

02,07,12

Пленки фуллерена с высокой лазерной устойчивостью

© М.А. Ходорковский,¹ С.В. Мурашов,¹ Т.О. Артамонова,¹ А.Л. Шахмин,¹ А.А. Беляева,¹ В.Ю. Давыдов²

¹ Российский научный центр „Прикладная химия“,
197198 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mkhodorkovskii@rscac.spb.ru

(Поступило в Редакцию 7 мая 2003 г. В окончательной редакции 17 июля 2003 г.)

Проведено исследование влияния лазерного воздействия на фазовый состав тонких пленок фуллерена. С помощью метода комбинационного рассеяния показано, что пленки фуллерена, нанесенные с использованием сверхзвукового молекулярного пучка, сохраняют структуру фуллеренов при плотности мощности, в сотни раз большей, чем пленки, нанесенные методом термического осаждения. Возможной причиной лазерной устойчивости является быстрая полимеризация пленок с образованием линейных и многомерных структур.

Введение

Открытие фуллеренов стимулировало ряд направлений по исследованию взаимодействия лазерного излучения с пленками фуллеренов, нанесенных на различные покрытия. Как упоминается в [1], по ряду параметров пленки фуллеренов являются одним из лучших фотопроводящих органических материалов. Фуллерен является подходящим материалом для оптических преобразователей, связанных с удвоением и утроением частоты падающего излучения. Кроме того, существует ряд работ по использованию фуллеренов в качестве основы оптических затворов [2,3]. Все это указывает на необходимость исследования как процессов взаимодействия лазерного излучения с пленками фуллеренов, так и поиску новых способов создания фуллереновых покрытий, устойчивых к лазерному излучению.

В [4] был предложен новый метод нанесения тонких пленок с помощью импульсного сверхзвукового молекулярного пучка (СМП), обогащенного молекулами напыляемого материала, и проведено сравнение возможностей этого метода с традиционным методом термического осаждения (ТО). На примере уникальных свойств СМП пленок фуллерена были сделаны выводы о перспективах его использования для нанесения различных материалов. Там же было отмечено, что фуллерены в СМП пленках сохраняют молекулярную структуру при очень больших лазерных нагрузках (высокая лазерная устойчивость), что делает эти покрытия перспективными для упомянутых выше применений. В данной работе проведено исследование динамики изменения свойства пленок фуллерена, нанесенных различными методами, с целью выявления причин высокой лазерной устойчивости СМП пленок.

Одним из наиболее распространенных методов исследования свойств фуллеренов является метод комбинационного рассеяния (КР), в котором для оценки влияния окружения на исследуемые молекулы используется наиболее чувствительная область КР спектра в

районе 1460–1470 cm^{-1} , соответствующая тангенциальной $\text{Ag}(2)$ моде колебания пятигранника („pentagonal pinch“ mode) молекулы фуллерена [5,6]. Так, для непolyмеризованной пленки C_{60} („pristine C_{60} “), нанесенной традиционным методом термического осаждения, положение этого пика соответствует величине 1469 cm^{-1} , в то время как облучение ее светом в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне приводит к фотополимеризации (образованию димера) фуллерена и смещению частоты этой моды к значению 1459 cm^{-1} [7]. Аналогичное изменение спектра КР наблюдается также в процессе исследования фуллереновых пленок при увеличении дозы лазерного воздействия в видимом диапазоне длин волн (488 nm) [8]. По мнению авторов [8–10], реакция фотополимеризации ведет к раскрытию двойных связей в пентагональных сегментах и образованию мостиковой структуры между двумя молекулами C_{60} . Чувствительность метода КР в рассматриваемой области спектра позволяет исследовать и другие полимерные фазы фуллеренов, приготовленные при высоких давлениях и температурах (НРНТ полимеры): орторомбические (О), тетрагональные (Т) и ромбоэдральные (R) полимеры [11,12]. Высокая чувствительность метода КР по характеристике самого фуллерена и по изучению связи фуллереновых молекул между собой, была использована в настоящей работе.

