



ОБЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ФУЛЛЕРЕНА УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ C60

В.Е. Пуха

ИПХФ РАН Черноголовка

П.А.Карасев, Е.Д.Федоренко,

СПБПУ Петра Великого, С.-Петербург

И.И. Ходос

ИПТМ РАН, Черноголовка

Ускоренные кластеры

Бинарные столкновения или
коллективные взаимодействия

Водяные
кластеры

Возникновение ударной волны ~50 H₂O/кластер

Bae Y. K. et al. //Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B – 1996. – Т. 114. – №. 1-2. – С. 185-190.

$$P_s = \frac{4}{3} \rho_p v^2$$

P_s – давление
 ρ_p – плотность частицы
 v – скорость

Диаметр по Ван-дер-Ваальсу $D=1$ нм

C₆₀ с энергией 5 кэВ

$P_s \sim 4$ ТПа

Плотность $\rho_{C_{60}}=2,3$ г/см³

Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений - М.: Наука, 1966 - 688.

Кроме давления, тепловой пик с температурой в несколько тысяч градусов

Pukha V. E. et al. Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2007. – Т. 7. – №. 4-5. – С. 1370-1376.

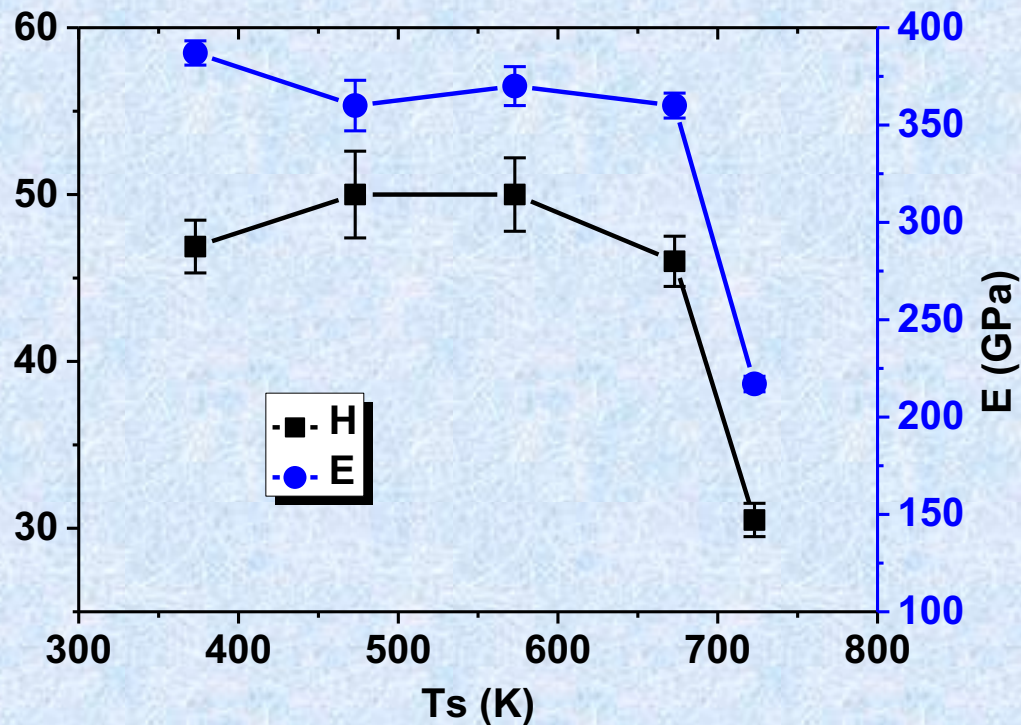
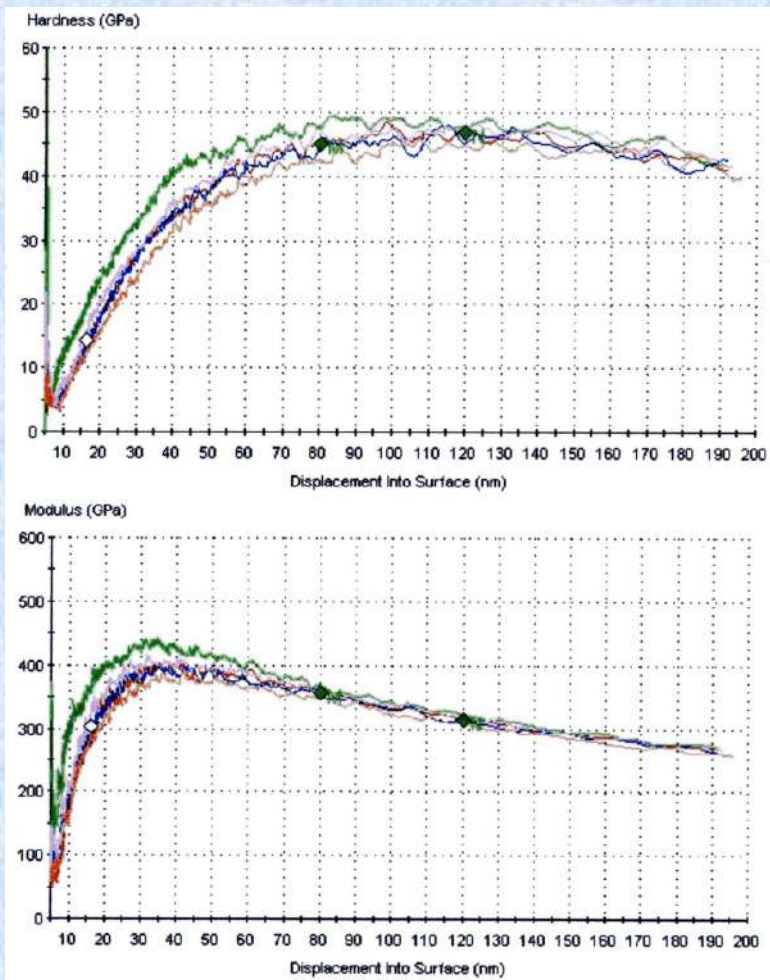
Покрyтия полученные из ускоренных ионов C_{60}

Механические свойства

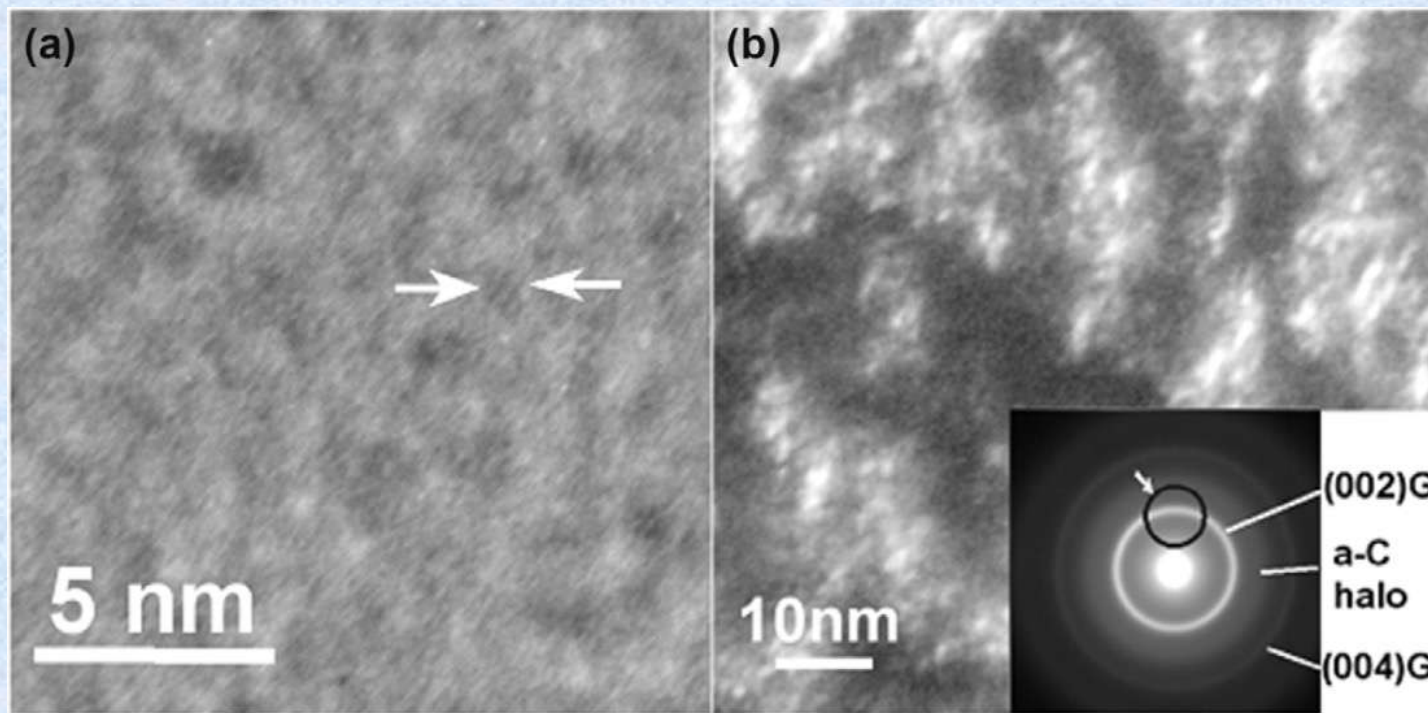
$T_s=100^\circ C$ $H=46,8$ ГПа, $E=387$ ГПа

$T_s=400^\circ C$ $H=46$ ГПа $E= 360$ ГПа

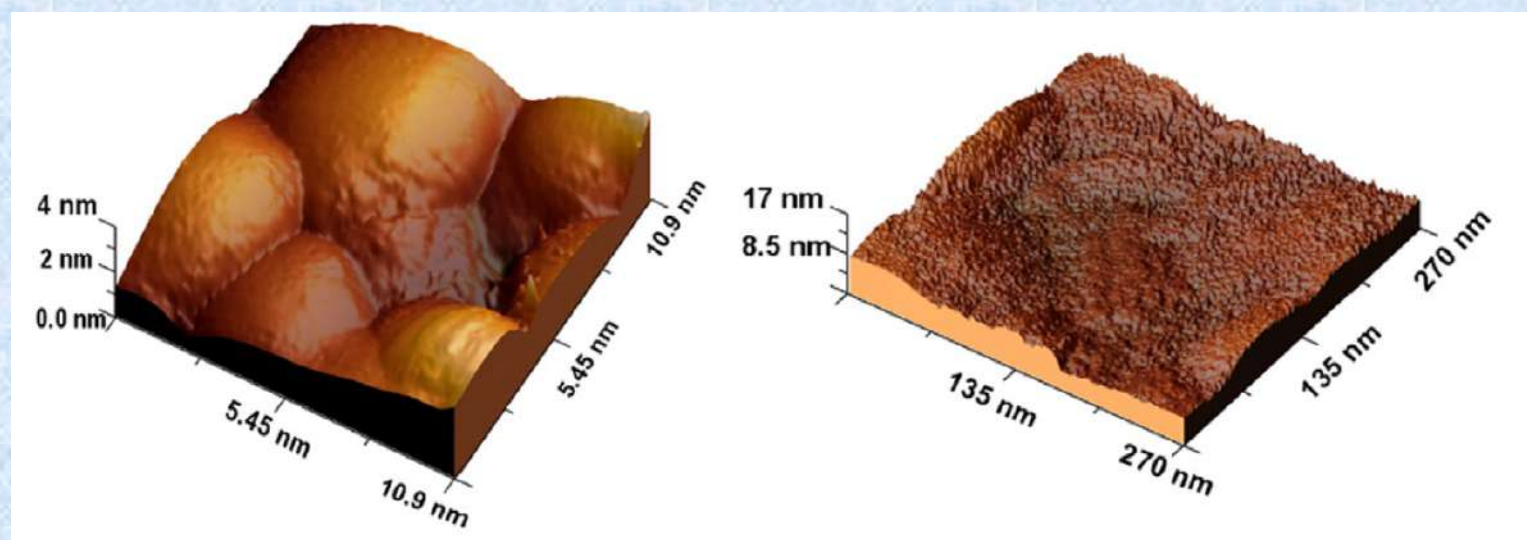
5 кэВ



Структура покрытий (C_{60} $E=5$ кэВ).

