции интеркалированного в фуллерит кислорода [10], что, по нашему мнению, и приводило к уменьшению количества оксидов C_{60} , образующихся в процессе ЭЛД мишени. Прохождение химических реакций, в частности окисления фуллеренов, указывает на важность подготовки и контроля состояния мишени из фуллерита.

Как отмечалось ранее, благодаря радиационному действию электронов в поверхностных слоях может происходить полимеризация фуллерита мишени. В то же время при температуре выше 400 К начинается термическая деполимеризация димеров и олигомеров C_{60} [1]. Таким образом, в случае ЭЛД при температуре мишени из фуллерита больше 400 К имело место преобладание скорости термической деполимеризации над скоростью радиационной полимеризации. Отметим, что в работах по электронно-стимулированной модификации фуллеренов [4–5, 11, 12] обычно используются потоки электронов, плотность мощности которых исключает существенный нагрев фуллерита.

Детальный анализ КР-спектров в области 1380–1500 см⁻¹ показал, что в этой области появились малоинтенсивные пики 1435, 1455, 1463 см⁻¹, характерные для димеров и линейных цепочек полимеров C_{60} , т.е. в сформированных слоях обнаружено наличие небольшого количества полимеризованных молекул C_{60} . Количество полимеризованных C_{60} действительно было весьма небольшим, так как пики поглощения в ИК-спектре МНПВО, характерные для димеров и линейных полимеров, а также нерастворимый в толуоле осадок обнаружить не удалось.

В методе ЭЛД одним из основных факторов, приводящих к образованию полимерной фазы на подложках,

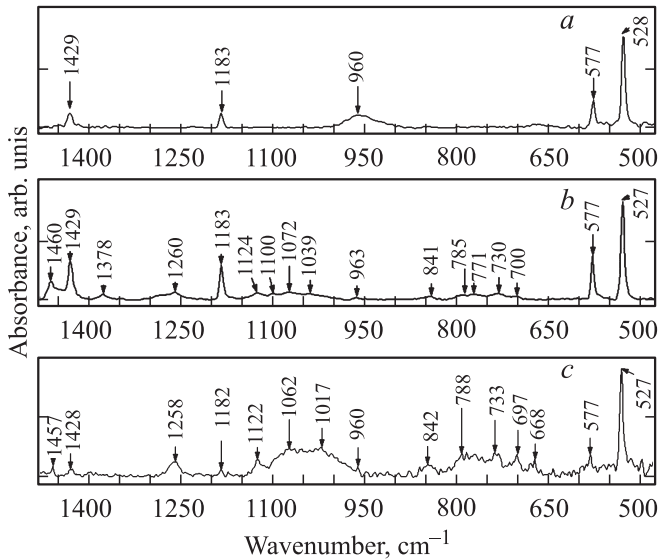


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО покрытий C_{60} , осажденных с различной скоростью, nm/s: *a* — 2.1, *b* — 0.6, *c* — 0.06.

находящихся при температуре порядка 300 К, является радиационное действие вторичных электронов, возникающих благодаря вторичной электрон-электронной эмиссии из материала мишени и тигля. Изменение степени полимеризации можно регулировать изменением дозы облучения осаждаемых слоев C_{60} вторичными электронами. При постоянных значениях энергии и плотности потока первичных электронов увеличить дозу облучения можно с помощью уменьшения скорости роста покрытия. Скорость диспергирования и роста изменялась путем использования мишеней разной площади. Однако при диспергировании порошка C_{60} имело место псевдокипение из-за его зарядки, что вызывало экспериментальные трудности сохранения формы, размеров мишени и поддержания параметров нанесения. Вследствие этого мишени готовили прессованием порошка фуллерита. Применяемое для прессования мишени давление не приводило к каким-либо структурным или химическим изменениям фуллерита.

Использование спрессованных таблеток фуллерита различных диаметров позволило уменьшить среднюю скорость осаждения покрытия с 2.1 nm/s для порошка до 0.6 и 0.06 nm/s для двух исследуемых случаев при сохранении параметров воздействующего электронного луча. При ЭЛД спрессованных из фуллерита мишеней температура поверхности не поднималась выше 900 К. Давление в вакуумной камере во время нанесения покрытия, как и в случае диспергирования порошка, не увеличивалось. Это обстоятельство дает основание утверждать, что количество неконденсирующихся продуктов в обоих случаях было минимальным.

