

Исследование степени, скорости и механизмов электронно-стимулированной модификации фуллерита C_{60}

© В.В. Шнитов, В.М. Микушкин, В.В. Брызгалов, Ю.С. Гордеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Для характеристики степени электронно-стимулированной модификации фуллерита предложено использовать параметр, являющийся отношением интенсивностей двух наиболее чувствительных к электронному воздействию особенностей спектров характеристических потерь энергии электронов. Нормировка этого параметра позволила получить универсальную шкалу степени модификации, которую можно однозначно связать с плотностью π -электронов. Показано, что дозовая зависимость параметра описывается одной экспонентой, на основании чего сделан вывод о доминировании одного механизма как в фазе полимеризации, так и в фазе аморфизации фуллерита, а именно механизма образования межмолекулярных химических связей, стимулированного возбуждением валентных электронов. Через производную введенного параметра определена скорость электронно-стимулированной модификации, или дозовая восприимчивость материала. Получена зависимость этой скорости от энергии ударяющего электрона. Показано, что структурные изменения в основном осуществляются не первичным электроном, а роем многочисленных вторичных, а также замедленных электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТП России ("Фуллерены и атомные кластеры", грант № 98090), Президиума РАН ("Низкоразмерные квантовые структуры") и в части исследования механизмов фрагментации фуллеренов — Нидерландской организацией научных исследований (NWO).

Фото- и электронно-стимулированная полимеризация фуллеритов в последние годы является объектом интенсивных исследований [1–5]. Получающиеся под действием ультрафиолетового и электронного облучения полимерные фазы в отличие от исходного фуллерита оказались слаборастворимыми в органических растворителях. Несмотря на незавершенность исследований полимеризации, это свойство уже позволяет использовать фуллерит в качестве резиста в фото- и электронной литографии [5–8]. При этом доза облучения подбирается опытным путем для конкретного набора таких параметров процесса, как энергия квантов или электронов, углы их падения, плотность потока. Технологический выбор осуществляется из бесконечного множества таких наборов. Для оптимизации литографических процессов и синтеза более чувствительных фуллеридных резистов необходимы универсальные критерии количественной оценки степени и скорости полимеризации. Количественная характеристика степени и скорости модификации фуллеритов и фуллеридов нужна и для выяснения механизмов этих процессов. К их числу помимо упомянутой полимеризации следует отнести недавно обнаруженный процесс электронно-стимулированной аморфизации фуллерита [9], который может развиваться вслед за полимеризацией благодаря образованию дополнительных межмолекулярных связей или параллельно с полимеризацией в результате фрагментации фуллеренов. В настоящей работе предложена методика количественного определения степени и скорости электронно-стимулированной модификации фуллерита, основанная на измерении спектров характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ). Ее привлекательность обусловлена возможностью реализации на технологическом электронном зонде, что делает технологию управля-

мой. Методика использована для анализа механизмов электронно-стимулированной модификации фуллерита.

Предлагаемый подход основан на исследовании многочисленных спектров ХПЭЭ, измеренных для выращенных *in situ* пленок фуллерита C_{60} в процессе их облучения электронами разных энергий ($E_0 = 150–1500$ eV) с увеличивающимися дозами (Q). На рис. 1 приведен пример такого спектра. За ноль шкалы потерь энергии неупругорассеянных электронов ΔE выбран центр

