

# $C_{60}$ fullereno modificado por haces de iones de baja energía para prevenir el efecto multipactor

I. MONTERO\*, E. ROMÁN\*, J. M<sup>a</sup>. RIPALDA\*\*, L. GALÁN\*\*

\*Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC. Cantoblanco. 28049-Madrid.

\*\*Departamento de Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049-Madrid.

Se ha estudiado la interacción de los iones  $H_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$  y  $Ar^+$  de baja energía con películas delgadas de fullereno  $C_{60}$ . Después del bombardeo iónico, la densidad de estados cerca del nivel de Fermi aumenta de forma apreciable, según se observa en los espectros de fotoemisión obtenidos usando radiación sincrotrón. El bombardeo iónico con una energía de tan sólo 50 eV y una fluencia de  $4 \times 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> es suficiente para modificar la simétrica estructura de caja del fullereno y obtener carbono amorfo grafitico. El nitrógeno y el oxígeno se implantan al bombardear con una energía de 50 eV, mientras que la implantación es despreciable en el caso del hidrógeno y argón. Las películas de fullereno poseen un coeficiente máximo de emisión secundaria inferior a 1.3 incluso después de su exposición al aire, el cual disminuye después del bombardeo con iones de  $N_2^+$  y  $Ar^+$ .

*Palabras clave:* Fullereno, espectroscopía de fotoemisión, emisión secundaria, multipactor.

## $C_{60}$ fullereno modified by low-energy ion beams to prevent the multipactor effect

$C_{60}$  fullerene modified by low-energy ion beams of  $H_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$  y  $Ar^+$  has been studied. After ion bombardment, the photoemission spectra obtained using synchrotron radiation show an increase of the density of states just below the Fermi level. Ion bombardment of  $C_{60}$  with 50 eV energy and  $4 \times 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> fluence is sufficient to modify the cage structure of the fullerene and to obtain graphitic amorphous carbon. Upon bombarding with an energy of 50 eV, implantation of the nitrogen and the oxygen ions was observed, while implantation of the hydrogen and argon ions was small. The maximum secondary emission yield of  $C_{60}$  thin films is lower than 1.3 even after air exposure. A significant improvement on the secondary emission properties can be obtained after bombardment by low-energy  $Ar^+$  and  $N_2^+$  ion beams.

*Key words:* Fullereno, photoemission spectroscopy, secondary electron emission, multipactor.

## 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se ha estudiado el efecto del bombardeo con iones de baja energía sobre películas delgadas de  $C_{60}$ , para su aplicación como recubrimientos de baja emisión secundaria para prevenir el efecto multipactor en componentes de radiofrecuencia (RF) de alta potencia en satélites espaciales (1,2). El efecto multipactor es una descarga resonante de radiofrecuencia sostenida por la emisión de electrones secundarios (SEE) en los electrodos, las antenas de telecomunicación o las superficies de una cavidad resonante. Se trata de un fenómeno de avalancha de electrones en vacío, que aparece para una determinada potencia y frecuencia de funcionamiento del dispositivo dependiendo de la geometría del sistema (3). Una cualidad esencial de los recubrimientos antimultipactor es poseer un coeficiente de emisión secundaria bajo.

En la actualidad, el recubrimiento utilizado mayoritariamente por la industria espacial para evitar el efecto multipactor es una aleación conocida como "Alodine" que está formada principalmente por  $Cr_2O_3$  y en proporción inferior por otros elementos como N, Al, K, S, Cl, P, Fe y Zn. Se trata de un recubrimiento anticorrosivo cuya principal ventaja es precisamente su inercia química, gracias a la cual sus características de emisión secundaria se mantienen estables incluso después de largos periodos de exposición al aire.

La necesidad de incrementar la máxima potencia de trabajo en las aplicaciones tecnológicas, hace necesario conseguir recubrimientos que superen las alcanzadas por el "Alodine".

Por ello, en este trabajo se han estudiado películas delgadas de fullereno modificadas con haces de iones de baja energía con el objetivo de mejorar las características de emisión secundaria y los resultados en los tests multipactor.