Структура покрытий, сформированных при меньших скоростях осаждения, существенно отличалась от структуры покрытий, полученных диспергированием по-

рошка. Кроме характерных для C_{60} полос 527, 577, 1183, 1429 cm^{-1} в ИК-спектрах осажденных покрытий (рис. 1) были обнаружены новые полосы с максимумами поглощения в районе 650–850, 1000–1150, 1260, 1378, 1460 cm^{-1} , характерные для полимеризованных форм C_{60} . В спектрах присутствовали 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} , характерные для двумерных полимерных структур, таких как ромбоэдрические *R*- и тетрагональные *T*-полимеры, обычно синтезируемые при высоких давлениях и температурах. Для покрытия, осажденного со средней скоростью 0.06 nm/s, полоса поглощения при 1460 cm^{-1} , отвечающая колебаниям димеров и линейных цепочек C_{60} , практически отсутствовала, т.е. в покрытии преобладали двумерные полимеры. С уменьшением скорости осаждения возрастала и относительная интенсивность полос поглощения полимеров по сравнению с полосой C_{60} при 528 cm^{-1} .

В КР-спектрах покрытий кроме пиков неполимеризованного C_{60} (1424, 1469 cm^{-1}), димеров и линейных полимеров C_{60} (1430, 1441, 1460 cm^{-1}) имелись также пики, характерные для двумерных полимеров *R*- и *T*-фазы при 1408, 1448 cm^{-1} (рис. 2) [1]. Отметим, что

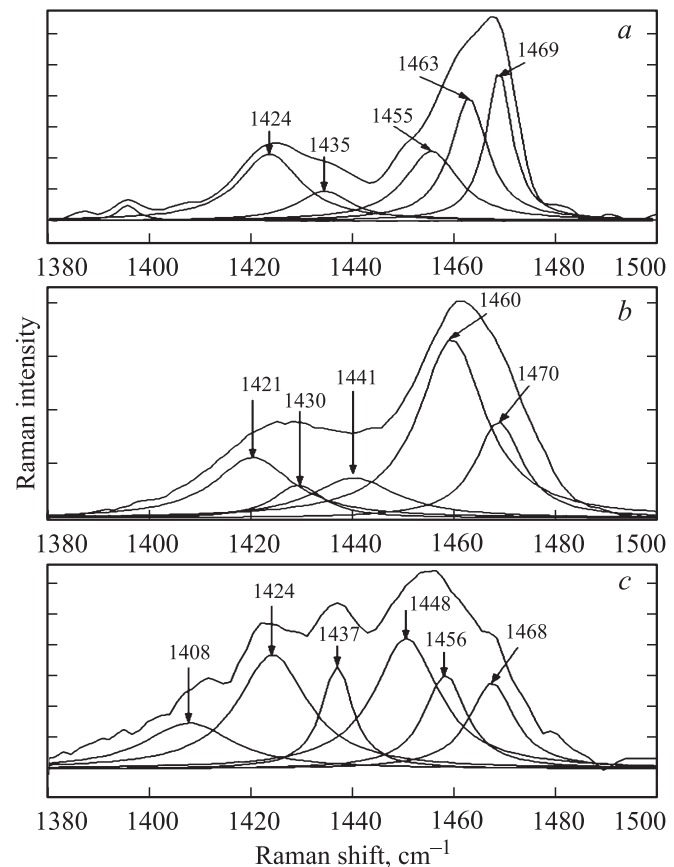


Рис. 2. КР-спектры с разложением на составляющие по Лоренцу покрытий C_{60} , осажденных с различной скоростью, nm/s: *a* — 2.1, *b* — 0.6, *c* — 0.06.