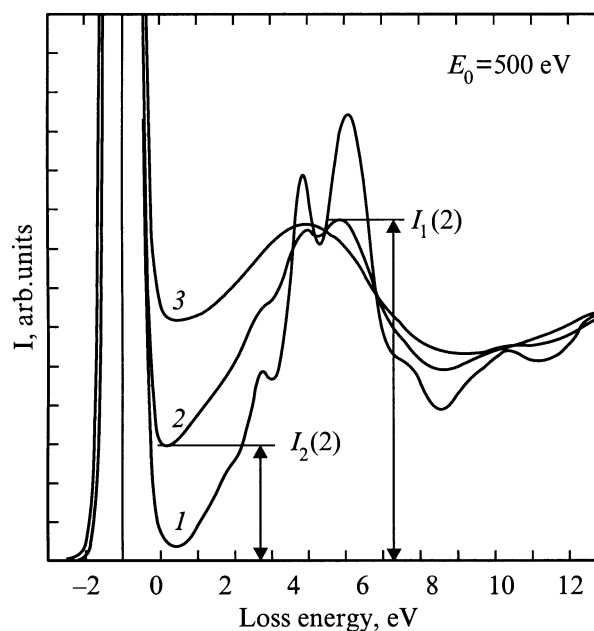


Рис. 1. Спектры характеристических потерь энергии электронов фуллерита C_{60} . 1–3 измерены при возрастающих дозах электронного облучения.

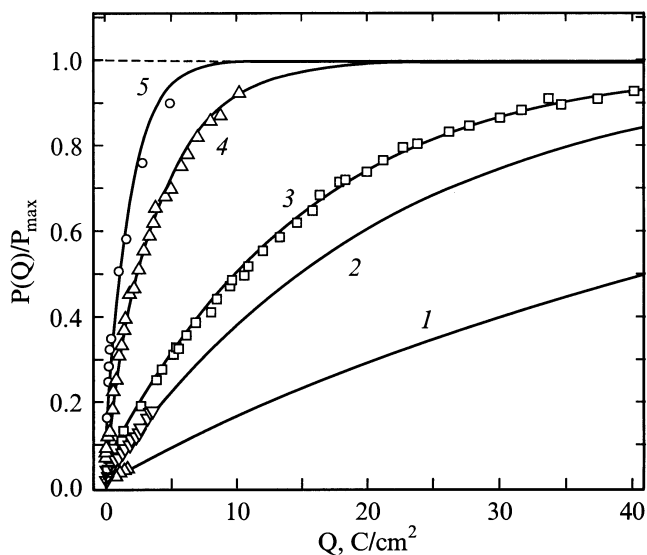


Рис. 2. Зависимость нормированного параметра модификации фуллерита от дозы облучающих электронов. Энергии ударяющих электронов E_0 , eV: 1 — 150, 2 — 250, 3 — 500, 4 — 1000, 5 — 1500.

пика упругорассеянных электронов ($\Delta E = 0$ eV). Пик при энергии $\Delta E \sim 6.2$ eV соответствует возбуждению коллективных колебаний π -электронов фуллерита, или π -плазмона. Ранее было установлено, что интенсивность данного пика (I_1) уменьшается при увеличении дозы электронного облучения из-за участия этих электронов в образовании межмолекулярных химических связей [9–11]. Наоборот, интенсивность (I_2) низкоэнергетического участка спектра ($\Delta E \sim 1$ – 2 eV) возрастает при электронном облучении вследствие увеличения плотности занятых и свободных состояний в окрестности уровня Ферми, которое сопровождается увеличением проводимости материала. Поэтому частное от деления ($P = I_2/I_1$) интенсивностей указанных участков спектра, изменяющихся в противоположных направлениях, оказывается параметром, весьма чувствительным к облучению. Именно этот параметр и предлагается использовать для характеристики степени трансформации фуллерита, в результате которой плотность π -электронов падает, а плотность состояний в окрестности уровня Ферми растет.

На рис. 2 приведены зависимости нормированного параметра от дозы электронного облучения $P(Q)/P_{\max}$, определенные для ряда энергий облучающих электронов E_0 . Нормировка выполнена на максимальное значение параметра P , достигаемое при облучении с бесконечно большой дозой. Она позволяет свести данные экспериментов, выполненных при различных технологических условиях (энергия, угол падения), к одной шкале состояния структуры материала. Эта шкала может быть взаимнооднозначно связана с концентрацией π -электронов или степенью sp^2/sp^3 -гибридизации валентных электронов [9]. Каждая кривая рис. 2 имеет