Методика эксперимента и обработка полученных данных

Измерения спектров КР пленок фуллерена проводились при комнатной температуре с использованием аргонового лазера с длиной волны 488 nm. Излучение аргонового лазера использовалось как для получения спектров КР, так и модификации фазового состава пленки. Плотность мощности лазерного облучения варьировалась в диапазоне от 15 mW/mm^2 до 400 W/mm^2 , а время экспозиции менялось от 2 min до 1 h. Ука-

занный диапазон изменения параметров лазерного воздействия позволял наблюдать зависимость изменения тонкой структуры линии Ag(2) в широком диапазоне значений доз вводимой лазерной мощности. Для исключения паразитного сигнала за счет люминесценции подложки в исследуемом диапазоне частот пленки фуллерена наносились на монокристалл из окиси магния, не дающего вклада в регистрируемый спектр. Для нанесения пленок фуллерена использовался высокоочищенный C₆₀ (99.92%). Методика нанесения СМП пленок, подробно описанная в [4], состояла в облучении поверхности подложки сверхзвуковым молекулярным пучком гелия, обогащенным молекулами фуллерена. При таком способе осаждения, как показано в работе [13], переносная скорость молекул фуллерена v_p равна 371 м/с, тепловая v_t — 112 м/с, температура молекул фуллерена $T = 560$ К, а число Маха равно 4. При этом кинетическая энергия молекул фуллерена составляет 0.526 эВ, что на порядок больше энергии молекул фуллерена при традиционном методе термического осаждения пленок.

Для оценки степени модификации фазового состава фуллереновых пленок под действием лазерного облучения полученные спектры КР разлагались на компоненты с помощью специально составленной программы, учитывающей положение и форму спектров комбинационного рассеяния различных полимеров. Для расчета процентного отношения полимеризованных фаз использовались величины площадей под соответствующими компонентами разложения. При составлении программы были использованы спектроскопические данные, приведенные в [12], при этом форма КР спектра для каждого типа полимера представлялась набором 6–7 простых функций Лоренца. Форма Ag(2) пика, соответствующая „pristine C₆₀“, задавалась смешанной функцией Гаусса–Лоренца [14] с сателлитом Hg(7) при частоте 1423 см⁻¹.

Следует отметить, что в последнее время появились ряд работ [15,16], в которых приведены спектры КР для различных форм полимеров, отличные от предложенных в [7,12]. Не углубляясь в полемику между авторами этих работ, мы провели сравнение наших данных со ставшими уже классическими результатами работы [12].

Полученные результаты

На рис. 1 приведена зависимость изменения спектра КР в области Ag(2) моды от дозы облучения СМП пленки. Как видно из этого рисунка, под воздействием лазерного излучения происходит трансформация исходного спектра с появлением дополнительных особенностей. Наличие этих особенностей свидетельствует о более сложном фазовом составе по сравнению с исходной пленкой, для идентификации которого полученные спектры комбинационного рассеяния раскладывались на составляющие, соответствующие неполимеризованному фуллерену и различным его полимеризованным формам по методике, описанной выше. На рис. 2 при-

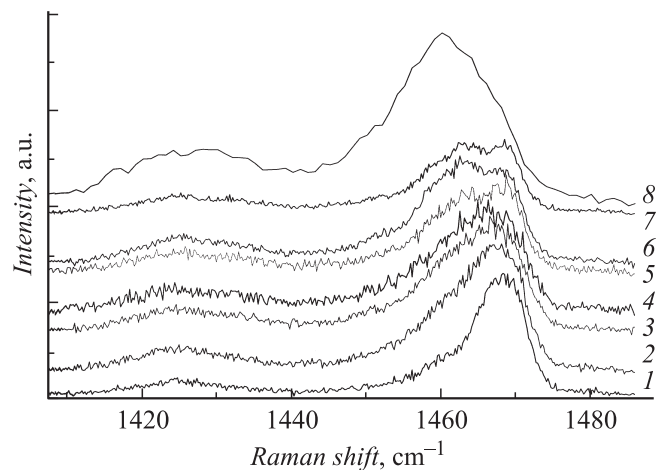


Рис. 1. Изменение формы спектров комбинационного рассеяния в области Ag(2) моды фуллеренов от дозы облучения СМП пленки. 1 — 2.9, 2 — 5.82, 3 — 8.76, 4 — 11.7, 5 — 14.6, 6 — 25.1, 7 — 40.0, 8 — 83 J/mm².