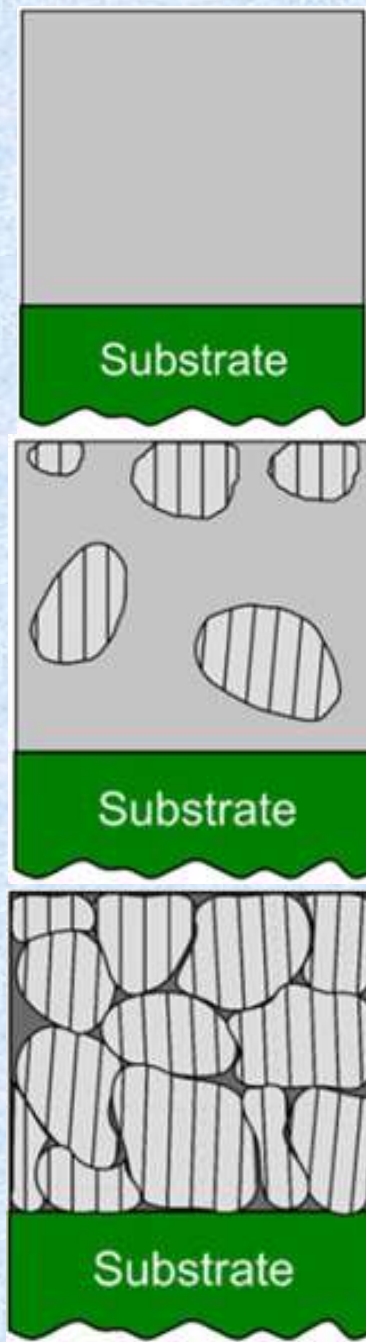


ПЭМ

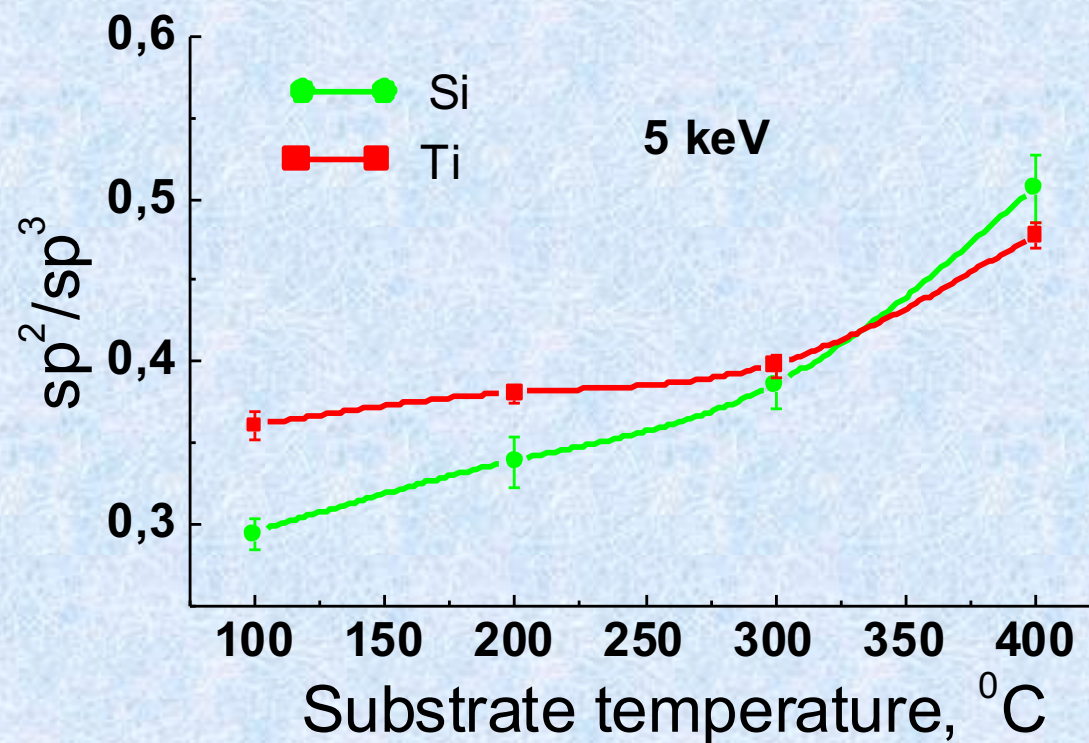


СТМ

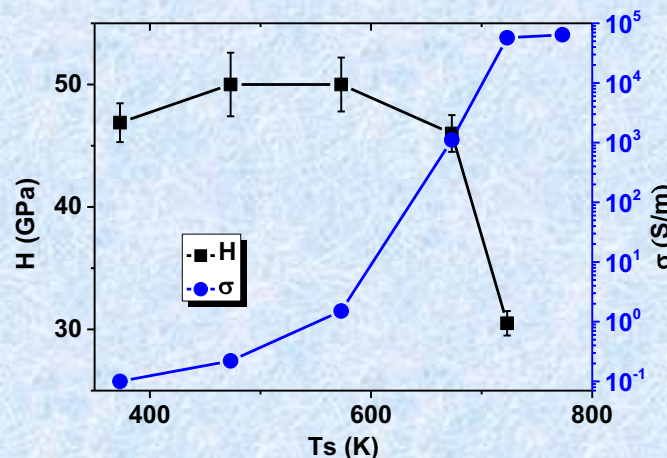
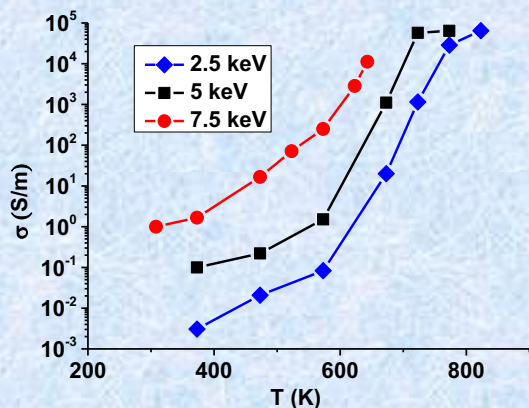
Модель структуры



