

П. Л. НЕЛЮБА

УДК 621. 315. 592

Украина, г. Киев, Институт физики полупроводников
им. В. Е. Лашкарёва НАНУ
E-mail: matveeva@isp.kiev.ua, nelyuba@ukr.net

Дата поступления в редакцию
21.07 2011 г.

ОСОБЕННОСТИ КОНДЕНСАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ ИЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА В ВАКУУМЕ

Исследованы особенности конденсации фуллеренов из сублимированного пучка в вакууме на неподогретых подложках. Выявлены условия укрупнения кристаллитов C_{60} в конденсате и появления в нем графитоподобной и алмазоподобной фаз.

При современном уровне развития науки и техники особое внимание уделяется нанотехнологиям, наноматериалам и наногетероструктурам. На их основе разрабатываются новые функциональные элементы с фуллеренами и углерод-углеродными композитами для применения в сенсорных системах, солнечной энергетике, опто- и микроэлектронике, биомедицине [1, 2]. В настоящее время используются две основные технологии получения твердотельных гетероструктур с фуллереновыми пленками: осаждение их из растворов в органических растворителях и вакуумное напыление. Первый метод более простой, но он, к сожалению, не позволяет получить совершенную границу «пленка — подложка». Второй метод более технологичен, позволяет улучшить структуру и электронные свойства границы раздела, а также изменять ближний порядок конденсата, который определяется степенью электронной конфигурации атомов углерода (sp). Среди его аллотропных карбоновых форм выделяют алмаз (sp^3), графит (sp^2), карбин (sp^1) с четырьмя, тремя или одним ближайшими соседними атомами, соответственно. Существуют также гибридные формы, например, (sp^2+sp^3)-гибридизация присуща алмазоподобным углеродным пленкам.

Молекула фуллерена C_{60} состоит из 60 атомов углерода с sp^2 -электронной конфигурацией, представляет собой замкнутый выпуклый кластер с пятиугольными и шестиугольными гранями, имеет 60 вершин, 12 пентагонов и 20 гексагонов [3, 4]. Молекулы C_{60} наиболее стабильны среди других фуллеренов, гексагоны в них соединяются двойными $C=C$ -связями, а пентагон с гексагоном — одинарной $C-C$ -связью [4]. В обычных условиях фуллерены образуют молекулярные кристаллы (фуллериты) с электронной sp^2 -гибридизацией молекулы путем слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ними. В сравнении с графитом и алмазом фуллериты менее стабильны, поэтому при внешних воздействиях они могут

распадаться, образуя другие углеродные формы [5, 6]. Низкая температура сублимации фуллерита C_{60} ($350^\circ C$) [7] позволяет довольно просто получать конденсаты термическим осаждением фуллеренов в вакууме на различные подложки.

В [5, 8] показано, что состав и степень гибридизации атомов углерода в термически осажденных пленках можно изменять, модифицируя дополнительными воздействиями поток фуллеренов в пространстве между испарителем и подложкой. Цель данной работы заключалась в выявлении и установлении особенностей конденсации молекул C_{60} на различных подложках без дополнительных физических воздействий на поток фуллерена, сублимированного в процессе осаждения.

Технология и методы исследования

Пленки получали на универсальной вакуумной установке ВУП-5 М термической сублимацией фуллеритового порошка C_{60} (степень чистоты 99,9 %) и конденсацией фуллерена на неподогретые подложки. В качестве подложек использовали пластины Si (100) и GaAs (100), полированные химико-динамическим методом, покровное стекло, слюду. Их поверхность перед напылением обрабатывали в центрифуге с изопропиловым спиртом. Подложки не подогревали во избежание возникновения в гетероструктуре термических напряжений. Фуллеритовый порошок C_{60} помещали в танталовую эффузионную ячейку Кнудсена, нагрев которой осуществляли резистивным методом. Температуру испарителя задавали изменением величины электрического тока через ячейку. Пленки осаждались при одной и той же температуре источника из диапазона $350-650^\circ C$, но при разном расстоянии между подложкой и испарителем (3—10 см). Толщина конденсата составляла 0,1...2 мкм и измерялась на интерферометре МИИ-4.