веден пример разложения для спектров КР, снятого при 40.0 J/mm² дозах облучения. Результаты разложения при малых лазерных воздействиях показывают наличие только двух фуллереновых фаз, соответствующих „pristine C₆₀“ и О-полимеру (основная частота колебаний 1463 см⁻¹ [12]). Первоначально пленка содержит около 60% „pristine C₆₀“ и по мере увеличения дозы облучения его доля уменьшается до 10%. Сходное процентное содержание „pristine C₆₀“ наблюдается и при разложении линии Hg(8) (рис. 3), максимум которой после облучения сдвигается от положения 1575 см⁻¹ для неполимеризованной фазы к 1565 см⁻¹, характерной для полимеризованных фуллереновых структур [12]. При этом следует иметь в виду, что даже малые дозы облучения, вводимые в исследуемый образец в процессе измерения КР спектра, могут приводить к частичной

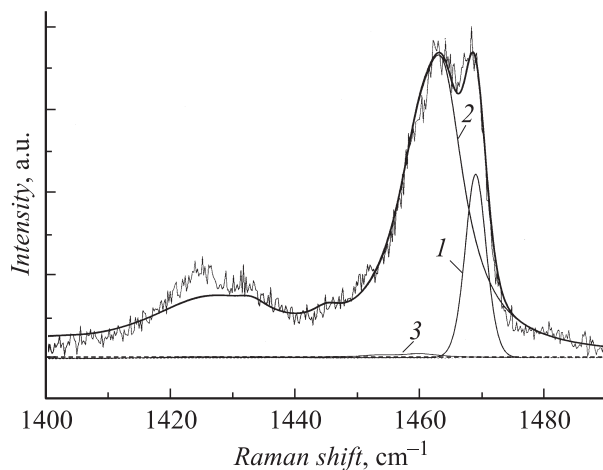


Рис. 2. Пример разложения для спектров КР, снятых при 40.0 J/mm² дозе облучения. 1 — „pristine“ полимер, 2 — О-полимер, 3 — фотополлимер.

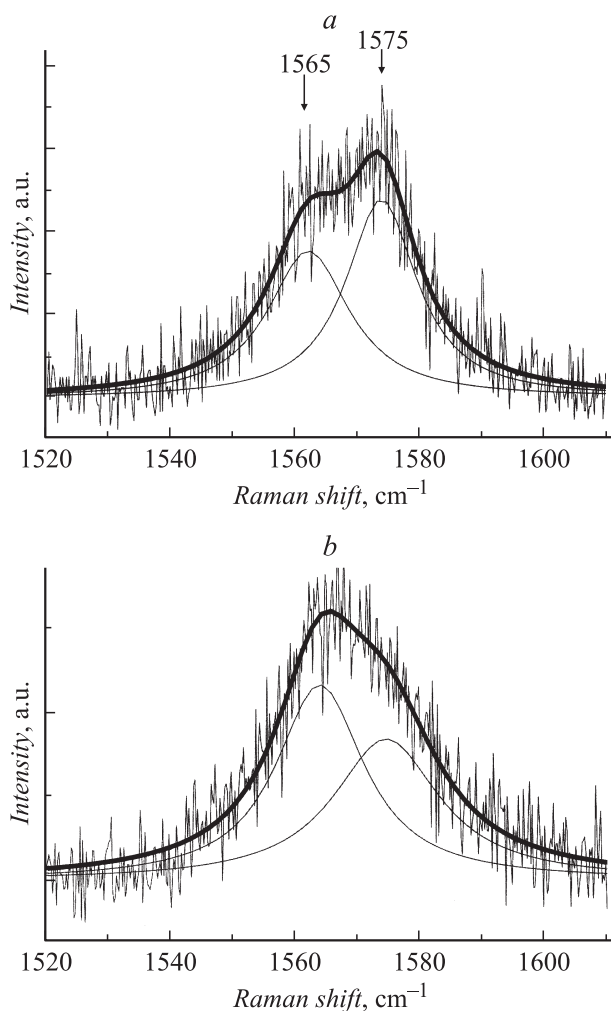


Рис. 3. Изменение формы спектров комбинационного рассеяния в области линии Hg(8) в начале (a) и облучения (b).