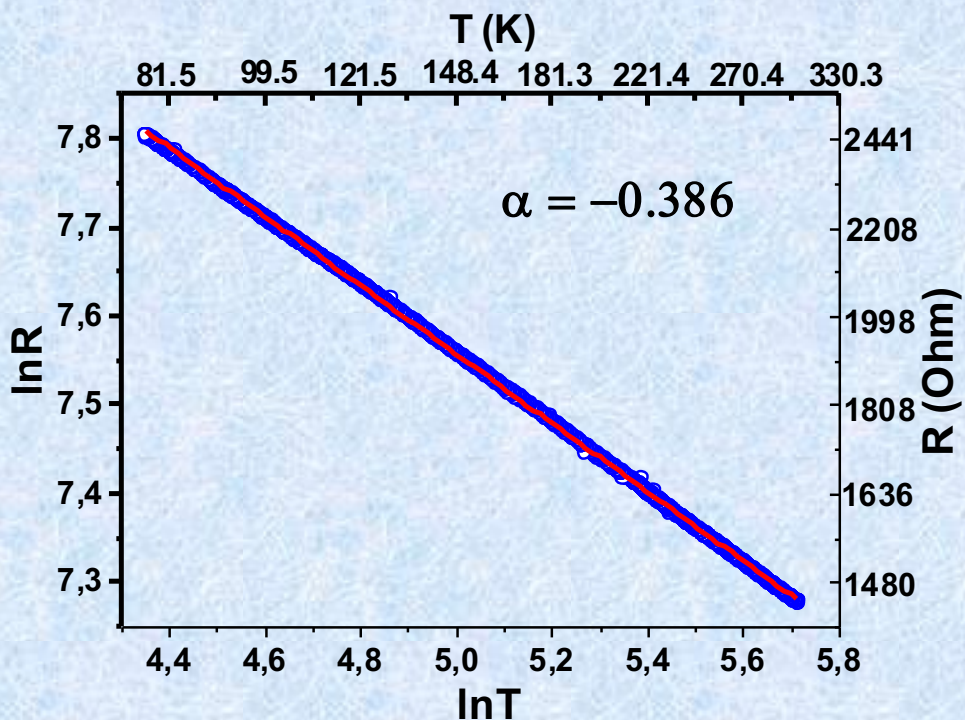
РФЭС



Электрические и электронные свойства



Температурная зависимость электросопротивления



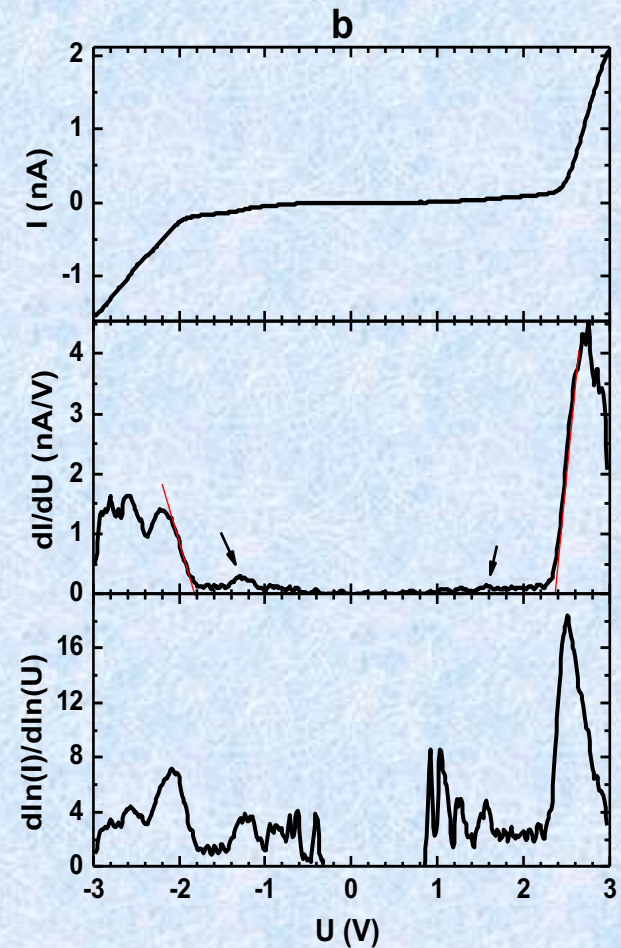
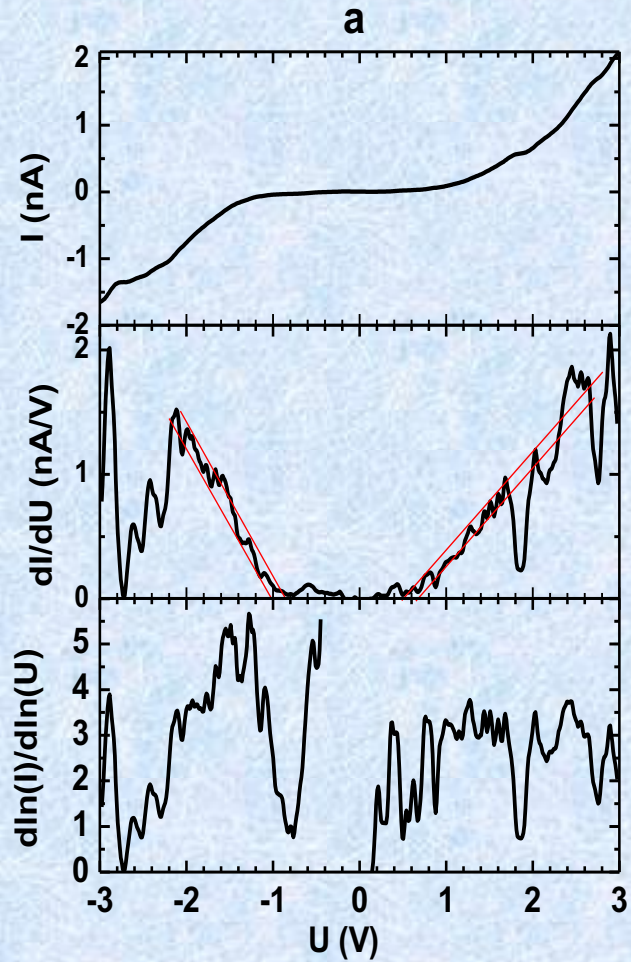
Степенной закон зависимости сопротивления от температуры

$$R = R_0 T^\alpha$$

$$\alpha = -0.386$$

Поведение характерное для гранулированного металла. Возможное применение - одноэлектронный транзистор

Туннельная спектроскопия



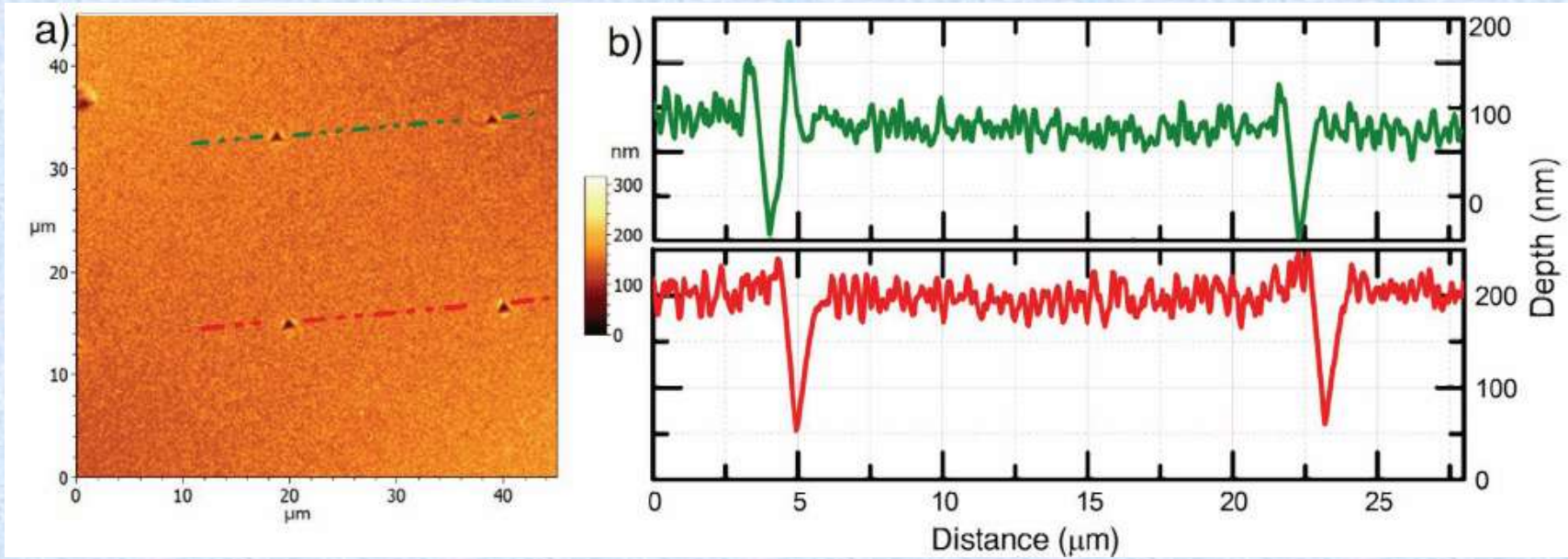
Ширина
запрещенной
зоны

1,3 эВ

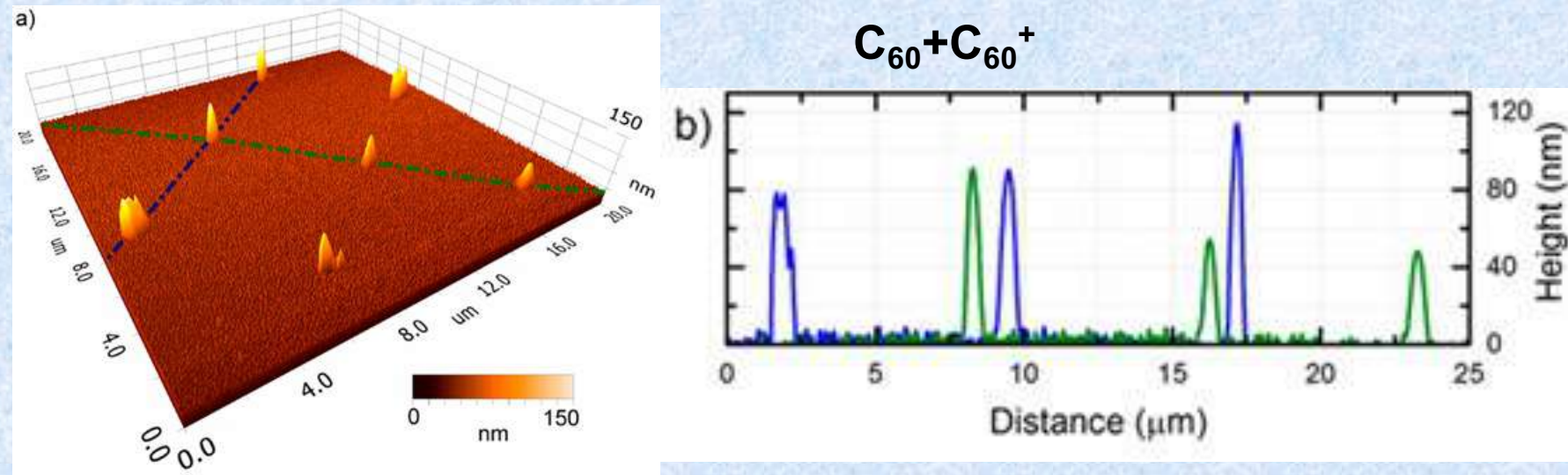
~4,2 эВ

**Эффект самовосстановления
(самозалечивания) и динамическая
твёрдость покрытий полученных при
совместном осаждении ионов и
молекул C_{60}**

C_{60}



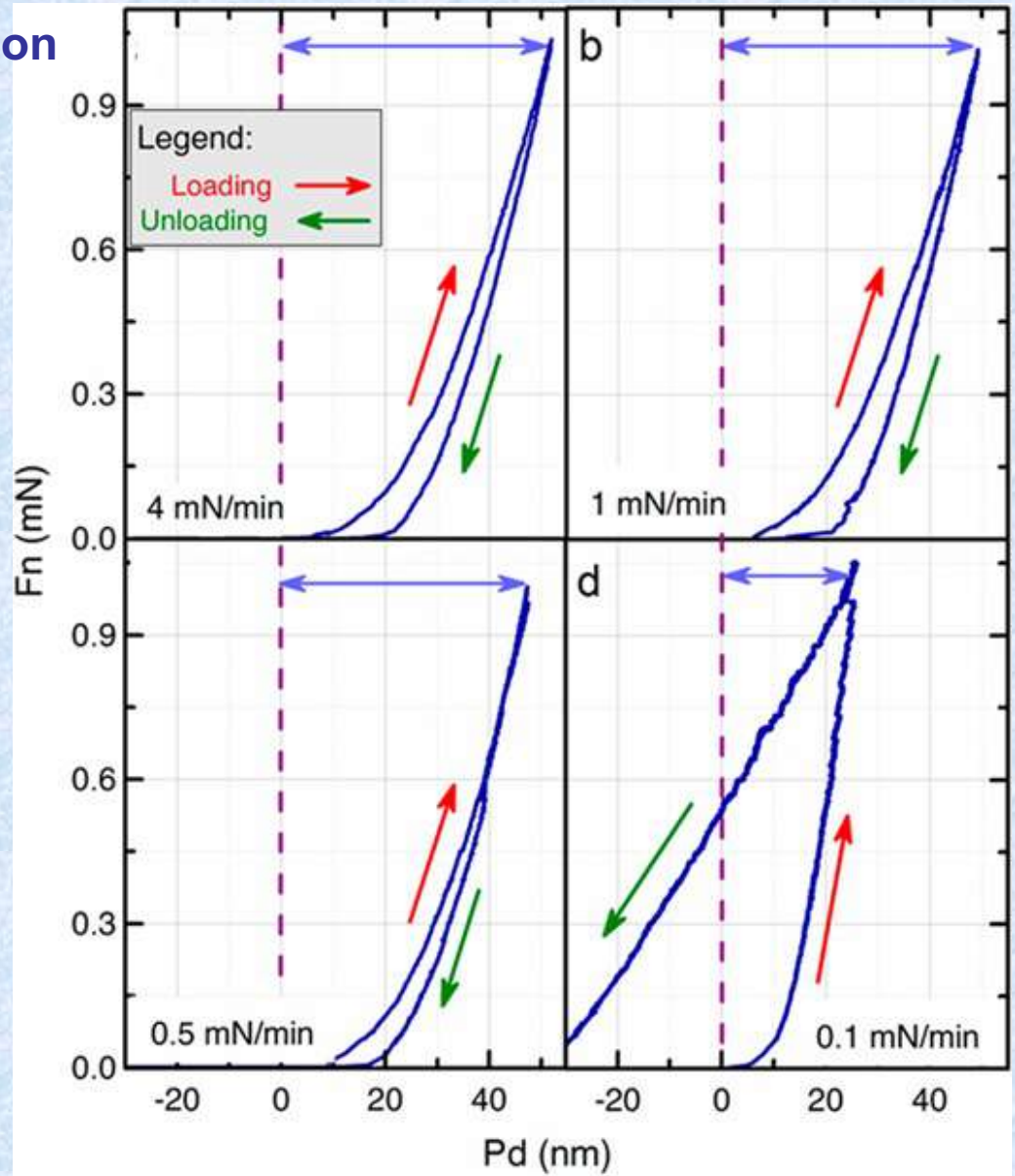
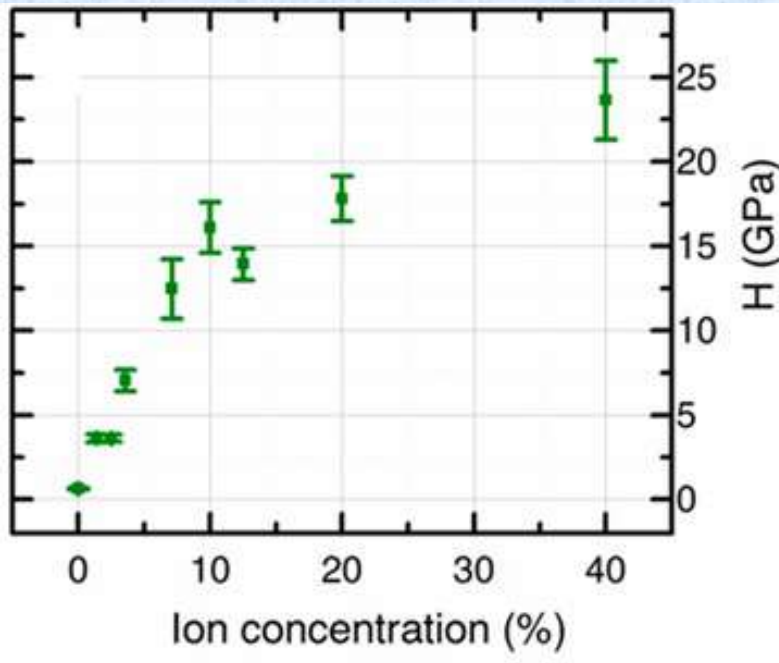
$C_{60}+C_{60}^+$