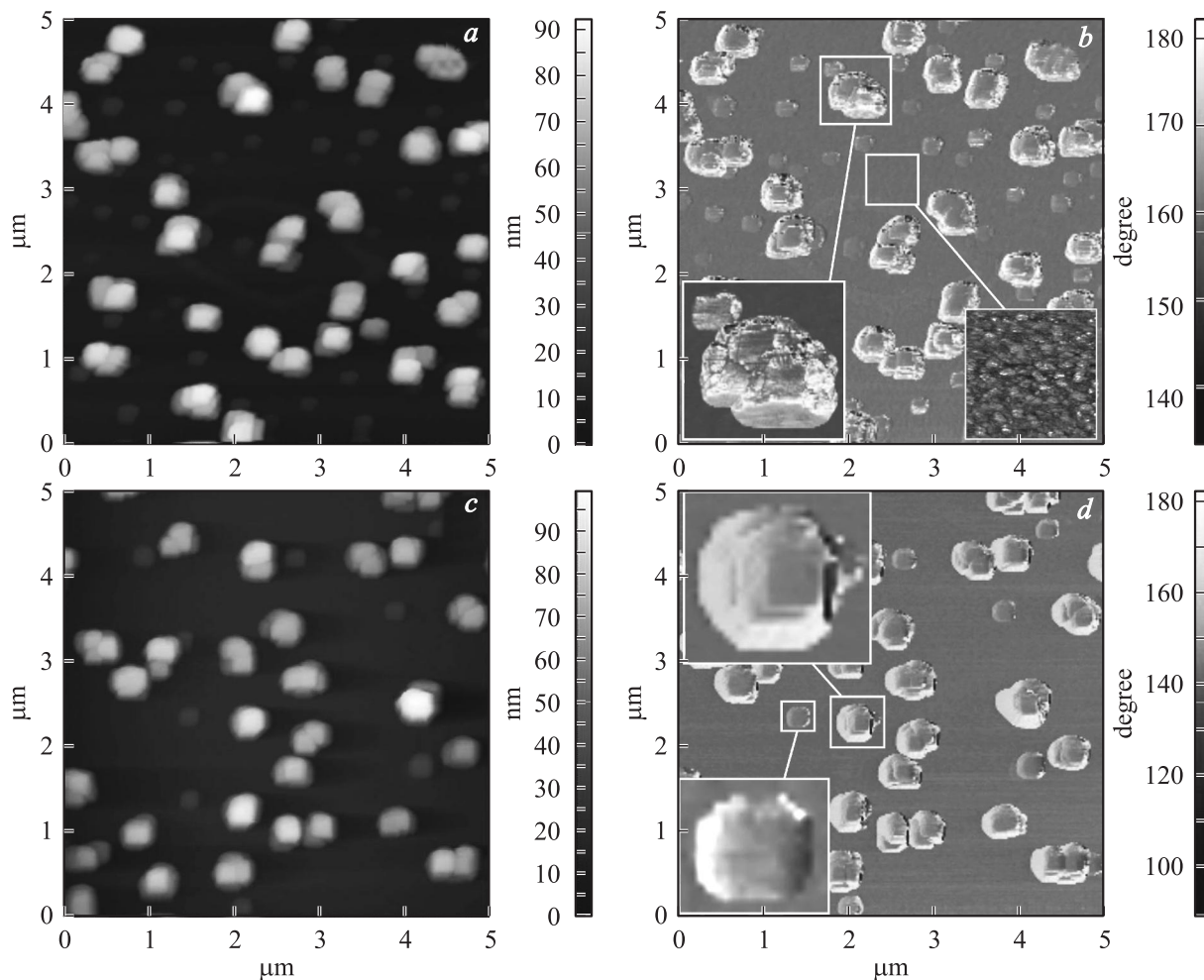


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности покрытия C_{60} , осажденного со средней скоростью 0.6 nm/s , до (*a, b*) и после (*c, d*) отжига при 343 K . *a, c* — топографический контраст, *b, d* — фазовый контраст. На вставках приведены увеличенные изображения отмеченных участков.

в КР-спектрах полимеризованных покрытий не было обнаружено широкого пика в районе 1350 cm^{-1} , характерного для разупорядоченного углерода (*D*-пик). Следовательно, по нашему мнению, в процессе осаждения покрытий существенной фрагментации и разрушения молекул C_{60} не происходило.

Полученные полимеризованные слои не полностью растворялись в толуоле. Так, для покрытия, осажденного со средней скоростью 0.06 nm/s , гравиметрические исследования показали, что материал слоя в пределах ошибки измерения (5%) оказался нерастворим в толуоле, т.е. в этом случае имела место практически полная полимеризация фуллерита.

Таким образом, результаты ИК- и КР-спектроскопии свидетельствуют о наличии в покрытиях смеси фуллерена C_{60} и различных его полимолекулярных производных.

В отличие от покрытий, полученных ЭЛД порошка C_{60} , на поверхности слоев, осажденных на монокристалл кремния со средней скоростью 0.6 nm/s , были выявлены три разных типа надмолекулярных структур