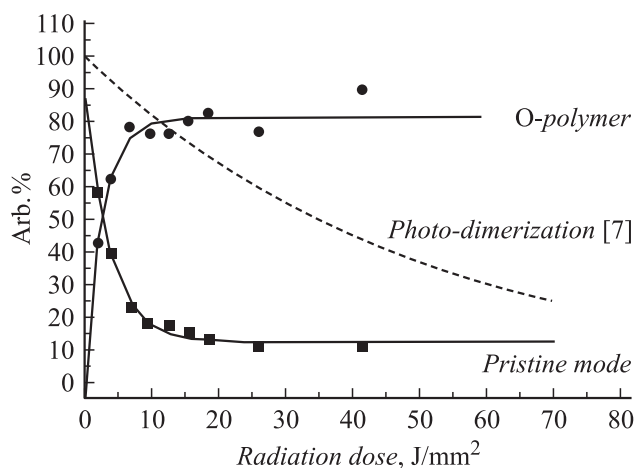


Рис. 4. Зависимость изменения фазового состава СМП пленки фуллерена от дозы облучения, построенной по результатам разложений пика Ag(2), и результат фотополимеризации пленки термически нанесенного фуллерена [7].

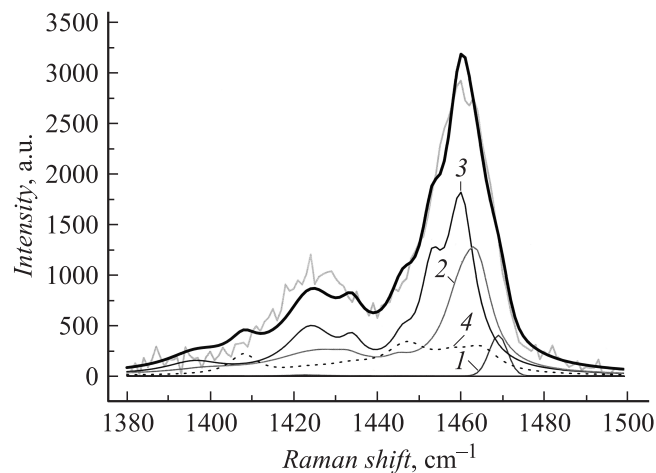


Рис. 5. Пример разложения для спектров КР, снятых при высокой (82.0 kJ/mm^2) дозе облучения. 1 — „pristine“ полимер, 2 — O-полимер, 3 — фотополимер, 4 — R-полимер.

полимеризации фуллерена в исходной СМП пленке. Для оценки этого влияния была построена зависимость изменения фазового состава СМП пленки фуллерена от дозы облучения (рис. 4), построенной по результатам разложений пика Ag(2). Как видно из этого рисунка, степень линейной полимеризации фуллерена под действием лазерного излучения хорошо описывается экспонентой, значение которой при дозе облучения равной нулю указывает на то, что первоначально СМП пленка состоит практически только из „pristine C_{60} “.

Как видно из приведенных результатов, при лазерных дозах до 40 J/mm^2 состав пленки определяется в основном O-полимерной фазой и „pristine C_{60} “, процентное соотношение которых меняется по мере увеличения дозы облучения. При больших значениях интенсивностей лазерного воздействия на СМП пленку фуллерена результаты разложения Ag(2) моды выявляют и другие формы полимеров. На рис. 5 приведен спектр КР, полученный при суммарной дозе лазерного воздействия 82 kJ/mm^2 (при этом плотность мощности достигала 86 W/mm^2). Как видно из разложения, приведенного на этом рисунке, соотношение различных форм полимеров, характеризованных в [12], существенно отличается от значений при малых дозах облучения — „pristine C_{60} “ $\sim 3\%$, фотополимеры (димеры) $\sim 45\%$, O-полимеры $\sim 36\%$, R-полимеры $\sim 16\%$, T — полимеры отсутствуют.

Приведенные результаты по составу СМП пленки фуллерена от дозы лазерного излучения заметно отличаются от аналогичных данных полученных в настоящей работе для пленок, полученных методом термического осаждения. Для этих пленок в соответствии с литературными данными наблюдается образование только фотополимерной фазы при малых значениях лазерной дозы, увеличение которой приводит к полной деградации молекулярной структуры фуллерена. Как видно из