Методы исследования включали в себя атомно-силовую микроскопию (АСМ), спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), измерение внутренних механических напряжений (ВМН). Все измерения были проведены при комнатной температуре. Наноморфологию поверхности конденсата исследовали на атомно-силовом микроскопе «Nanoskop III a» в режиме периодической моды. Спектры КРС (рамановского сдвига частоты) измеряли на двойном монохроматоре ДФС-24 в геометрии на отражение.

Они возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм и регистрировались охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ-16 в режиме счета фотонов. Для предохранения образцов от перегрева лазерное излучение фокусировалось на их поверхность цилиндрической линзой. Величину и знак ВМН в пленке определяли по формуле Стоуни [9], которая связывает упругую деформацию σ в пленке с кривизной изогнутой гетеросистемы:

$$\sigma = Ed^2 [6(1-\nu)Rt]^{-1}, \quad (1)$$

где E, ν, d — соответственно модуль Юнга, коэффициент Пуассона и толщина подложки;

t — толщина пленки;

R — радиус изгиба гетеросистемы.

Расположение конденсата на выпуклой стороне подложки приводит к возникновению в пленке сжимающих напряжений, а в подложке — растягивающих.

Результаты и их обсуждение

При низкой температуре источника сублимации фуллеренов (350—450°C), независимо от типа и расположения подложек по отношению к нему, поверхность пленок всегда была гладкой (рис. 1, а), с равномерным расположением агломератов молекул на ней. В спектрах КРС наблюдались узкие полосы при значениях частоты 1425, 1470 и 1575 см⁻¹ (рис. 1, б). Они отражают колебательные моды молекул C₆₀ с симметрией H_g^g, A_g^g и H_g^g, соответственно. Наиболее интенсивная полоса при частоте 1470 см⁻¹ отвечает симметричному колебанию пентагонов в молекуле, а полосы при 1425 и 1575 см⁻¹ — колебанию гексагонов [10]. При увеличении температуры испарителя и приближении подложек к нему морфология поверхности конденсата и вид спектров КРС существенно изменялись. На рис. 2 приведены АСМ-изображения поверхности и спектры КРС для пленок, осажденных на подложки кремния при одной температуре испарителя и разном расстоянии от него. На поверхности конденсата появлялись хаотически расположенные крупные агломераты (рис. 2, а), размер и количество которых постепенно возрастали с уменьше-

нием расстояния. В итоге пленка приобретала развитую поверхность, характерную для аморфных углеродных пленок (рис. 2, в). В спектрах КРС полученных пленок интенсивность полосы, связанной с колебаниями пентагонов, уменьшалась, ее положение не изменялось при изменении условий конденсации из пучка на подложки. Интенсивность и полуширина полос, отражающих колебания гексагонов, постепенно увеличивались, полоса при 1575 см⁻¹ сдвигалась в высокочастотную область спектра (рис. 2, б, в). В спектрах КРС пленок, осажденных при 650°C на стеклянные подложки, расположенные в 10 см от испарителя, видна слабая полоса при 1470 см⁻¹ на интенсивном фоне (рис. 3, кривая 1). При уменьшении расстояния между подложкой и испарителем до 3 см она исчезала вместе с фоном, появлялись широкие полосы с максимумами при 1590 и 1360 см⁻¹ (рис. 3, кривая 2). Появление в спектрах КРС новых полос связано с изменением структуры ближнего порядка в пленках при образовании других углеродных фаз наряду с фуллеренами [8], а снижение интенсивности полосы при 1470 см⁻¹ — с уменьшением их вклада в спектры КРС. Поскольку одинарная связь в молекуле C₆₀ между гексагонами и пентагонами в 1,39 раза длиннее чем двойная между гексагонами, она легче разрывается. При деструкции молекул C₆₀ появляются состоящие из гексагонов «осколки», которые являются структурной единицей графита [4]. Увеличение их количества в пленке способствует образованию графитовой фазы, в результате чего в спектре КРС появляется полоса, которая обычно наблюдается в графите (graphitic или G-полоса) при 1590 см⁻¹ (рис. 2, б и в; рис. 3, кривая 1).