(рис. 3, *a, b*). Основной структурой являлись кластеры размером до 50 nm , характерные и для неполимеризованных покрытий. Кроме того, на поверхности были обнаружены надмолекулярные структуры правильной формы двух типов, которые отличались друг от друга размерами. Надмолекулярные структуры первого типа имели линейные размеры $200\text{--}250 \text{ nm}$ и высоту $8\text{--}12 \text{ nm}$. Структуры второго типа имели более крупные размеры порядка $500\text{--}600 \text{ nm}$ и высоту до 100 nm . Отжиг при температуре 343 K приводил к совершенствованию их кристаллической структуры (рис. 3, *c, d*). Характерные углы кристаллических граней структур обоих типов были равны 45° , 90° , 135° , т.е. составляли величину, кратную 45° . Наличие правильных граней и низкая шероховатость поверхностей ($< 1 \text{ nm}$) свидетельствуют в пользу их кристаллической природы. В то же время их кристаллическая структура существенно отличается от структуры гексагональных ГЦК-кристаллов неполимеризованного C_{60} [13], которые имеют характерные углы 120° . По нашему мнению, обнаруженные

надмолекулярные образования являются кристаллами тетрагональной упаковки двумерных полимолекулярных структур C_{60} .

Характерное разделение кристаллов по их размеру на два типа, по нашему мнению, определяется условиями их зарождения и роста. Так, исследованиями методами АСМ и РЭМ покрытий после их обработки и частичного растворения толуолом обнаружено, что структуры меньших размеров остаются в покрытии, имеют столбчатую форму и распространяются в глубину покрытия, в то время как структуры больших размеров находятся на поверхности и легко удаляются растворителем. Однако оба типа кристаллических образований оказались нерастворимыми в толуоле, что еще раз подтверждает их полимерную природу.

Существенное влияние на полимеризацию и структурообразование растущего покрытия, оказываемое различными типами вторичных электронов, было обнаружено по изменению поверхностной плотности кристаллических надмолекулярных структур в зависимости от взаимного расположения мишени и подложки. При одинаковой массовой толщине слоя в покрытиях, нанесенных со скоростью 0.6 nm/s и находившихся под углом к вертикали, равным 30° , плотность кристаллических надмолекулярных структур была максимальной. Этот угол соответствовал углу максимальной плотности упругорассеянных электронов. С увеличением угла к вертикали от 30 до 60° доля поверхности, занятой кристаллической фазой, уменьшалась с ≈ 30 до $\approx 15\%$.

При дальнейшем уменьшении скорости роста покрытий с 0.6 до 0.06 nm/s по данным ИК- и КР-спектроскопии содержание полимерной фазы растет. Поверхностные структуры покрытий, осажденных с наименьшей из изученных в настоящей работе средней скоростью, имеют свои особенности. На поверхности покрытия, состоящей из кластеров с линейным размером $50\text{--}100 \text{ nm}$ и высотой $1\text{--}3 \text{ nm}$, были обнаружены образования размером $100\text{--}300 \text{ nm}$ и высотой до 40 nm , образованные из аналогичных кластеров. Кроме того, на поверхности присутствовали куполообразные структуры, существенно отличающиеся по своим механическим свойствам от остального материала (рис. 4, *a*). На фазовом АСМ-изображении эти структурные образования резко отличаются по фазе от других, которые имеют с ними примерно одинаковую высоту, измеренную по топографическому АСМ-изображению. Следовательно, такой существенный фазовый контраст не может быть обусловлен влиянием топографии поверхности на изменение фазы колебаний АСМ-зонда и дает основания для предположения о наличии в покрытии структур, состоящих из 3D-полимерных форм C_{60} , которые по данным [8] имеют чрезвычайно высокую твердость.

Поверхностная плотность и размеры подобных структур увеличиваются с ростом энергии электронов, диспергирующих мишень. Так, при увеличении ускоряющего напряжения с 1200 до 1600 V на поверхности осажденного покрытия были обнаружены структуры с