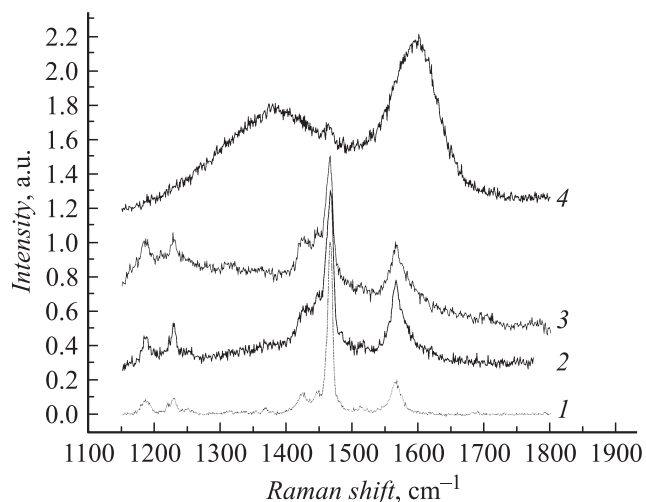


Рис. 6. Изменение формы спектров комбинационного рассеяния в области $Ag(2)$ моды фуллеренов (86% C_{60} + 14% C_{70}): 1 — исходный спектр, 2 — СМП пленка (плотность мощности лазерного воздействия $P = 80 \text{ W/mm}^2$), 3 — СМП пленка ($P = 400 \text{ W/mm}^2$), 4 — термическая пленка ($P = 4 \text{ W/mm}^2$).

рис. 6, деградация молекулярной структуры молекулы фуллерена в ТО пленках происходит уже при плотности мощности лазерного излучения 4 W/mm^2 , о чем можно судить по исчезновению в спектре КР моды $Ag(2)$ и по появлению широких максимумов, характерных для графитовых структур и неупорядоченных углеродных образований [17] (кривая 4). На этом же рисунке приведен спектр КР для СМП пленки, который демонстрирует сохранение молекулярной структуры фуллерена при существенно большей плотности мощности лазерного воздействия 80 W/mm^2 (кривая 2). Более того, даже при плотности мощности 400 W/mm^2 , когда начинается испарение СМП пленки, изменений в спектре КР, характерных для деградированных молекул фуллерена, не наблюдается (кривая 3). Такая высокая устойчивость к лазерному воздействию для пленок фуллеренов наблюдается впервые. Устойчивые к лазерному воздействию синтезированные по специальной технологии, кристаллы фуллерена исследовались лишь в [18], однако и в этой работе наибольшая плотность мощность лазерного излучения, после которой наблюдалась деградация исходной молекулярной структуры, была не более 20 W/mm^2 (200 W/cm^2).

Обсуждение результатов

Как указывалось выше, формирование О-, R- и Т-полимеров происходит при высоких значениях температуры и давления. Согласно [12], синтез О-полимеров происходит при высоком (4.8 GPa) давлении и сравнительно низкой для НРНТ технологии температуре (250°C). R-полимеры формируют при таком же давлении, но при существенно больших температурах

(до 700°C). Чистый Т-полимер получить достаточно сложно, и в [12] проведено исследование смешанной фазы (50% О- и 50% Т-полимера), полученной при давлении 1.1 GPa и температуре 600°C . Наименьшие расстояния между центрами близлежащих молекул фуллерена составляют при этом 9.26 , 9.2 и 9.09 \AA для О-, R- и Т-полимеров соответственно [12]. В работе [19] упоминается также об объемных полимерах, для образования которых требуются очень высокие давления (8.5 GPa) и температуры (750°C). Однако на практике последние, как правило, не встречаются и спектры КР для данного типа полимеров в доступной нам литературе не были обнаружены. В фотополимерах, которые по сути представляют собой димеры C_{60} , расстояния между центрами молекул составляют 9.76 \AA [12]. Для получения фотополимеров используются тонкие пленки C_{60} , полученные методом термического осаждения и облученные ультрафиолетом или лазерным излучением.

Как видно из приведенных нами результатов, в случае облучения СМП пленок вместо процесса фотополимеризации наблюдается образование О-полимеров. Для объяснения этого факта необходимо более детально проанализировать процесс формирования СМП пленок.

Для построения качественной модели взаимодействия „быстрых“ молекул C_{60} , получаемых с помощью сверхзвукового молекулярного пучка, с поверхностью мы можем опираться лишь на две-три работы [20,21], в которых проводится расчет энергий связи C_{60} с поверхностью и между собой в зависимости от расстояния их от поверхности и расстояния между центрами молекул.

Взаимодействие адсорбируемой молекулы C_{60} с поверхностью твердого тела обусловлено ориентационными, индукционными и дисперсионными силами. В зависимости от типа подложки значение этих сил существенно меняется, определяя место адсорбции молекулы, ее ориентацию по отношению к поверхности и величину энергии адсорбции. При этом степень влияния потенциального рельефа поверхности на положение адсорбируемой молекулы будет определяться как исходной поверхностью, так и адсорбированными молекулами C_{60} . По мере заполнения нескольких первых слоев влияние подложки будет уменьшаться и структура последующих слоев не будет уже определяться структурой границы раздела.