Квадратичный рост интенсивности сублимированного потока фуллеренов при уменьшении расстояния «подложка — испаритель» приводит к разупорядочению графитовых кластеров и дальнейшему изменению спектров КРС. В области 1360 см⁻¹ появляется новая полоса, соответствующая разупорядочению графита с образованием алмазоподобной фазы углерода (D-полоса), фон при этом исчезает. Из рис. 2 и 3 следует, что фон в спектрах КРС возрастает с увели-

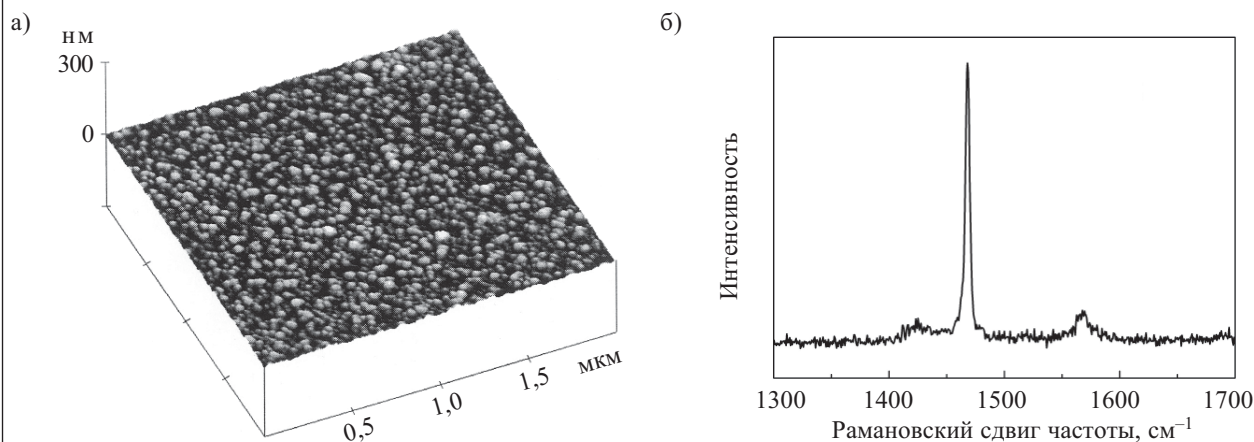


Рис. 1. Типичное АСМ-изображение поверхности (а) и спектр КРС (б) пленок на Si, полученных при температуре сублимации фуллеренов 350—450°C