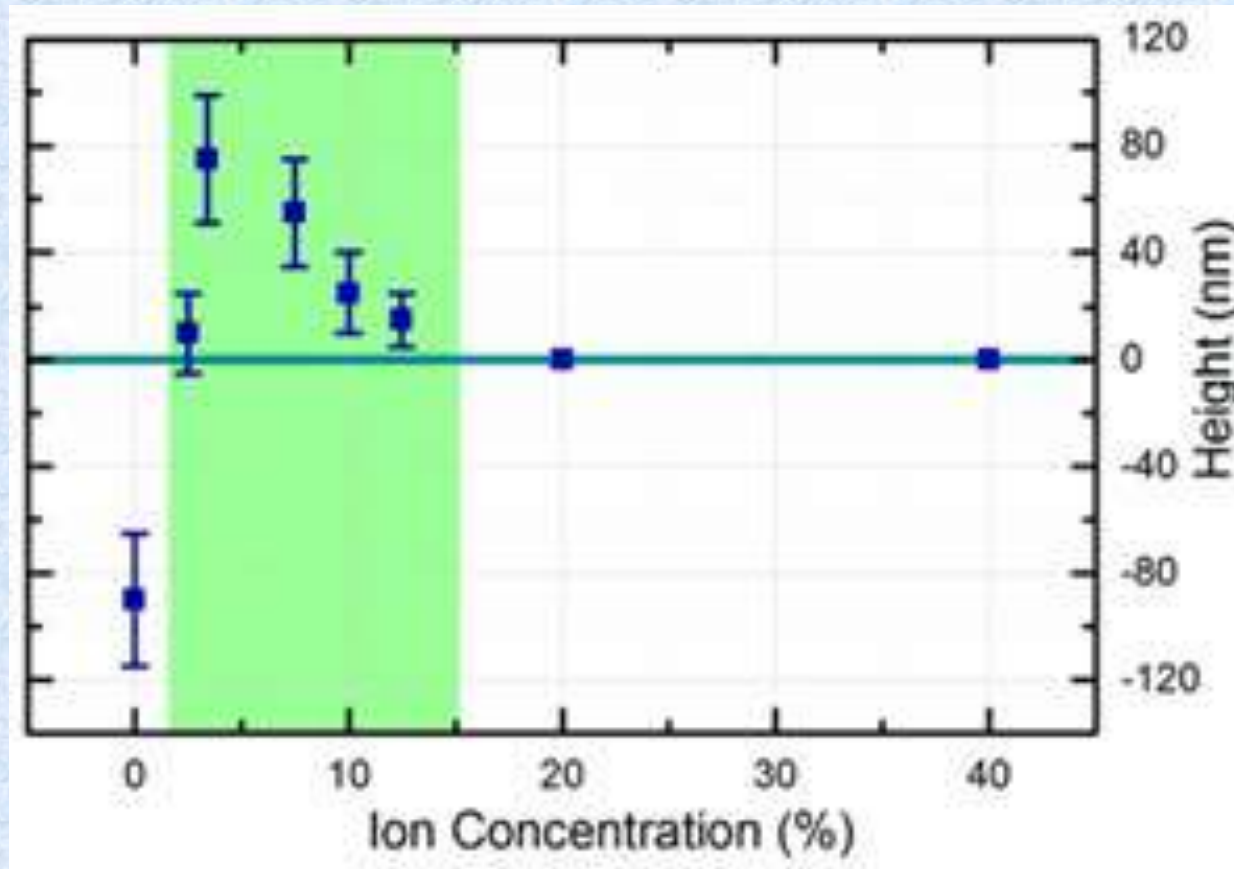
Эффект «самозалечивания»

10% ион

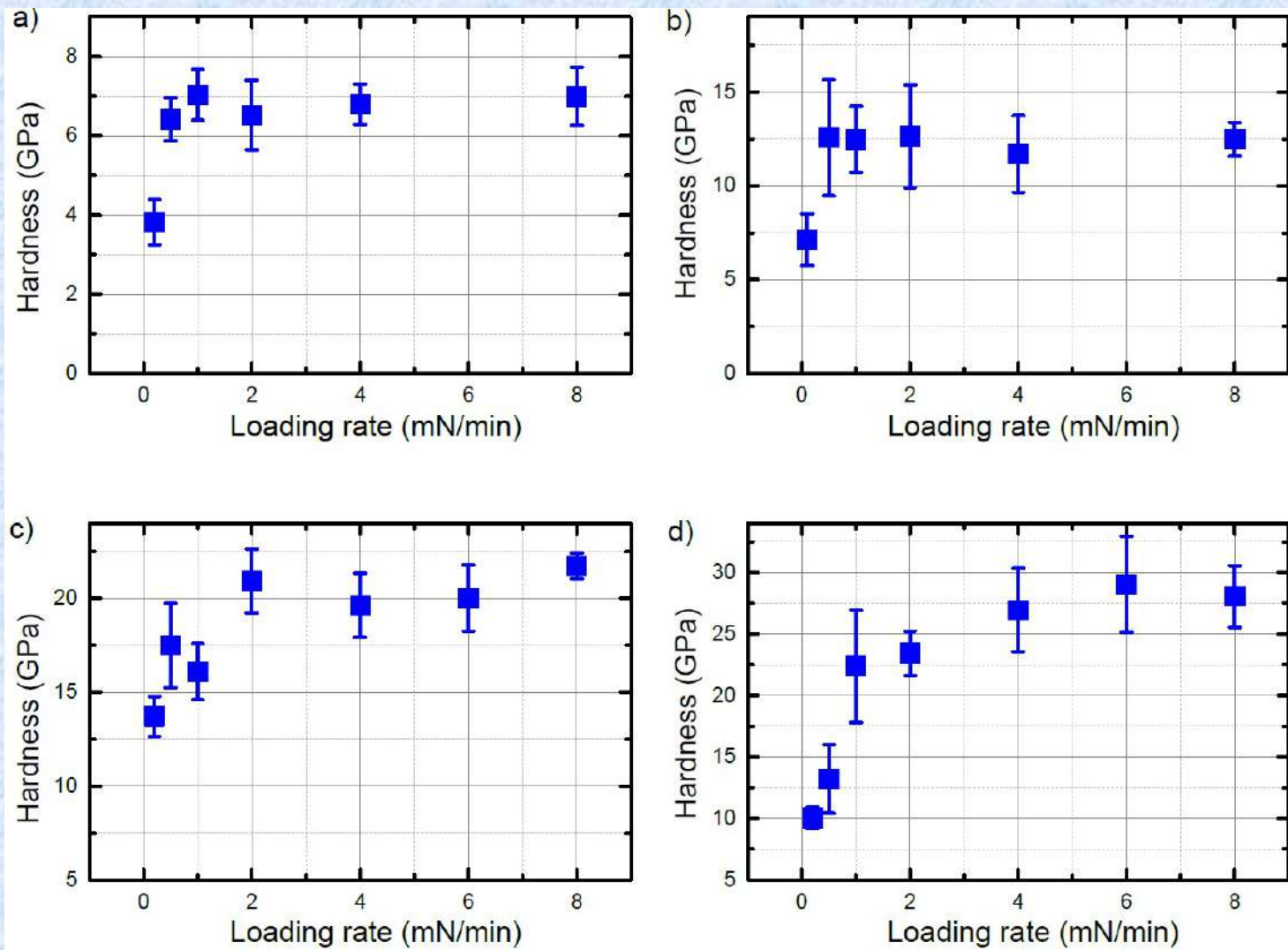
Типичное значение твердости фуллерита 350 МПа.
Твердость увеличилась примерно в 8 раз, с 350 до 25000 МПа.



«Самозалечивание»



Динамическая твердость



: a) 2.5%; b) 7.5%; c) 12.5% and d) 40%.

Облучение ионами C60 с энергией кэВного диапазона молекулярного слоя фуллерена

- Молекулярное распыление
- Атомарное распыление и испарение атомов углерода при разрушении молекул
- Частичное разрушение молекул и образование нового композита
- Разрушение молекул и образование углеродной пленки не содержащей молекул
- Полимеризация молекул

Облучение ускоренными ионами C_{60} при росте фуллереновых пленок из молекулярного пучка.

Полимеризация

1. По механизму 2+2 циклоприсоединения
2. Благодаря частичному разрушению молекулярной структуры фуллерена C_{60}
3. Из-за появления ковалентных связей $C_{60}-C-C_{60}$ за счет интеркалирования активных атомов углерода, «химическое воздействие»

Молекулярно-динамическое моделирование

Число вновь созданных внешних связей, возникающих в результате «химического воздействия» удара одного иона C_{60} , составляет 75 и 95 для энергий 2,5 и 5 кэВ соответственно.