Se ha estudiado la evolución de los espectros de la banda de valencia del  $C_{60}$  ante los diferentes tratamientos, mediante la espectroscopía de fotoemisión de electrones (PS) utilizando radiación sincrotrón y se han relacionado con las características de emisión secundaria de electrones.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

$C_{60}$  en forma de polvo fue sublimado en un crisol de cuarzo calentado con un filamento de W a 1000 K. La condensación se produce a 300 K sobre p-Si (100). Los experimentos de bombardeo iónico se han realizado in situ en una cámara de preparación a ultra-alto vacío ( $10^{-10}$  Torr), utilizándose un cañón de iones de plasma DC con cátodo frío del tipo Penning. El rango de energía de los iones fue 50 - 3000 eV. La fluencia total se ha variado en el rango  $4 \times 10^{14}$  -  $6 \times 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>. Las medidas de espectroscopía de fotoemisión se han realizado en la línea TGM-2 del sincrotrón BESSY de Berlín utilizando el espectrómetro VG ADES 300 y el rango de energía de fotones 30 - 200 eV. La resolución estimada en este rango de energía es 0.3 eV.

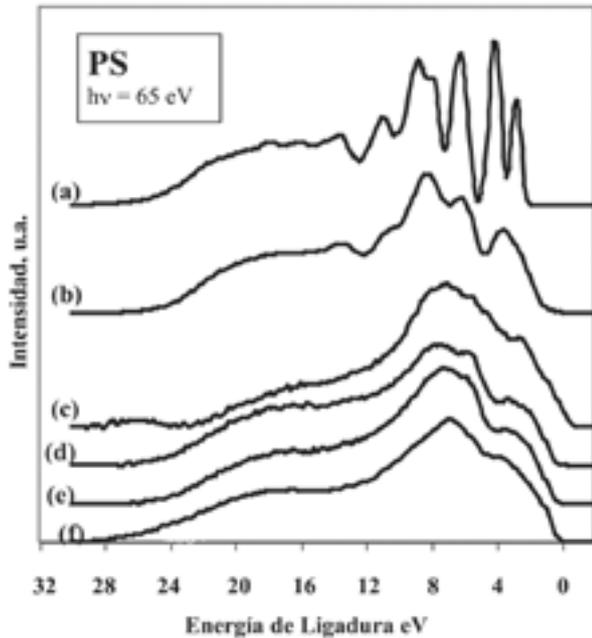


Fig. 1.- Espectros de fotoemisión de la banda de valencia del  $C_{60}$  antes y después del bombardeo con los iones  $H_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $Ar^+$  y  $N_2^+$ : (a)  $C_{60}$ , (b)  $C_{60}-H_2^+$ , (c)  $C_{60}-O_2^+$ , (d)  $C_{60}-Ar^+$ , (e)  $C_{60}-(N_2^++H_2^+)$ , (f)  $C_{60}-N_2^+$ .

El coeficiente total de emisión de electrones secundarios,  $\sigma$ , se midió variando la energía de un haz incidente de electrones primarios desde 0 a 2000 eV, con la muestra polarizada a un potencial negativo, suficiente para repeler los electrones secundarios (-28 V). El coeficiente total de emisión secundaria  $\sigma$  se obtuvo directamente teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$I_p = I_s + I_b + I_-$$

$$\sigma = (I_b + I_s) / I_p = (I_p - I_-) / I_p = 1 - I_- / I_p$$

donde  $I_p$  = corriente de electrones primarios,  $I_b$  = corriente de electrones retrodispersados,  $I_s$  = corriente de "verdaderos" secundarios,  $I_-$  = corriente total de la muestra a tierra con la muestra polarizada negativamente respecto a la cámara de análisis, a -28 V.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSION

En primer lugar se ha estudiado la interacción de los iones de  $H_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $Ar^+$  y  $N_2^+$ , de baja energía con películas delgadas de fullereno  $C_{60}$ . La Figura 1 muestra los espectros de fotoemisión de la banda de valencia del  $C_{60}$  antes y después del bombardeo iónico obtenidos con una energía del fotón de 65 eV. Todos los espectros se han normalizado de forma que su área sea la unidad. El espectro a corresponde a la película delgada de  $C_{60}$ , los espectros b, c y d corresponden a dicha película después del bombardeo con los iones de  $H_2^+$ ,  $O_2^+$  y  $Ar^+$  con una energía de 50 eV y una fluencia de  $4 \times 10^{14}$  ión/cm<sup>2</sup>. Por último, los espectros e y f muestran las modificaciones del fullereno después del bombardeo con iones  $H_2^+$  +  $N_2^+$  (10% de  $H_2^+$ , 90% de  $N_2^+$ ) y  $N_2^+$ , respectivamente. Los dos picos del espectro del  $C_{60}$  (espectro a) próximos al nivel de Fermi poseen carácter  $\pi$ . Las señales que aparecen en el intervalo de energía de ligadura 2.5 - 8 eV (respecto al límite superior de la banda de valencia, en ~2eV) son principalmente  $\sigma_p$  y las contribuciones más profundas, > 8 eV, son de carácter  $\sigma_s$ . Como el  $C_{60}$  es