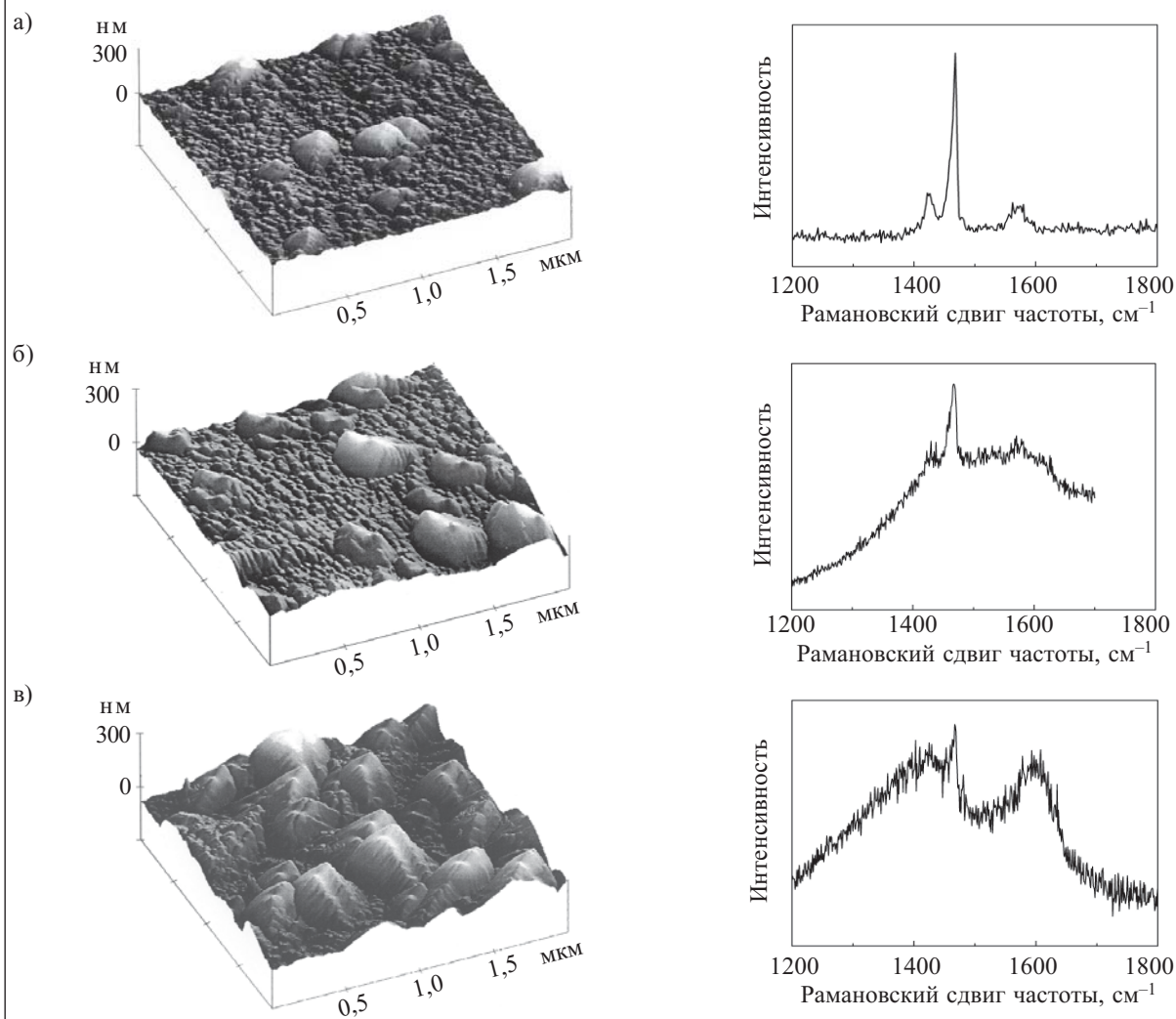


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности и спектры КРС пленок, осажденных на кремниевые подложки при температуре испарителя 550°C и расстоянии от него 10 (а), 7 (б) и 5 см (в)

чением доли графитоподобной фазы и убывает при появлении алмазоподобной. Этот факт можно объяснить образованием углеродных гексагональных кластеров (шестиугольных колец) со спаренными $C=C$ -связями при развале молекул C_{60} . Согласно [11,12], композитные фуллеренсодержащие гетероструктуры люминесцируют в необычной для фуллеренов C_{60} спектральной области (видимой), хотя обычно они светят в ближней инфракрасной области [10]. По-видимому, одновременно с возбуждением спектров КРС возбуждается также видимая фотолюминесценция. Ее интенсивность определяется структурой ближнего порядка конденсата (степенью sp). Образование алмазоподобной фазы в конденсате сопровождается регибридизацией атомов углерода ($к sp^2$ прибавляется sp^3). При этом появляются оборванные одиночные C -связи (центры безызлучательной рекомбинации), которые гасят фотолюминесценцию, и фон исчезает.

Для выяснения механизмов распада фуллеренов и образования новых фаз в конденсате, которые происходят не только при росте температуры испарителя, но и с приближением подложек к нему, были изменены условия сублимации и конденсации сублими-

рованного потока на подложки. Пленки осаждали при температуре испарителя 470°C из оставшегося под вакуумом порошка C_{60} в ячейке после предыдущего его испарения при температуре 550°C. Осаждение проводилось на подложки из слюды и арсенида галлия, расположенные на расстоянии 10 см от испарителя. Из рис. 4, где приведены изображения поверхности пленок на слюде разной толщины, видно, что морфология поверхности пленки не изменяется с увеличением ее толщины. Такая же морфология наблюдалась у пленок, полученных при тех же условиях осаждения на арсенид галлия. На рис. 5 приведена морфология поверхности и спектры КРС пленок, полученных на подложках арсенида галлия одностадийным и двухстадийным методами. На первой стадии выращивали подслои толщиной 0,2 мкм, затем на него осаждали слой толщиной 0,8 мкм. Общая толщина конденсата на подложке составляла 1 мкм. Сравнение изображений на рис. 4 и 5, а указывает на увеличение размера зерен почти в 2 раза при конденсации фуллерена из предварительно отожженного источника сублимации фуллеренов. Это согласуется с результатом, полученным авторами [13] при осажде-