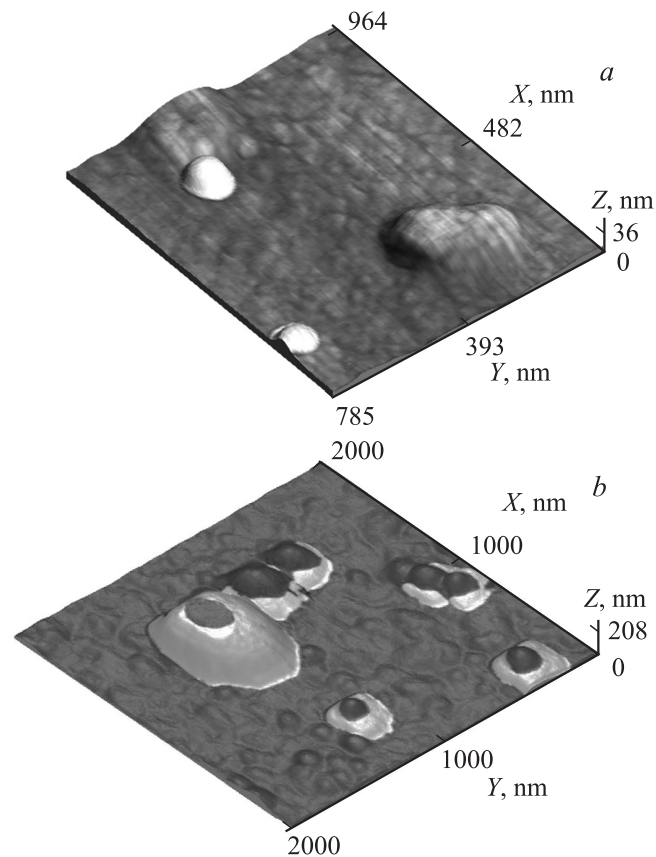


Рис. 4. Трехмерные топографические АСМ-изображения с цветовым наложением фазового контраста поверхности покрытий C_{60} , осажденных со средней скоростью 0.06 nm/s . Ускоряющее напряжение составляет 1200 (*a*) и 1600 V (*b*).

размерами до 800 nm и высотой до 200 nm сложного строения. Они состояли из областей с существенно различающимися механическими характеристиками (рис. 4, *b*).

Отметим, что при формировании покрытий методом ЭЛД в продуктах диспергирования могут присутствовать заряженные и возбужденные молекулы C_{60} , которые, несомненно, оказывают влияние на процесс синтеза полимерных и образование кристаллических структур.

4. Заключение

Исследования структуры покрытий, полученных методом электронно-лучевого диспергирования исходного фуллерита в вакууме, показали возможность формирования тонких покрытий C_{60} с различным содержанием полимеризованной фазы, в том числе и слоев, состоящих из практически неполимеризованных молекул C_{60} в аморфном фазовом состоянии. Структура материала покрытия, степень полимеризации определяются дозой облучения формирующегося слоя упруго-, неупругорассеянными и истинно вторичными электронами, которая может регулироваться такими параметрами нанесения,

как скорость осаждения покрытия, взаимное расположение мишени и подложки, плотность исходного диспергирующего электронного потока.

Впервые показано, что осажденные методом ЭЛД слои, полученные в вакууме при температуре подложки 300 К, содержат одномерные, двумерные полимерные производные C_{60} , а также микрокристаллы тетрагональной упаковки двумерных полимеризованных структур C_{60} и трехмерные полимерные производные C_{60} . Физико-химический механизм их образования требует дальнейшего изучения.

Авторы благодарят И.Е. Мосунова за проведение исследований покрытий методом рентгеновской дифракции.

Список литературы

- [1] P.C. Eklund, A.M. Rao. Fullerene polymers and fullerene polymer composites. Springer-Verlag, Berlin (2000). 395 p.
- [2] E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E.V. Basiuk, J.M. Saniger-Blesa, M. Villagran-Muniz. *Appl. Surf. Sci.* **248**, 243 (2005).
- [3] V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, O.M. Vovk, E.N. Zubarev, A.M. Rao. *Carbon* **42**, 2091 (2004).
- [4] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 57 (1994).
- [5] В.В. Шнитов, В.М. Микушкин, В.В. Брызгалов, Ю.С. Гордеев. *ФТТ* **44**, 3, 428 (2002).
- [6] М.А. Ходорковский, А.Л. Шахмин, С.В. Мурашов, А.М. Алексеев, Ю.А. Голод, А.Н. Федоров. *Письма в ЖТФ* **24**, 10, 20 (1998).
- [7] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, А.В. Дзябченко, В.М. Сенявин, В.Н. Агафонов. *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.М. Менделеева)* **XLV**, 4, 25 (2001).
- [8] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryannaya, V.N. Denisov, G.A. Dubitsky, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, M.Yu. Popov. *Phys. Lett. A* **205**, 208 (1995).
- [9] В.П. Казаченко, И.В. Рязанов. *Письма в ЖТФ* **34**, 21, 52 (2008).
- [10] Т.Л. Макарова. *ФТП* **35**, 3, 257 (2001).
- [11] J. Onoe, T. Hara, K. Takeuchi. *Synth. Met.* **121**, 1141 (2001).
- [12] M. Nakaya, T. Nakayama, M. Aono. *Thin Solid Films* **464–465**, 327 (2004).
- [13] B.B. Liu, Y.Y. Hou, L. Wang, D. Liu, S. Yu, B. Zou, T. Cui, G.T. Zou, A. Iwasiewicz-Wabnig, B. Sundquist. *Diamond Related Mater.* **17**, 620 (2007).