вид монотонно возрастающей функции, выходящей на насыщение. Кривые в области малых доз облучения характеризуют процесс полимеризации, а область больших доз соответствует стадии превращения фуллерита в аморфный углерод. Важным результатом представляется то, что каждая зависимость описывается одной экспонентой: $P(Q) \sim P_{\max}(1 - \exp(-\alpha Q))$. Имея функцию, характеризующую состояние модифицированного материала, легко определить и скорость его модификации, или дозовую восприимчивость к облучению по производной от этой функции: $P'(Q) \sim \alpha P_{\max}^* \exp(-\alpha Q)$. Это монотонно убывающая функция, свидетельствующая о большой скорости структурных изменений в начальной стадии полимеризации, о замедлении этого процесса и о медленных изменениях материала в стадии, близкой к фазе аморфного углерода.

Полученные зависимости $P(Q)$ и $P'(Q)$ позволяют сделать определенный вывод о роли гипотетического механизма фрагментации фуллеренов, связанного с образованием внутренней вакансии и ее оже-распадом. В результате оже-распада в молекуле на близком друг от друга расстоянии (1.44–7.3 Å) оказываются положительно заряженные атомы углерода. Энергия их кулоновского взаимодействия может быть сопоставима с энергией отрыва C_2 -фрагмента. В любом случае кулоновское расталкивание должно усиливать эффективность других возможных механизмов фрагментации, связанных, например, с возбуждением электронной системы или локальным разогревом молекулы. Однако отсутствие в указанных зависимостях особенности вблизи и за порогом образования 1s-вакансии углерода ($E_i = 287$ eV) свидетельствует о незначительной роли механизма кулоновского взрыва фуллерена в фуллереновом конденсате. Возможность описания каждой из зависимостей $P(Q)$ и $P'(Q)$ одной экспонентой, отсутствия изломов, пиков и других особенностей свидетельствуют о доминировании одного механизма модификации фуллерита во всех ее фазах. Этот механизм, подобно уменьшению заряда на обкладках конденсатора при его разрядке, характеризуется экспоненциальным уменьшением плотности π -электронов (уменьшение интенсивности пика π -плазмона), которые расходуются на образование химических связей между молекулами или их фрагментами, до полной деструкции фуллерита [9]. Необходимо отметить, что полученный результат противоречит выводу, сделанному по результатам исследования электронно-стимулированной полимеризации фуллерита, о завершении структурных изменений при образовании шести пар химических связей (по числу ближайших соседей) на одну молекулу [8].

Приведенные на рис. 2 данные содержат важную для понимания механизма модификации информацию о влиянии энергии ударяющего электрона (E_0) на скорость трансформации фуллерита. В явном виде зависимость характерной скорости модификации (показатель экспоненты α), которая совпадает со скоростью полимеризации на самой начальной стадии ($P'(Q \rightarrow 0)$), приведена на рис. 3. Это монотонно возрастающая степенная функция

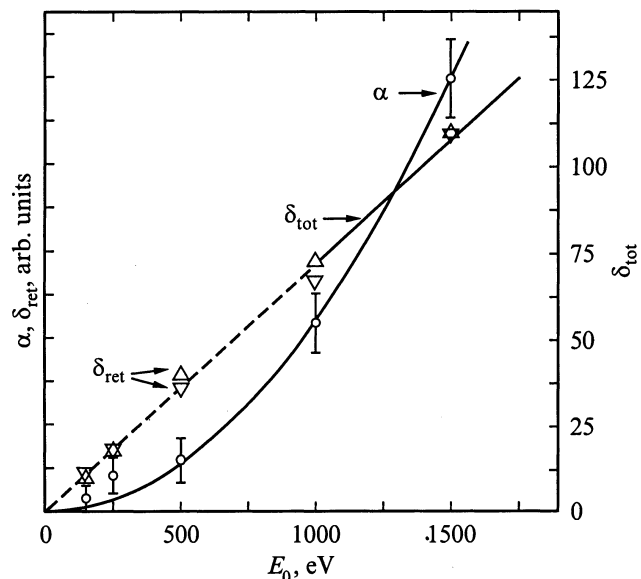


Рис. 3. Зависимость характерной скорости электронно-стимулированной модификации фуллерита C_{60} от энергии падающих электронов.