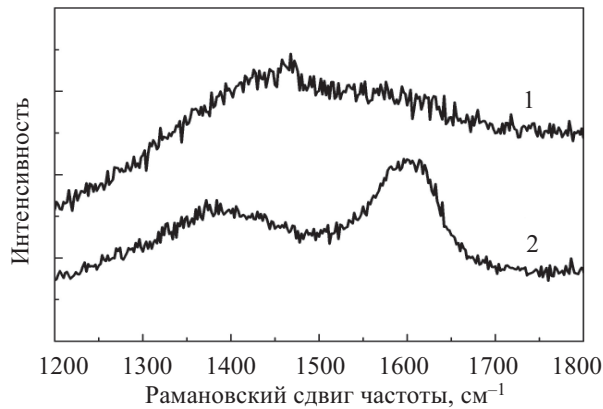


Рис. 3. Спектры КРС пленок, осажденных на стеклянные подложки при температуре испарителя 550°C и расстоянии от него 10 (кривая 1), и 3 (кривая 2) см

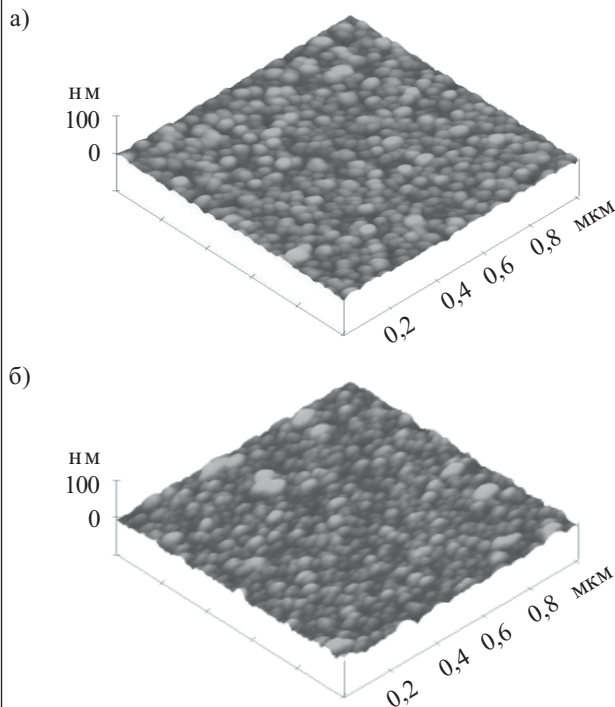


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок толщиной 0,2 (а) и 0,8 мкм (б) на подложках из слюды, полученных при температуре сублимации 470°C

нии пленок из сублимированного пучка фуллеренов в вакууме на кремниевые подложки с подслоем C_{60} толщиной 500—600 Å.

В отличие от спектров на рис. 2 и 3, в спектрах КРС, приведенных на рис. 5, б, четко проявляются три колебательные моды, характерные для фуллеренов C_{60} . Увеличение интенсивности и уменьшение ширины полосы при частоте 1470 cm^{-1} подтверждают увеличение размера зерен (кривая 2) при двухстадийном росте конденсата. Отсутствие же полос, характерных для других углеродных фаз (графитоподобной, алмазоподобной), говорит об отсутствии распада фуллеренов в источнике сублимации при

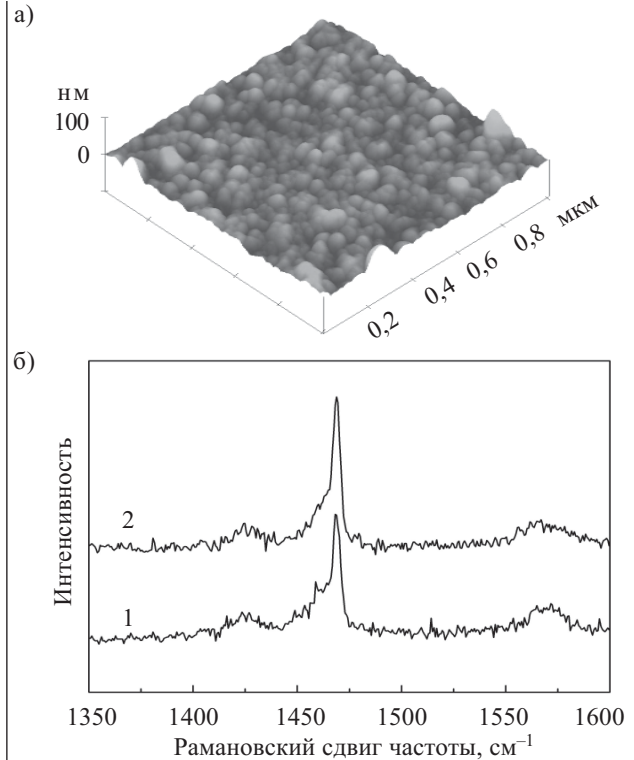


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности (а) и спектры КРС (б) пленки, осажденной при 470°C на подложки из GaAs без подслоя (кривая 1) и с подслоем C_{60} толщиной 0,2 мкм (кривая 2)