un aislante, para comparar con los espectros (c - f) hay que trasladar su espectro ~ 2 eV hacia el nivel de Fermi.

Los estudios de fotoemisión muestran que la densidad de estados cerca del nivel de Fermi aumenta de forma apreciable después del bombardeo iónico y también un suavizado de la estructura fina del fullereno. El espectro de fotoemisión del  $C_{60}$  después de su exposición a iones  $H_2^+$  de baja energía, 50 eV (espectro b) muestra un suavizado de la banda de valencia pero manteniendo la misma anchura, ~ 23 eV. No obstante, se produce un ensanchamiento del espectro de los niveles profundos C 1s (4). La presencia de enlaces  $C_{60}-H$  reduce la intensidad de las señales asociadas a los electrones  $\pi$ , asociado a la transferencia de carga del hidrógeno al carbono. Sin embargo, la reacción  $C_{60}-O_2^+$  produce un ensanchamiento de la BV del  $C_{60}$  (espectro c). Se observa un aumento de la emisión en la región próxima a 10 eV y una emisión cerca del estado  $O1\pi_g$ . El cambio más acusado es la aparición de un pico muy intenso cerca de 7 eV asociado a la hibridación de carácter  $\sigma_{sp}$ . Con el bombardeo con iones  $Ar^+$  se obtiene esencialmente la formación de carbono amorfo grafitico a partir de la fragmentación del  $C_{60}$ . En el caso del bombardeo con los iones  $N_2^+$  se observa un mayor suavizado del espectro que en el caso de la mezcla  $N_2^+ + H_2^+$ . Se ha propuesto la formación de nitruro de carbono amorfo a partir de la fragmentación de las moléculas de fullereno (5,6). Los resultados de fotoemisión muestran unos cambios muy débiles en la región  $\sigma$  de la banda de valencia después del bombardeo con los iones  $N_2^+$ ,

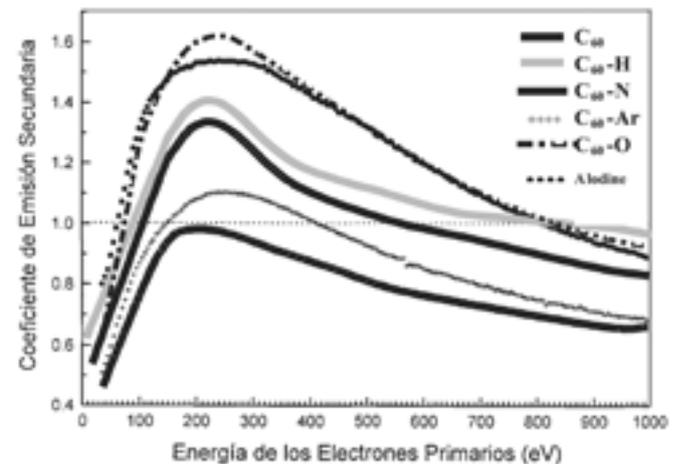


Fig. 2.- Curvas de la emisión secundaria de electrones en función de la energía de los electrones primarios del  $C_{60}$  antes y después del bombardeo iónico. La curva del Alodine se ha incluido de referencia: (—)  $C_{60}$ , (—)  $C_{60}-H_2^+$ , (ggg)  $C_{60}-N_2^+$ , (+++)  $C_{60}-Ar^+$ , (-i)  $C_{60}-O_2^+$ , (hh) Alodine.

$Ar^+$ , y  $H_2^+$ , sin embargo con los iones  $O_2^+$  la señal  $\sigma_s$  decrece, mientras que la correspondiente a  $\sigma_{sp}$  se hace más intensa.