Это составляет 49% и 25% от общего количества созданных перекрестных связей.

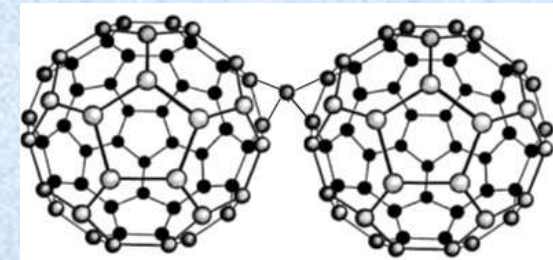
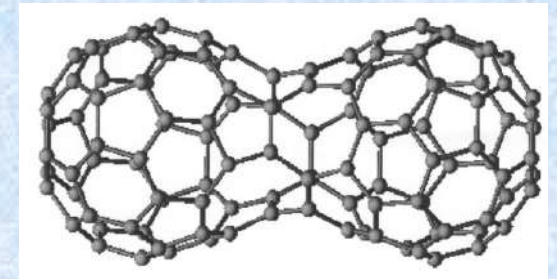
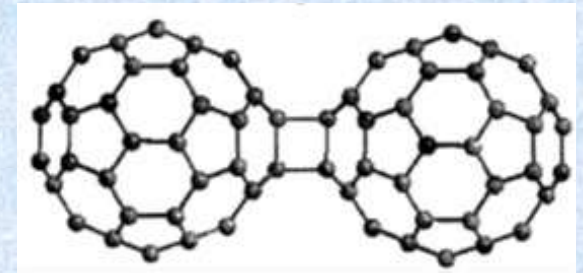


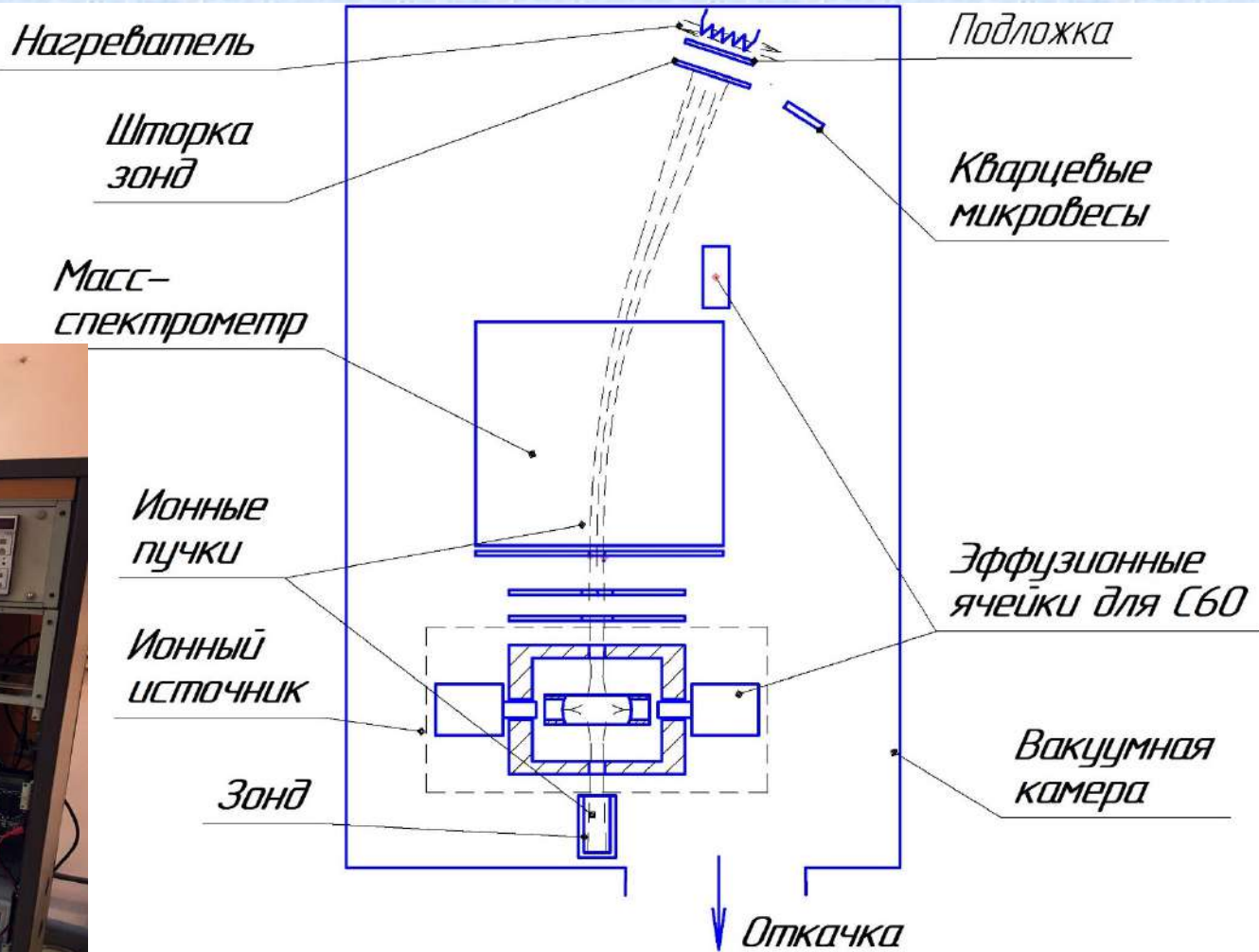
Схема эксперимента

$P_b = 2 \cdot 10^{-8}$ Торр

$I_{C_{60}^+} = 0.1-15$ мкА

$E_{C_{60}} = 5$ и 7 кэВ

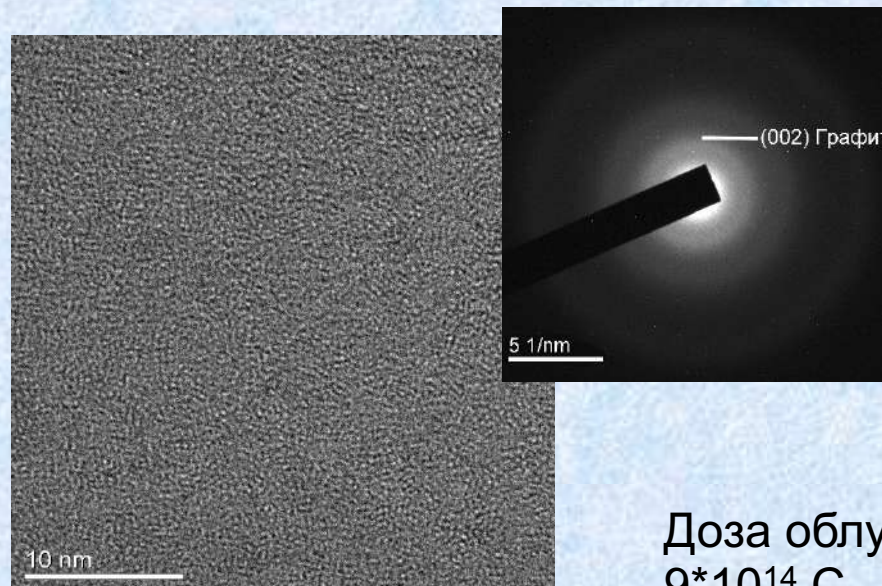
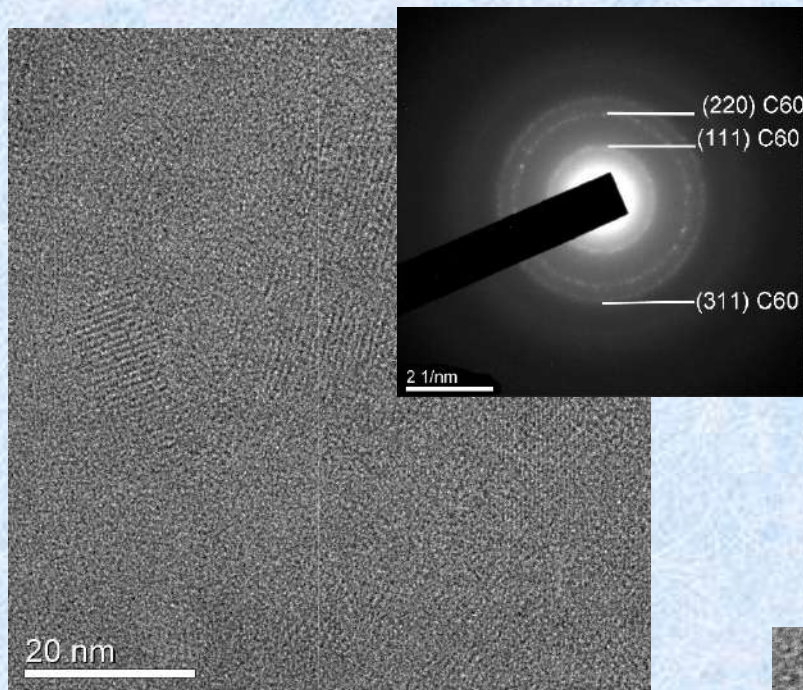
$T_s = 100$ и 200°C



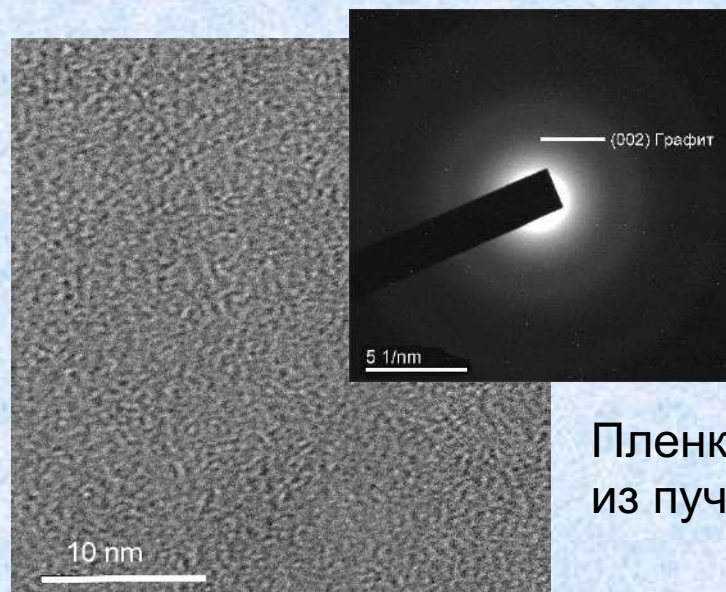
$T_s > 250^\circ\text{C}$ коэффициент конденсации
фуллерена $\ll 1$

Структура

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)



Доза облучения
 $9 \cdot 10^{14} \text{ C}_{60}^+/\text{cm}^2$.
Доза соотв.
DLC 4нм