нагреве его до 550°C. Следовательно, деструкция фуллеренов происходит при их взаимодействии с подложкой. Так как с увеличением температуры испарителя, а также с приближением подложек к нему вероятность распада C_{60} возрастает (см. рис. 2 и 3), это означает, что структура ближнего порядка и степень гибридизации углеродных атомов в конденсате определяются «конкуренцией» двух указанных выше факторов.

Поскольку подложки не подогревались, термическая компонента механических напряжений в гетероструктурах отсутствует. Уровень собственных напряжений в них зависел от условий конденсации сублимированного пучка C_{60} на подложки. Измерения кривизны гетеросистем показали, что в пленках присутствуют ВМН сжатия. Уровень ВМН в пленках, которые не содержали дополнительных углеродных фаз, составлял $(6...8) \cdot 10^7$ Па в зависимости от толщины конденсата. Напряжения понижались по мере увеличения его толщины, что характерно для тонких конденсированных пленок [9]. В композитных углеродных пленках уровень ВМН уменьшался в 2—3 раза, что можно объяснить ростом плотности конденсата при образовании других углеродных фаз, т. к. плотность фуллеренов ($1,7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) меньше плотности графита ($2,265 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и алмаза ($3,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Подобный эффект наблюдался в аморфных углеродных пленках на Si [14]. В них уровень ВМН возрастал при уменьшении содержания более плотной алмазоподобной фазы.

добной фазы и увеличении менее плотной графитоподобной.