$\alpha(E_0)$, значение которой увеличивается в исследованном диапазоне энергий ударяющих электронов более чем на порядок. Полученный результат, на первый взгляд, кажется неожиданным. Дело в том, что низкие плотности используемых электронных пучков исключают термоиндуцированные механизмы полимеризации. Очевидно, что образование межмолекулярных химических связей происходит вслед за возбуждением валентных электронов, характерная величина которого составляет электронвольты. Поэтому максимума скорости полимеризации следует ожидать в области максимума сечения электронного возбуждения (3–5 порогов), т. е. в области десятков электронвольт. Таким образом, во всем исследованном диапазоне энергий скорость полимеризации должна бы быть не возрастающей, а убывающей функцией. Противоречие между экспериментальной и ожидаемой зависимостями устраняется, если предположить, что возбуждение валентных электронов осуществляется не столько первичными электронами, сколько роем истинно вторичных электронов, а также электронов, замедленных при многократном рассеянии. И действительно, приведенная на рис. 3 из работы [12] расчетная энергетическая зависимость числа вторичных электронов (δ_{tot}), рожденных одним первичным электроном в близком к углероду по атомному номеру бериллии, качественно совпадает с экспериментальной зависимостью $\alpha(E_0)$. Возрастающую энергетическую зависимость демонстрирует и плотность потока замедленных электронов (δ_{ret}), вылетающих из образца. Последняя определялась как отношение площади участка спектра, прилегающего к пику упругорассеянных электронов ($0.9E_0 < E_e < E_0$), к площади этого пика. Для обеих групп электронов сечения упругого

рассеяния назад близки, поэтому нормировка на пик упругорассеянных электронов позволяет исключить из рассмотрения зависимость этого сечения от энергии E_0 . Возрастание плотности потока замедленных электронов при увеличении энергии E_0 происходит из-за увеличения возможного числа неупругих взаимодействий с электронной системой материала, каждое из которых сопровождается изменением импульса и направления движения замедляемого электрона. Из рис. 3 видно, что расширение диапазона, в пределах которого интегрируются замедленные электроны ($0.7E_0 < E_e < E_0$), не приводит к существенному изменению указанной зависимости, несмотря на уже заметное расхождение сечений упругого рассеяния на краях диапазона. Таким образом, выполненный анализ подтверждает предположение о том, что модификация фуллерита осуществляется не первичными электронами, а роем вторичных электронов.

Список литературы

- [1] A. Ito, T. Morikawa, T. Takahashi. Chem. Phys. Lett. **211**, 333 (1993).
- [2] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. Appl. Phys. Lett. **64**, 5, 577 (1994).
- [3] G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, M. O'Keefe. Phys. Rev. **B50**, 22, 17471 (1994).
- [4] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. **B51**, 7, 4547 (1995).
- [5] G.P. Lopinski, J.R. Fox, J.S. Lannin. Chem. Phys. Lett. **239**, 107 (1995).
- [6] T. Tada, T. Kanayana. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1A, L63 (1996).
- [7] A. Hoffman, P.J.K. Paterson, S.T. Johnston, S. Praver. Phys. Rev. **B53**, 3, 1573 (1996).
- [8] J. Onoe, K. Takeuchi. Phys. Rev. Lett. **79**, 16, 2987 (1997).
- [9] Ю.С. Гордеев, В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. ФТТ **42**, 2, 371 (2000).
- [10] В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. ФТТ **39**, 1, 184 (1997).
- [11] Yu.S. Gordeev, V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov. Molecul. Mater. **13**, 1 (2000).
- [12] H.J. Fitting, H. Glaefcke, W. Wild, G. Nuemann. J. Phys. D: Appl. Phys. **9**, 2499 (1976).