Можно предположить, что при увеличении кинетической энергии молекулы, импульс которой направлен перпендикулярно поверхности твердого тела, указанные выше силы, а следовательно, и потенциальное поле поверхности будут меньше влиять на траекторию движения молекулы вблизи поверхности. В связи с этим место адсорбции молекулы C_{60} ее ориентация и величина энергии связи с поверхностью будут тем меньше зависеть от свойств поверхности, чем больше кинетическая энергия молекул C_{60} . Такая зависимость будет приводить к тому, что степень заполнения как интерфейса, так и последующих слоев адсорбированных молекул будет увеличиваться по мере увеличения их кинетической

энергии, стремясь ко все более и более плотной упаковке. Как отмечалось в [22], большая плотность СМП пленок приводит к изменению коллективных колебаний π -электронов, связанных с взаимодействием электронных оболочек близлежащих молекул C_{60} . Это приводит к снижению вероятности возбуждения π -плазмонов, что проявляется на спектрах характеристических потерь энергии [22].

Следовательно, благодаря СМП технологии возможно моделирование случая формирования фуллереновых структур при высоком давлении. Однако молекулы C_{60} в пучке гелия имеют низкую температуру (как указывалось выше ~ 550 К) и, по-видимому, при их осаждении на поверхность не происходит раскрытия двойных связей с образованием полимерных структур. Для стимулирования этого процесса необходимо дополнительное воздействие, приводящее к увеличению степеней свободы $C-C$ -связей, их разрыву и образованию двойных „2+2“ связей с соседней близлежащей молекулой фуллерена. Поэтому воздействие на СМП пленку даже слабого лазерного излучения приводит к активной полимеризации молекул C_{60} с образованием О-полимерных цепей. Уменьшение интенсивности пика, соответствующего неполимеризованному фуллерену (I_{1469}), от величины дозы облучения (D) можно представить в виде

$$I_{1469}(D) = I_0 \exp(-D/k),$$

где I_0 — начальная доля неполимеризованного фуллерена; $k \sim 46.3$ — показатель экспоненты, характеризующий энергию активации процесса полимеризации.

Аналогичная зависимость была получена в [7] при фототрансформации пленки фуллерена, нанесенной термическим осаждением, со смещением пика 1469 к 1459 cm^{-1} , характерному для фотополимеров (рис. 4). Изменения интенсивностей исследованных в [7] пиков происходило также по экспоненциальному закону в зависимости от дозы облучения, однако параметр k в 13 раз превышает значение, полученное для СМП пленки. Такие значения характеризуют низкое значение энергии активации процесса полимеризации СМП пленки, а это означает, что процесс полимеризации будет быстро развиваться при небольших внешних воздействиях. Указанное свойство СМП пленок может найти применение в устройствах записи информации, где реализуется высокая степень локализации оптического излучения невысокой мощности. Таким устройством на сегодняшний день больше всего соответствуют ближнепольные оптические микроскопы [23,24], обладающие разрешением порядка сотни ангстрем.

Процесс образования полимеров в пучковой пленке под действием лазерного излучения может объяснить ее лазерную устойчивость, о которой упоминалось выше. Энергия светового воздействия, поглощаемая молекулой C_{60} , не накапливается в последней, а транслируется на весь ансамбль молекул в полимере через мостиковые

связи, что приводит к накоплению энергии во всем полимере. Эта запасенная энергия будет и приводить к разрыву более слабых связей, которые в этом случае являются полимерными, а не связями отдельных атомов углерода в молекуле C_{60} . Помимо этого, полимерная структура будет передавать часть запасенной энергии поверхности подложки.

По сравнению с процессами, происходящими при аналогичном воздействии на термическую пленку, существенно меняется характерное время накопления энергии, приходящиеся на одну молекулу C_{60} , и увеличивается скорость отвода энергии через более совершенную границу раздела с поверхностью.

При существенном увеличении интенсивности лазерного воздействия, по-видимому, происходит не только разрыв линейных полимеризованных цепей с образованием фотополимеров (димеров), но и формирование НРНТ полимеров (R-полимеры), для синтеза которых используют существенно большую, чем для О-полимеров, температуру (700°C) [12].