Выводы

Таким образом, исследования особенностей конденсации фуллеренов C_{60} из молекулярного пучка в вакууме показали возможность управления структурой ближнего порядка атомов углерода в конденсате без дополнительных физических воздействий на фуллерены в пространстве «испаритель — подложка». Установленные механизмы деструкции молекул C_{60} и условия зарождения графитоподобной и алмазоподобной фаз позволяют определить технологические условия увеличения размера зерен в фуллеритовых пленках и уменьшения внутренних механических напряжений в композитных пленках, что сказывается на электронных, оптических и механических свойствах пленок и гетеросистем. Полученные результаты могут быть использованы в электронной и сенсорной технике, биомедицине.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Витязь П. А., Свидуневич Н. А. Основы нанотехнологий и наноматериалов. Минск: Выс. шк., 2010. [Vityaz' P. A., Svidunovich N. A. Minsk. Vys. shk. 2010]
2. Витязь П. А., Шпилевский Э. М., Шпилевский М. Э. Фуллеренсодержащие материалы и функциональные элементы на их основе // Нанотехнологии: наука и производство.— 2009.— № 2.— С. 12—16. [Vityaz' P. A., Shpilevskii E. M., Shpilevskii M. E. // Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo. 2009. N 2. P. 12]
3. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер C_{60} — новая форма углерода // Успехи физических наук.— 1991.— Т. 161, № 7.— С. 173—191. [Yeletsckii A. V., Smirnov B. M. // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1991. Vol. 161. N 7. P. 173]
4. Сыткарев В. Т. Структура графитов и фуллеренов // В сборн. науч. тр. Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах.— Минск: Изд. центр БГУ, 2011.— С. 406—411. [Sytkarev V. T. // V sborn. nauch. tr. Fullereny i nanostruktury v kondensirovannykh sredakh. Minsk: Izd. tsentr BGU, 2011. P. 406]
5. Haramoto H., Xiaodong Zhu, Yonghua Xu et al. Allotropic conversion of carbon-related films by using energy beams // Физика твердого тела.— 2002.— Т. 44, вып. 4.— С. 643—648. [Haramoto H., Xiaodong Zhu, Yonghua Xu et al. // Fizika tverdogo tela. 2002. Vol. 44. Is. 4. P. 643]
6. Матвеева Л. А., Юхимчук В. А., Нелюба П. Л., Хиврич В. И. Радиационная стойкость гетеросистем C_{60}/Si и $GeO_x/C_{60}/Si$ // В сборн. науч. тр. Углеродные наноструктуры.— Минск: Изд. центр БГУ, 2006.— С. 232—244. [Matvyeeva L. A., Yukhimchuk V. A., Nelyuba P. L., Khivrich V. I. // V sborn. nauch. tr. Uglerodnye nanostruktury. Minsk: Izd. tsentr BGU. 2006. P. 232]
7. Дроздов А. Н., Вус А. С., Пуха В. Е., Пугачев А. Т. Особенности испарения пленок C_{60} // Физика твердого тела.— 2008.— Т. 50, вып. 1.— С. 188—190. [Drozdov A. N., Vus A. S., Pukha V. Ye., Pugachev A. T. // Fizika tverdogo tela. 2008. Vol. 50. Is. 1. P. 188]
8. Huck H., Halac E. B., Dall'Asen A. G. et al. Properties of Carbon films from C_{60} ions beams // Proceed. of 3rd Internat. Conf. «Diamond and Other Carbon Materials – III». Italy, Florence.— 2002.— ©Techna Group s.l.r., 2003.
9. Гоффман Р. У. Механические свойства тонких конденсированных пленок / В кн.: Физика тонких пленок // Под ред. В. Г.— Хасс, Р. Э. Тун.— Москва: Мир, 1968.— С. 225—298. [Goffman R. U. / V kn.: Fizika tonkikh plenok // Pod red. V. G. Khass, R. E. Tun. Moscow. Mir. 1968. P. 225]
10. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // Физика и техника полупроводников.— Т. 35, № 3.— С. 257—293. [Makarova T. L. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov.— Vol. 35, N 3. P. 257]
11. Васин А. В., Матвеева Л. А., Юхимчук В. А. Фотолуминесценция аморфного углерода в пленках $a-C_{60}$ // Журнал технической физики.— 2002.— Т. 28, вып. 14.— С. 32—37. [Vasin A. V., Matvyeeva L. A., Yukhimchuk V. A. // Zhurnal tekhnicheskoi fiziki. 2002. Vol. 28, Is. 14. P. 32]
12. Матвеева Л. А., Нелюба П. Л., Шпилевский Э. М. Оптические свойства пленок фуллерита C_{60} , конденсированных на кремневые подложки // В сб. науч. тр. Наночастицы в конденсированных средах.— Минск: Изд. центр БГУ, 2008.— С. 24—29. [Matvyeeva L. A., Nelyuba P. L., Shpilevskii E. M. // V sb. nauch. tr. Nanochastitsy v kondensirovannykh sredakh. Minsk: Izd. tsentr BGU. 2008. P. 24]
13. Макарова Т. Л., Захарова И. Б., Зубкова Т. И., Вуль А. Я. Ориентированный рост бескислородных кристаллов C_{60} на кремневых подложках // Физика твердого тела.— 1999.— Т. 41, вып. 2.— С. 354—359. [Makarova T. L., Zakharova I. B., Zubkova T. I., Vul' A. Ya. // Fizika tverdogo tela. 1999. Vol. 41. Is. 2. P. 354]
14. Васин А. В., Гонтарь А. Г., Матвеева Л. А. и др. Механические напряжения в системе $a-C:H/Si$ // Функциональные материалы.— 1999.— Т. 6, № 6.— С. 355—358. [Vasin A. V., Gontar' A. G., Matvyeeva L. A. i dr. // Funktsional'nye materialy. 1999. Vol. 6. N 6.— P. 355]

НОВЫЕ КНИГИ

Реутов А. П., Черняков М. В., Замуруев С. Н. Автоматизированные информационные системы: методы построения и исследования.— Москва: Радиотехника, 2010.— 328 с.

Рассмотрены принципы построения автоматизированных информационных систем, баз и банков данных и основы создания телекоммуникационных вычислительных сетей, включая всемирную информационную сеть Интернет и порталные технологии, проблемы защиты информации и пути использования интеллектуальных систем, а также приведен универсальный метод оценки эффективности автоматизированных информационных систем и дан алгоритм его использования на примере аэродрома гражданской авиации.

Для научных работников по специальностям в области техники, технологий и бизнеса, а также руководителей и сотрудников предприятий и фирм, использующих в своей профессиональной деятельности новые информационные технологии. Может быть полезна студентам, аспирантам и преподавателям вузов.