El coeficiente de producción total de electrones secundarios,  $\sigma$ , se define como la relación entre el número de electrones emitidos y el número de electrones incidentes. El coeficiente de emisión de electrones secundarios total,  $\sigma$ , incluye, por tanto, todos los electrones secundarios emitidos por el sólido sin discriminarlos según sus energías. Este coeficiente total puede considerarse como la suma de otros dos coeficientes,  $\sigma = \delta + \eta$ . El primero,  $\delta$ , se define como el coeficiente de emisión de electrones secundarios "verdaderos" mientras el segundo,  $\eta$ , se define como el coeficiente de electrones primarios rechazados.

Tanto desde un punto teórico como experimental es de gran importancia la curva que describe la relación entre  $\sigma$  y la energía de los primarios,  $\sigma(E)$ . En la Fig. 2 se muestran las curvas  $\sigma(E)$  del  $C_{60}$  antes y después del bombardeo iónico. La curva del Alodine se ha incluido de referencia. El coeficiente de emisión secundaria máximo de las películas delgadas de  $C_{60}$  es

1.30, incluso después de su exposición al aire, siendo inferior al del Alodine, 1,55. Según se observa el coeficiente de emisión secundaria disminuye después del bombardeo con iones de  $\text{Ar}^+$  y  $\text{N}_2^+$  llegando incluso a ser inferior a la unidad, y por ello son muy adecuadas para aplicaciones antimultipactor. Es bien conocido que los materiales conductores poseen una emisión secundaria inferior a la de los aislantes. La incorporación del nitrógeno mejora la conductividad eléctrica del fullereno debido a la aportación del par solitario de electrones que no intervienen en el enlace.

### 3. CONCLUSIONES

El bombardeo iónico con una energía de tan sólo 50 eV y una fluencia de  $4 \times 10^{14}$  ion/cm<sup>2</sup> es suficiente para modificar la estructura en forma de caja del fullereno. Se ha detectado la formación de enlaces químicos para los iones hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, en el caso de los de argón se obtiene carbono amorfo grafitico. El nitrógeno y el oxígeno se implantan incluso al bombardear con una energía de 50 eV, mientras que la implantación es despreciable en el caso del hidrógeno y argón. Las películas de fullereno poseen un coeficiente de emisión secundaria inferior al de Alodine y disminuye después del bombardeo iónico con los iones de nitrógeno y argón.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de Carlos Enrique Montesano Benito de EADS-CASA Espacio S.L.U., y la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología de España, proyecto coordinado n: ESP2002-04509-C04-04 y ESP2002-04509-C04-02, y de la Comunidad Europea proyecto TMR n: ERBFMGECT950022.

### BIBLIOGRAFÍA

1. R. Kishkek and Y.Y. Lau, "Interaction of multipactor discharge and rf circuit", *Physical Review Letters* 75 (195) 1218-1221.
2. Noel Rozario, Harry F. Lenzing, Kevin F. Readon, Michael S. Zarro and Christopher G. Baran, "Investigation of Telstar 4 Spacecraft Ku-band and C-band antenna components for Multipactor breakdown", *IEEE Transation Microwave Theory and Techniques*, 42 (1994) 558-561.
3. F. Höhn, W. Jacob, R. Beckmann and R. Wilhelm, "The transition of a multipactor to a low-pressure gas discharge", *Phys. Plasmas* 4 (4) (1997) 940-944.
4. J. M. Ripalda, N. Diaz, I. Montero, F. Rueda and L. Galán, "Effects of air exposure on amorphous carbon nitride surfaces", *Journal of Applied Physics*, 2 (2002) 644-646.
5. I. Montero, L. Galán, J. M. Ripalda and C. Sánchez, "The interacción of nitrogen with solid  $\text{C}_{60}$ : a photoemission spectroscopy study using synchrotron radiation", *Chemical Physics Letters* 286 (1998) 485-489.
6. J.M.Ripalda, N.Díaz, E.Román, L.Galán, I. Montero, A. Goldoni, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, and G. Paulucci, "Chemical shift resolved photoionization cross sections of amorphous carbon nitride", *Physical Review Letters* 85, (2000) 2132-2135.

Recibido: 01.02.03

Aceptado: 10.02.05

Este trabajo fué presentado en la VII Reunión Nacional de Materiales

TEXTOS UNIVERSITARIOS

JOSÉ MARÍA FERNÁNDEZ NAVARRO

# EL VIDRIO



Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio