

УДК 538.9

Павленко О.Л.¹, к. ф.-м.н., асист.

Кристалічна структура плівок фулеритів C₆₀ при високих дозах електронного опромінення

Досліджено поведінку плівок фулеритів C₆₀ при різних дозах високоенергетичного електронного опромінення (E_e = 1,8 MeV). Встановлено, що з'являються радіаційні пошкодження оболонок молекул із зміщенням атомів вуглецю в положення інтеркаляції. Радіаційно-стимульоване легування атомами вуглецю при зростанні дози опромінення від 1 до 20 МГр приводить до появи структурного максимуму (200), початкового збільшення параметра ґратки з подальшим його зменшенням. Це вказує, що зміщені атоми вуглецю сприяють створенню за рахунок переносу зарядів кулонівської міжмолекулярної взаємодії, роль якої змінюється при збільшенні дози опромінення.

Ключові слова: фулерен C₆₀, рентгенівська дифракція, кристалічна структура

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т Глушкова 4д, e-mail: pavlenkoelena@mail.univ.kiev.ua

O.L. Pavlenko¹, PhD, assistant

Crystal structure of C₆₀ fullerites under high doses of electron irradiation

Behavior of C₆₀ fullerite films under highenergetic electron irradiation (E_e = 1,8 MeV) in wide region of irradiation doses was studied. Radiation damages of the molecular core with shift of the carbon atoms into intercalation positions was determined. Irradiation-induced doping with carbon atoms at rise of the irradiation dose from 1 to 20 MGy leads to appearance of new structural reflection (200) and to increase of the lattice parameter with further decrease of it. That points on the following: knocked out carbon atoms cause addition interaction between the molecules due to charge transfer. The interaction changes at increase of the irradiation dose.

Key Words: fullerene C₆₀, X-ray's diffraction, crystal structure

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: pavlenkoelena@mail.univ.kiev.ua

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Фулерени C₆₀ у конденсованому стані при кімнатній температурі формують типові молекулярні кристали, у яких молекули зв'язані між собою слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Неодноразово доповідалося, що низькоенергетичне (в області 30-300 кеВ) іонне опромінення (В, Хе, Ві, N⁺⁺) плівок фулеритів C₆₀ приводить до часткової або повної деструкції молекул [1, 2]. Проте, у випадку опромінення іонами D₂⁺ з енергією 5 кеВ при дозі 0,5·10¹⁵ іон/см² у спектрі КРС спостерігалася додаткова смуга при 1459 см⁻¹, яка характерна для полімеризованого стану. При опроміненні твердих плівок фулеритів C₆₀ іонами Хе з

енергією E=320 кеВ відбувається руйнування молекул C₆₀ і зростання провідності плівки на декілька порядків у порівнянні з вихідним станом внаслідок присутності між молекулами вибитих атомів вуглецю С.

При низькоенергетичному електронному бомбардуванні за рахунок збудження електронної підсистеми спостерігається полімеризація фулеренів C₆₀, при якій їх під'єднання один до одного відбувається як наслідок протікання реакції [2+2] циклопід'єднання. Опромінення фулеритів пучком електронів з більш високою енергією 10²-10³ еВ протягом кількох годин приводить до коалесценції молекул C₆₀. При цьому виникає більш складний характер хімічної взаємодії між

молекулами з формуванням горіхоподібної структури [3]. Полімеризовані фулеритові плівки перспективні для застосування у наноелектроніці, зокрема, як ефективні захисні покриття. Досліджень поведінки плівок C_{60} при бомбардуванні електронами з високими енергіями не проводилося, тому метою роботи було встановлення можливості полімеризації структури та її механізмів у плівках фулеритів C_{60} шляхом саме високоенергетичного електронного опромінення.

Методика експерименту

Фулеренові плівки товщиною 2000 нм вирощувалися на підкладках шляхом вакуумної сублімації порошоків C_{60} із вольфрамової еффузійної комірки. Підкладками вибиралися кристали кремнію – (100).

Вивчення дифракції від плівок фулеренів проводилося на монохроматизованому випромінюванні при застосуванні плоских кристалів LiF (200). Джерелами рентгенівського проміння вибиралися трубки з кобальтовим анодами в режимі набору імпульсів. Зразки опромінювались електронами з енергією 1,8 МеВ на лінійному прискорювачі ИЛУ–6. Доза опромінення змінювалася в широкому діапазоні від 1 до 25 МГр.

Результати експерименту

Для утворення радіаційних пошкоджень плівок фулеритів, які представляють собою вакансії на каркасі молекул C_{60} і втілені в міжвузлові положення кристалічної ґратки зміщені атоми вуглецю, можна застосовувати бомбардування прискореними електронами. Значні ядерні втрати такого іонізуючого випромінювання для великої кількості речовин, в тому числі фулеритів, для яких порогова енергія зміщення атомів вуглецю дорівнює $E_d=15$ еВ, виникають при енергії бомбардуючих електронів $E_e > 1$ МеВ. Очевидно, що у випадку

енергії $E_e=1,8$ МеВ у фулеритах відбувається ефективна генерація радіаційних пошкоджень по всій товщині розглянутих плівок C_{60} . Оскільки при кімнатній температурі осаджена плівка знаходиться в ГЦК фазі, то міжвузлові атоми вуглецю, в першу чергу втілюються в октаедричні та тетрагональні пори. Як показують теоретичні розрахунки [4], атомам вуглецю вигідно утворювати симетричні, несиметричні та полімерні комплекси з сусідніми молекулами C_{60} , що повинно сприяти виникненню в фулеритах полімеризованих структур, подібно до появи в них фазових перетворень за рахунок легування плівок твердих C_{60} атомами металів.

Дійсно, як видно з рис. 1, у випадку опромінення плівок фулеритів C_{60} електронами з енергією $E_e=1,8$ МеВ в результаті підвищення флюенсу спостерігаються зміни рентгенодифракційної картини, що вказує на перебудову структури плівок у порівнянні з кривою 1, яка відповідає вихідному стану плівки і характеризується присутністю трьох дифракційних відбиттів (111), (220), (311) при кутах 12.5, 20.5 та 24.1 градусів відповідно.

Основним фактором зміни картини дифракції рентгенівських променів є виникнення навіть при малій дозі поглинання $D=1$ МГр структурного піка (200) та його другого порядку (400), нехарактерних для фулериту C_{60} внаслідок швидкого обертання молекул у високотемпературній фазі [5, 6]. Ці інтерференційні максимуми відсутні для вихідного стану плівки. Їх інтенсивність немонотонно зростає при збільшенні дози і досягає максимального значення при 25 МГр. Поява цих максимумів обумовлена зупинкою обертального руху молекул C_{60} , що є наслідком виникнення комплексів з атомами вуглецю, які сприяють димеризації і полімеризації фулеренів, тобто виникнення хімічної взаємодії між молекулами. Параметр ґратки кристалічної структури у вихідному стані становить 1,421 нм. При зростанні дози поглинання до 6 МГр він незначно збільшується до величини 1,425 нм, а при дозі 25 МГр зменшується до 1,422 нм [7-11].

Незважаючи на малі зміни параметра ґратки, які можуть бути наслідком компенсації її

розширення за рахунок втілених атомів вуглецю та стиснення при утворенні комплексів, асиметрія дифракційних піків свідчить про спотворення комірки ГЦК фази. Воно з'являється як результат появи міжмолекулярної взаємодії, яка приводить до формування димерних, лінійних, і, ймовірно, більш складних

полімеризованих структур. Варто звернути увагу на те, що при збереженні загального вигляду картини рентгенівської дифракції має місце значне зростання відносної інтенсивності інтерференційної лінії (200).

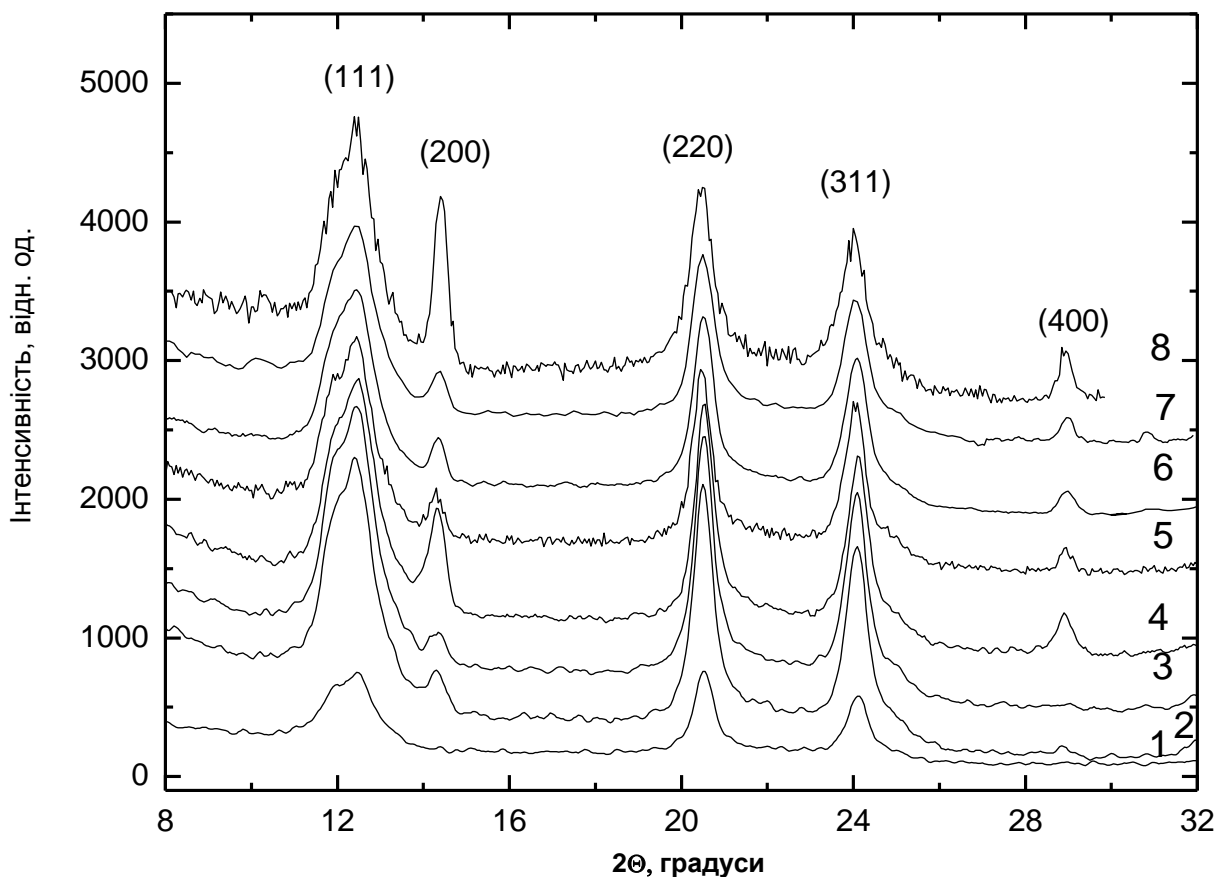


Рис. 1. Картина рентгенівської дифракції плівки фулериту C₆₀ у вихідному стані (1) та після опромінення електронами з дозами поглинання: 1 (2), 3 (3), 6 (4), 10 (5), 13 (6), 20 (7), 25 МГр (8). ($d=2$ мкм, Si(100), $E_e=1,8$ MeV $\lambda_{CoK_\alpha} = 0,17902$ нм).

Падіння долі кристалічної фази може бути результатом аморфізації структури внаслідок руйнування фулеренів, яке стає помітним при великих флюенсах опромінення. Оскільки інтенсивність максимуму (200) значна, то це свідчить про співіснування при вказаній дозі

процесів полімеризації і аморфізації. Водночас, ефективність аморфізації стає переважаючою і можна припустити, що при більших дозах вона буде подавляючим проявом перетворення фулеренів в аморфну вуглецеву фазу (а-С).

Висновки

У випадку опромінення плівок фулеритів C_{60} високоенергетичними електронами ($E_e=1,8$ МеВ), які переважно зазнають ядерних втрат, в області доз поглинання від 1 до 25 МГр у дифракційній картині рентгенівських променів з'являються інтерференційні піки (200), (400), що не властиві ГЦК фазі фулеритів, а також асиметрія максимумів високотемпературної структури. Така трансформація дифракційної картини вказує на виникнення орторомбічної і тетрагональної полімеризованих фаз. При значній дозі поглинання 25 МГр інтенсивність піків ГЦК фази сильно зменшується при зростанні інтенсивності максимумів (200), (400), що пов'язано з аморфізацією структури, обумовленої руйнуванням молекули C_{60} , яка співіснує з полімеризованими фазами.

Список використаних джерел

1. *Makarova T.L.* Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *FTP* – 2001. – V. 35. – P. 257–293. (in Russian).
2. *Kunert T.* Excitation and fragmentation mechanisms in ion –fullerene collisions / *T. Kunert, R. Schmidt* // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V.86. – P. 5258-5261.
3. *Mizuno T., Majima T., Nakai H. [et. all]* Electronic stopping and velocity effect on multiple ionization and fragmentation of C_{60} in swift heavy ion impacts // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* – 2007. – V. 256. – P. 101-104.
4. *Onoe J., Takeuchi K.* How Many [2+2] Four-Membered Rings Are Formed on a C_{60} Molecule when Photopolymerization Is Saturated? // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 79. – P. 2987-2989.
5. *Onoe J., Hara T., Takeuchi K.* Kinetic study of an electron-beam irradiated C_{60} film using in-situ infrared spectroscopy *Synth. Metals.* / - 2001. – V. 121. – P. 1141-1142.
6. *Dmytrenko O.P., Belyi N.M., Dmytruk I.N. [et. all]* Structure and photoluminescence of single-emulsion C_{60} and Cu- C_{60} films // *Fullerens, nanotubes, carbon nanostruct.* – 2004. – Vol. 12, No 1. – P. 317–323.
7. *Dmytrenko O.P., Kulish N., PPrylutsky Yu.I.,* /Raman spectra and structure of thin Cu- C_{60} films // *Thin Sol. Films* – 2004. – Vol. 459. – P. 254–257.
8. *Ookawa R., Takahiro K., Kawatsura K. [et. all]* Structure of amorphized C_{60} films studied by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* – 2003. – V. 206. – P. 175-178.
9. *Kastner J., Kuzmany H., Palmetshofer.* Damage and Polymerization by ion bombardment of C_{60} // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65(5). – P. 543-545.
10. *Tsukamoto Sh., Nakayama T.* First-principles electronic structure calculations for peanut-shaped C_{120} molecules // *Sci. and Tech. of Adv. Mat.* – 2004. – V. 5. – P. 617-620.
11. *Nakaya M., Nakayama T., Aono M.* Fabrication and electron-beam-induced polymerization of C_{60} nanoribbon // *Thin. Sol. Films.* – 2004. – V. 464-465. – P. 327-330.

Надійшла до редколегії 30.12.13.