Пленка полученная
из пучка ионов C_{60}

Пленка молекулярного
фуллерепа C_{60} до облучения

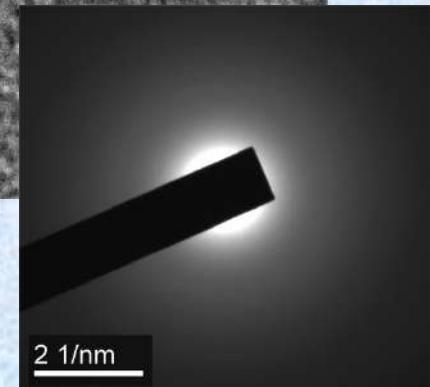
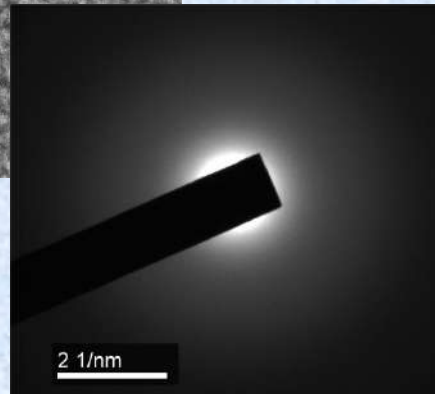
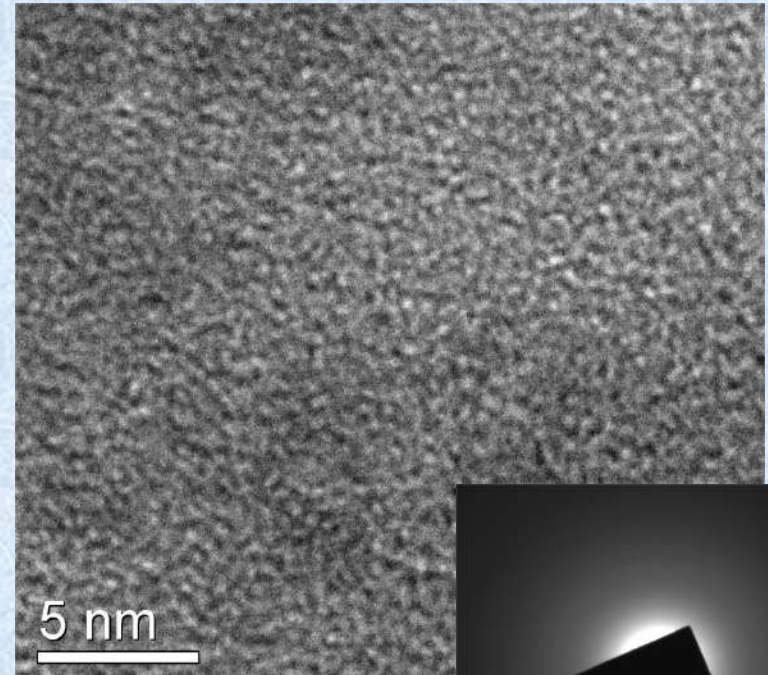
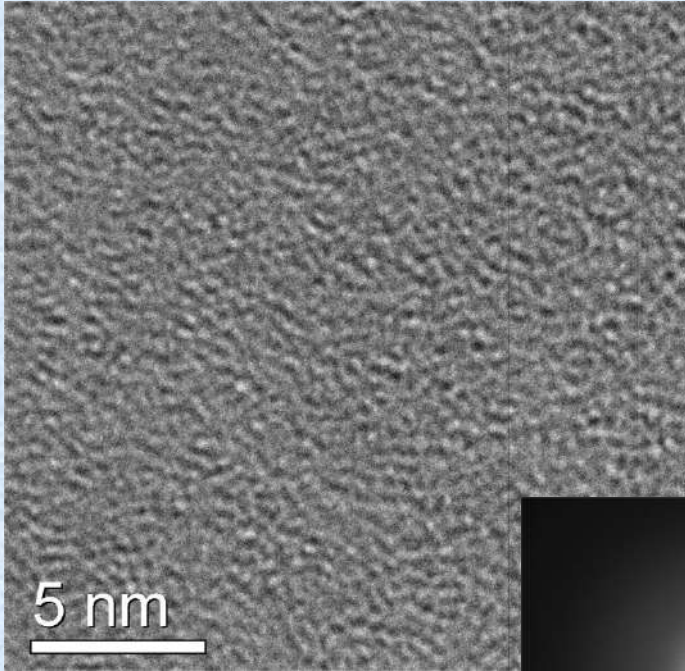
10 нм

ПЭМ

$C_{60}^+ : C_{60} = 1 : 8$ (~11% C_{60}^+)

$C_{60}^+ : C_{60} = 1 : 15$ (~6% C_{60}^+)

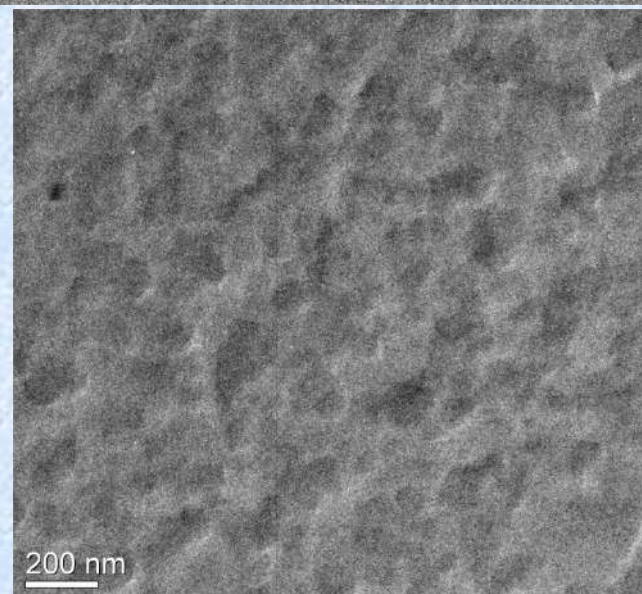
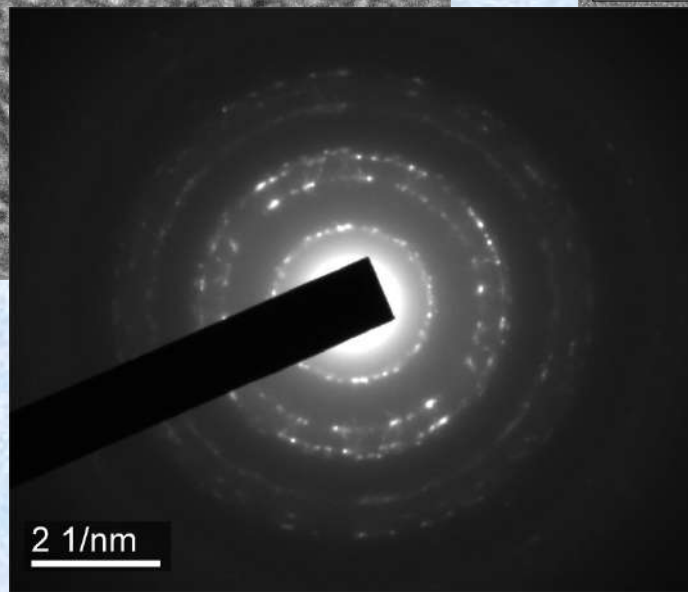
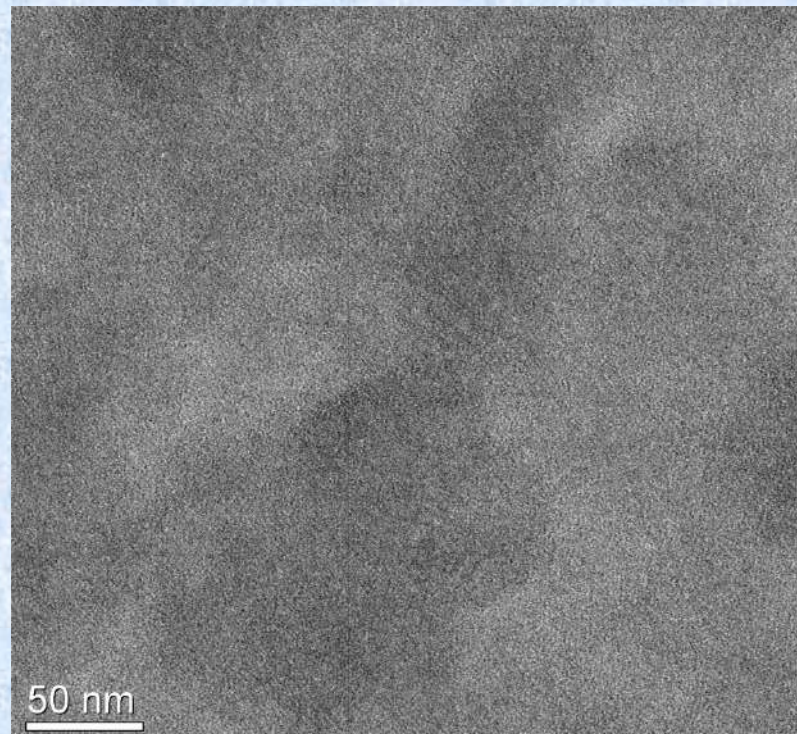
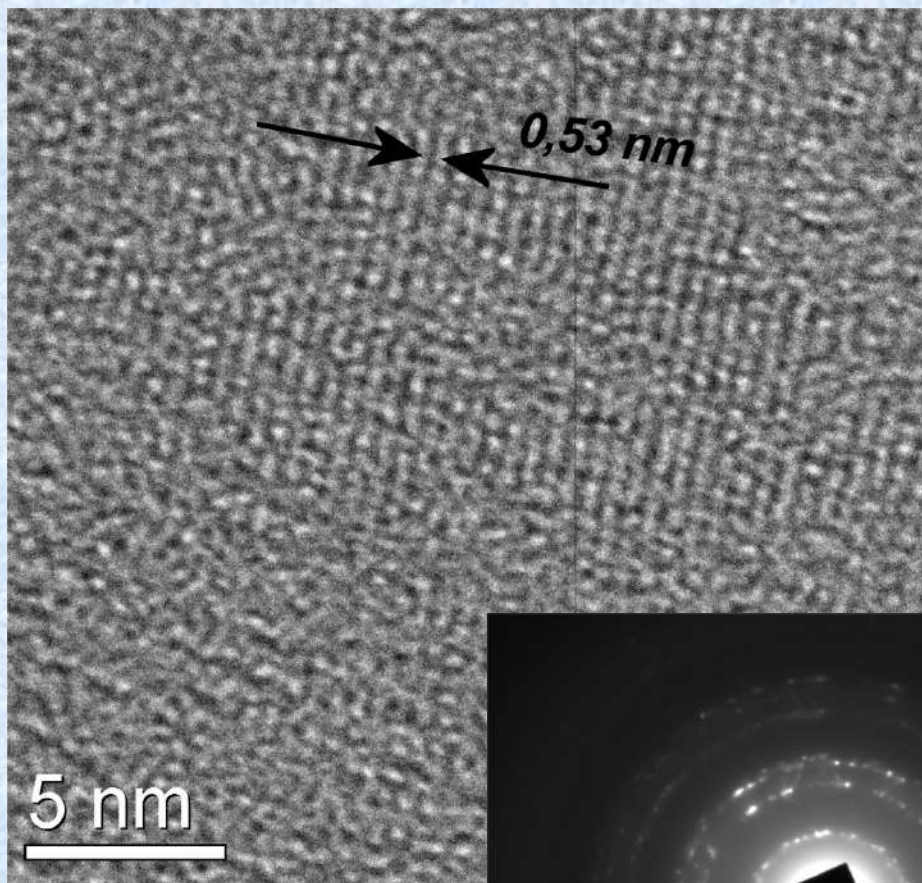
Нано
кристаллы
 C_{60}