Еще раз хочется отметить, что структура спектров КР для различных форм полимеров окончательно не выяснена и активно дискутируется в настоящее время. Так, в [15] приведены спектры КР для О-, R- и Т-полимеров, существенно отличающиеся от спектров, предложенных в [12]. Авторы утверждают, что им удалось получить НРНТ полимеры, существенно превосходящие по качеству аналоги, исследуемые в [12]. По результатам [12] пик с частотой 1463 cm^{-1} соотносили с О-полимерной фазой с двойными „2+2“ связями, которую считают достаточно чистой в отличие от синтеза Т-полимеров, который авторы считают сложным и проводят исследования в основном на смеси Т- и R-полимеров. Авторы же работы [15] данную моду колебаний (1463 cm^{-1}) относят к полимеризации с образованием ординарных $C-C$ -связей между молекулами фуллеренов (такие связи, например, присутствуют в Т-полимерах). В используемых в настоящей работе рассуждениях основная идея сводится к возможности быстрой полимеризации СМП пленок, что может обеспечить их лазерную устойчивость. При этом конкретная форма полимера может быть произвольной, в том числе и предложенная в работе [12].

Заключение

Результаты выполненной работы показывают, что пленки фуллеренов, нанесенные с использованием импульсного сверхзвукового молекулярного пучка, содержат более плотную упаковку неполимеризованных („pristine“) фуллеренов, которые под действием небольшого лазерного воздействия переходят в полимерную форму, характерную для НРНТ фуллеренов. Наличие полимерных цепей позволяет транслировать подводную энергию во весь ансамбль (возможно, включая и подложку), что обеспечивает сохранение молекуляр-

ной структуры фуллеренового каркаса до плотностей мощности, существенно превосходящей таковую для обычных фуллереновых покрытий.

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 01-03-33162 и 01-02-16782) и РНТП „Фуллерены и атомные кластеры“.

Список литературы

- [1] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. Вып. 9. С. 977–1009.
- [2] *Hoshi H., Nakamura N., Maruyama Y.* et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. P. L1397–L1398.
- [3] *Kost A., Tutt L., Klein M.* et al. // Opt. Lett. 1993. Vol. 18. N 5. P. 334–336.
- [4] *Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Мурашов С.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 10. С. 20–23.
- [5] *Zhou Ping, Dong Zheng-Hong, Rao A.M.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 211. N 4, 5. P. 337–340.
- [6] *Wang Ying, Holden J.M., Eklund P.C.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 217. N 4. P. 413–417.
- [7] *Wang Ying, Holden J.M., Dong Zheng-Hong* et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 211. N 4, 5. P. 341–345.
- [8] *Rao A.M., Zhou Ping, Wang Kai-An* et al. // Science. 1993. Vol. N 259. P. 955–957.
- [9] *Akselrod L., Byrne H.B., Tomsen C.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 215. N 1–3. P. 131–136.
- [10] *Макарова Т.Л.* // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 3. С. 257–293.
- [11] *Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J-L.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. N 2. P. 278–281.
- [12] *Rao A.M., Eklund P.C., Hodeau J-L.* et al. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 7. P. 4766–4773.
- [13] *Ходорковский М.А., Мурашов С.В., Артамонова Т.О.* и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 1–4.
- [14] *Бриггс Д., Сух М.П.* Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 598 с.
- [15] *Senyavin V.N., Davydov V.A., Kashevarova L.S.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. Vol. 313. P. 421–425.
- [16] *Wagberg T., Jacobsson P., Sundqvist B.* // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. N 7. P. 4535–4538.
- [17] *Mominuzzaman S.M., Krishna K.M., Soga T.* et al. // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 127–131.
- [18] *Haluska M., Kuzmany H., Vybornov M.* et al. // Appl. Phys. A. 1993. Vol. 56. P. 161–167.
- [19] *Itoch S., Ordejon P., Drabold D.A.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 4. P. 2132–2140.
- [20] *Gravil P.A., Devil M., Lambin Ph.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 3. P. 1622–1629.
- [21] *Girard Gh., Lambin Ph., Dereux A.* et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 16. P. 11 425–11 331.
- [22] *Шахмин А.Л., Ходорковский А.М., Мурашов С.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 3. С. 1–6.
- [23] *Wegscheider S., Krisch A., Mlynek J.* et al. // Thin Solid Films. 1995. Vol. 264. P. 264–267.
- [24] *Shintani T., Nakamura K., Hosaka S.* et al. // Ultramicroscopy. 1995. Vol. 61. P. 285–290.