↑
Аморфная структура

$C_{60}^+ : C_{60} = 1 : 21$ (~4,5 % C_{60}^+)

ПЭМ

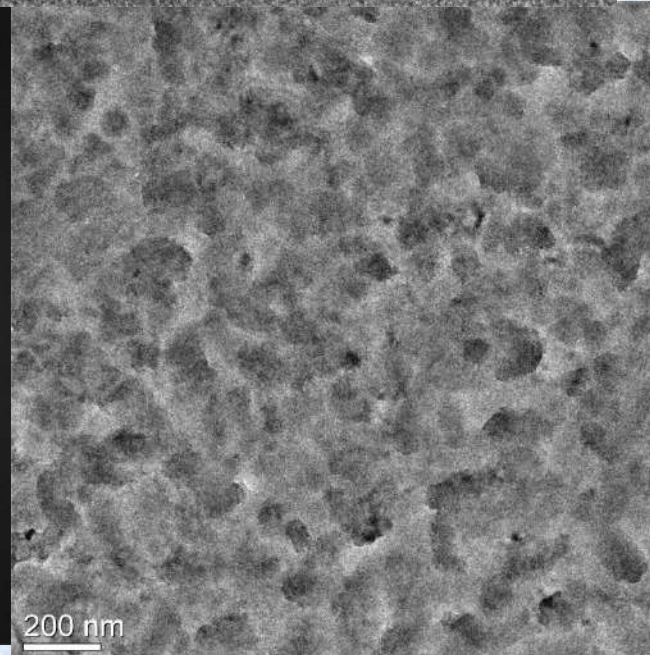
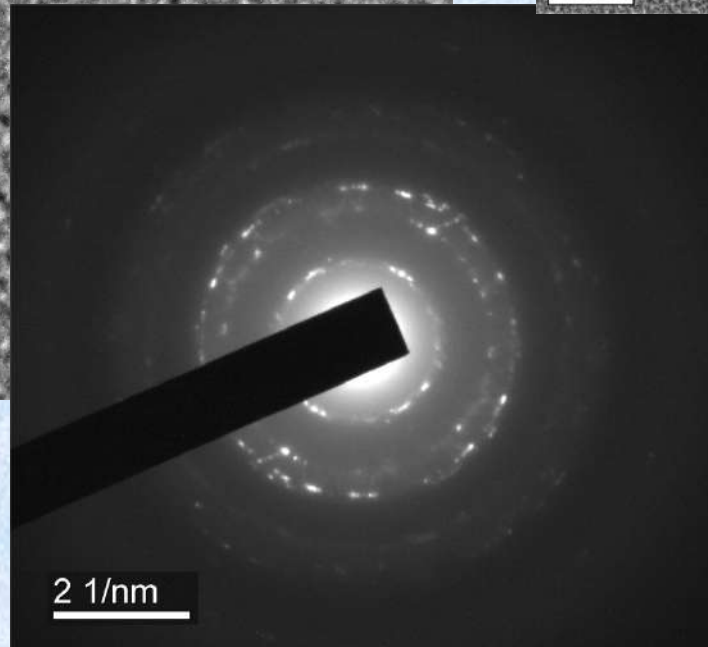
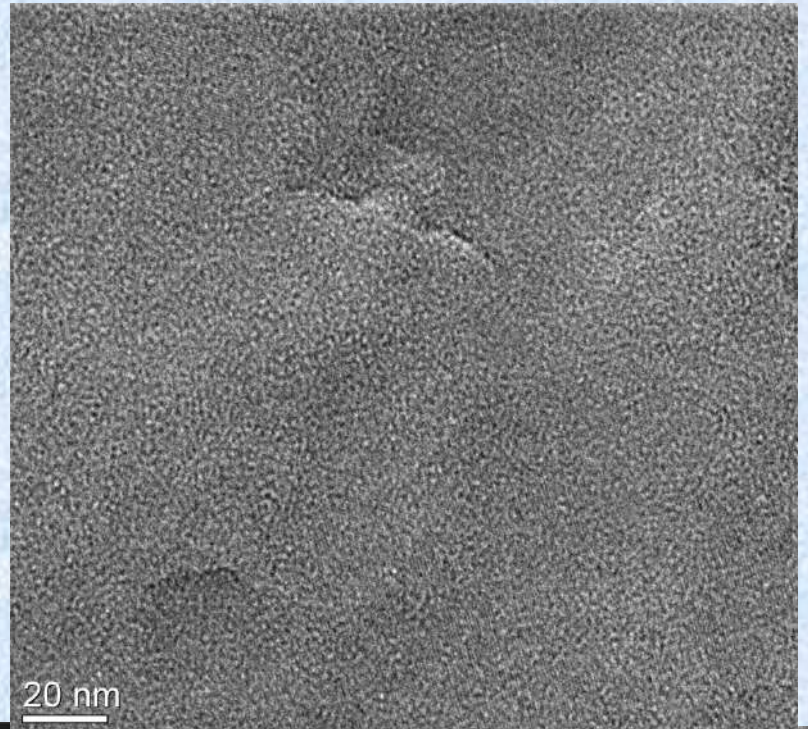
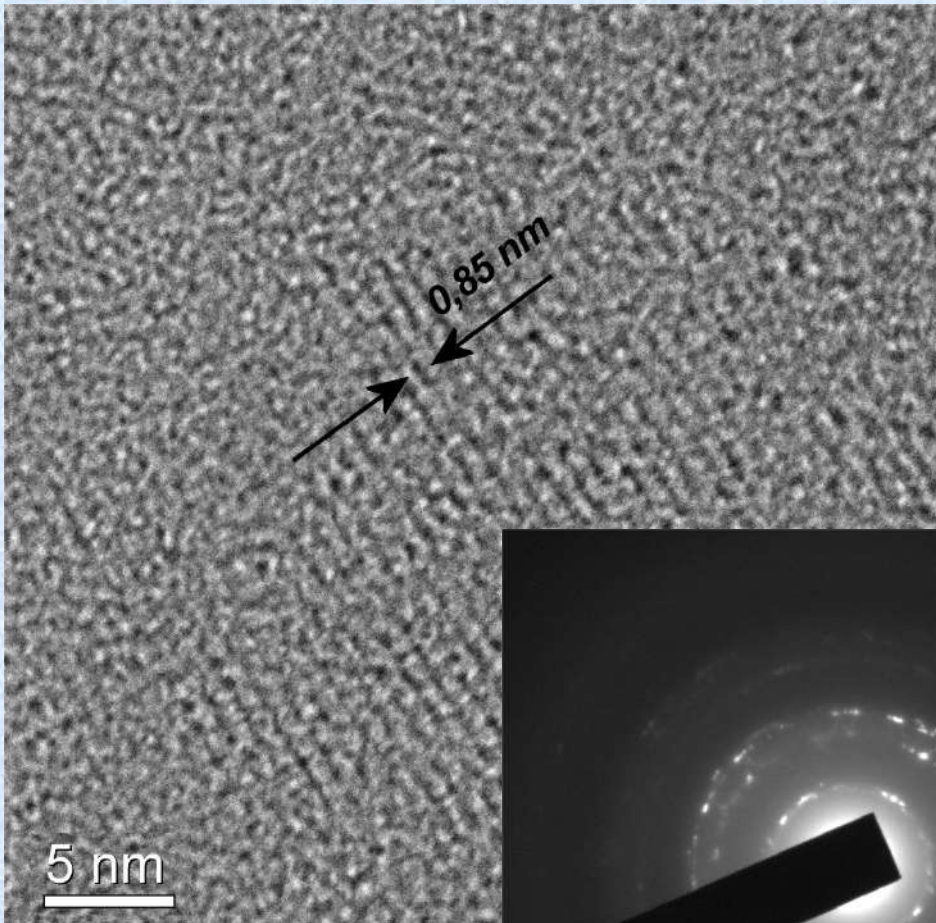


Эксперимент:
 $d_{(111)} = 0,84$ нм, ;
 $d_{(220)} = 0,53$ нм
 $d_{(311)} = 0,32$

Табличные значения $d_{(111)} = 0,819$ нм; $d_{(220)} = 0,501$ нм; $d_{(311)} = 0,427$ нм

TEM

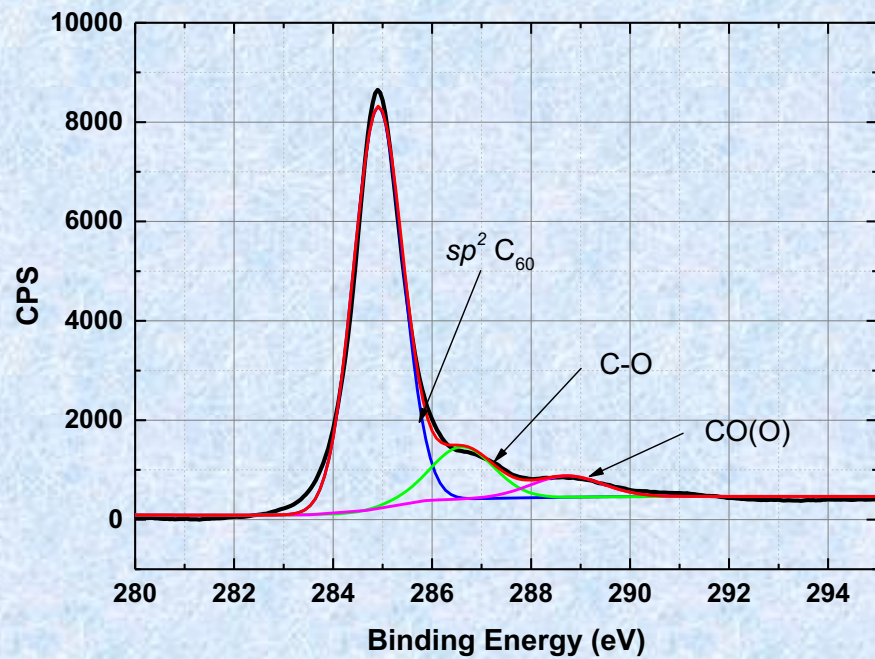
$C_{60}^+ : C_{60} = 1 : 46$ (~2% C_{60}^+)



Фуллерит с ГЦК решеткой. Содержит небольшие включения со структурой ГПУ.

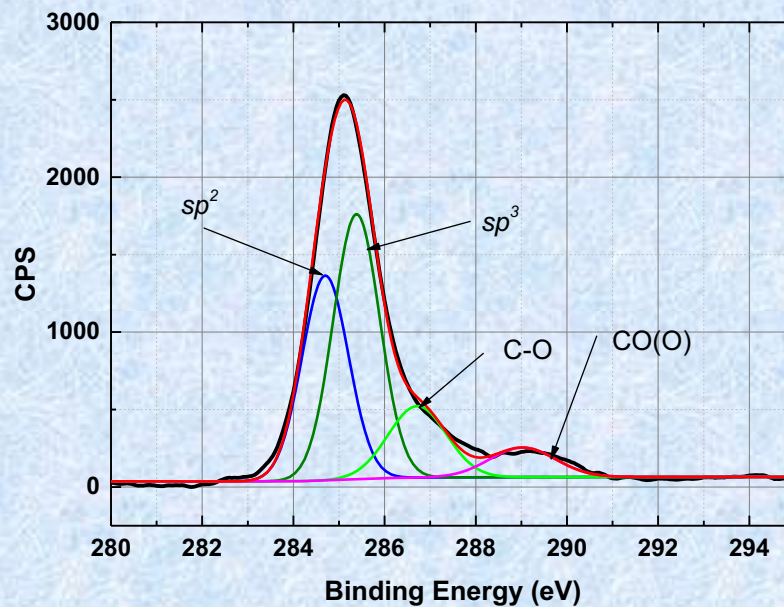
Межплоскостное расстояние увеличено.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

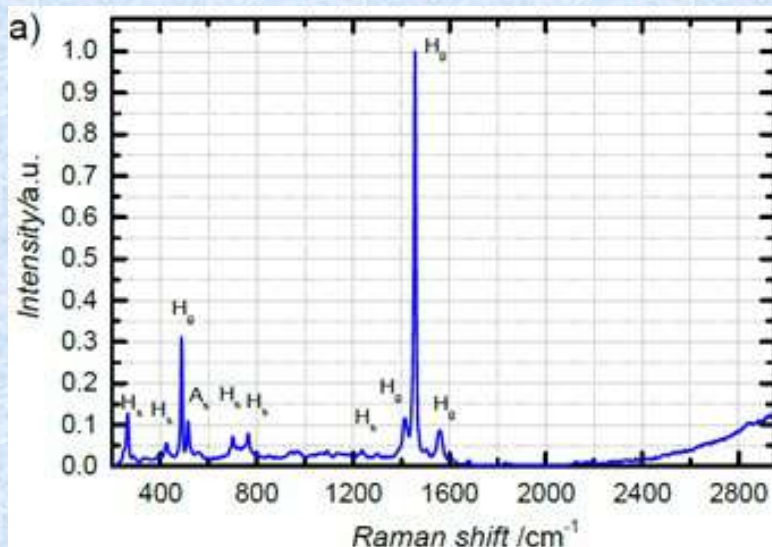


Молекулярный фуллерен C_{60} до облучения

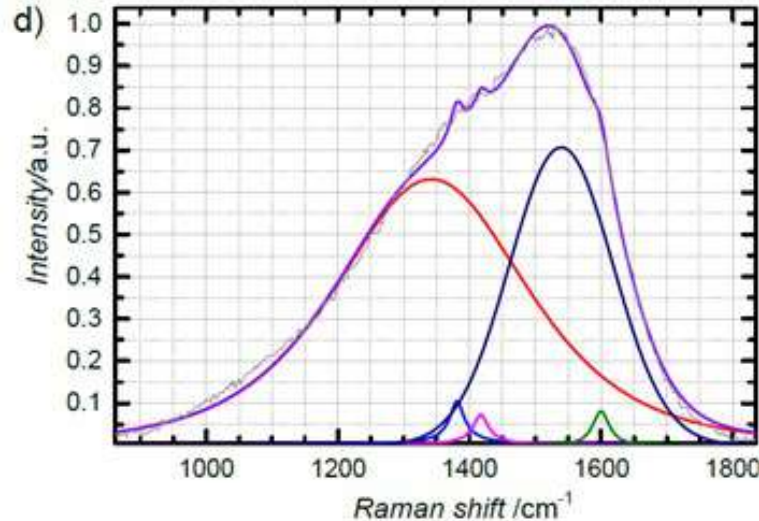
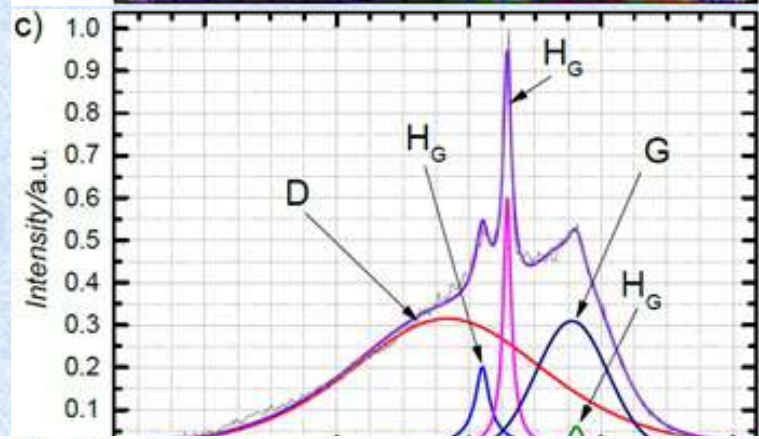
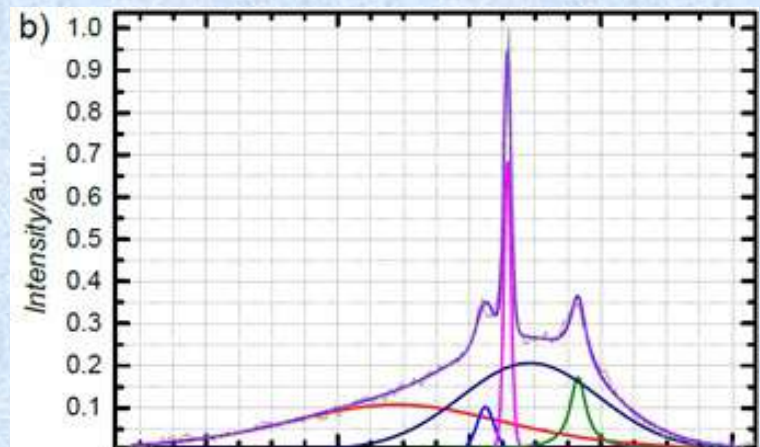
Доза облучения
 $9 \cdot 10^{14} C_{60}^+ / \text{cm}^2$.
Доза соотв.
DLC 4 нм



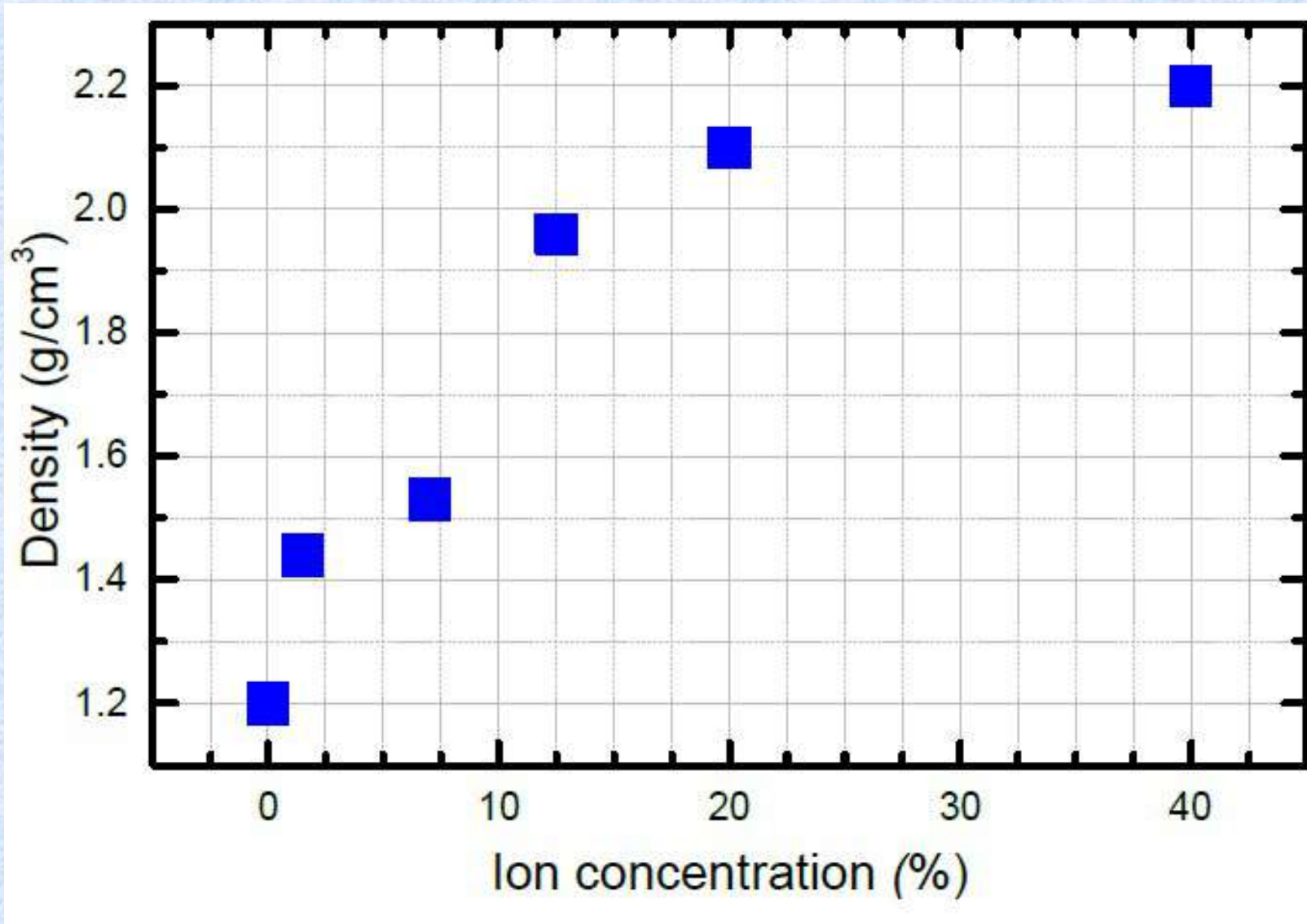
Комбинационное рассеяние



a) 0%; b) 1.5%; c) 3.5% and d) 40%.
Позиция H_G сдвигается влево с
увеличением степени полимеризации



Плотность



Заключение

- ❑ При облучении 10 нм пленки молекулярного C60 ионами фуллерена с энергией 7кэВ происходит разрушение молекул с образованием покрытия с содержанием sp^3 свыше 50%
- ❑ При больших толщинах молекулярного слоя (20 нм) остаются неразрушенные молекулы фуллерена и на поверхности фуллерена растет алмазоподобная пленка
- ❑ Обнаружено, что пленки осажденные в условиях ионного облучения с кристаллической структурой имеют увеличенные межплоскостные расстояния. Это позволяет предположить, что полимеризация молекул происходит посредством присоединения свободного атома углерода между молекулами