

## РАДИАЦИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ПЛЕНОК $C_{60}$ ПРИ ДОЗОВЫХ НАГРУЖЕНИЯХ, СОЗДАВАЕМЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

*О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Е.Л. Павленко, В.И. Попенко,  
Ю.Е. Грабовский, В.С. Стащук, Н.М. Белый, Т.В. Родионова*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, г. Киев;*

*E-mail: o\_dmytrenko@univ.kiev.ua, тел. 80445260502;*

*В.В. Шлапацкая*

*ДП «Радма» ИФХ НАН Украины, г. Киев, Украина;*

*П. Шарф*

*Технический университет Ильменау, Институт физики,  
D-98684, г. Ильменау, Германия*

Изучено влияние высокоэнергетического электронного облучения ( $E_e=1,8$  МэВ) при дозовых нагрузках от 1,0 до 20,0 МГр на кристаллическую структуру, электронные и колебательные спектры пленок фуллеритов  $C_{60}$ . Рентгеновская дифракционная картина, спектры рамановского рассеяния и оптической проводимости показывают, что радиационные повреждения во всем используемом интервале доз поглощения приводят к незначительной деградации молекул  $C_{60}$ . В основном радиационное дефектообразование способствует сшивкам соединенных молекул, что приводит к слабой димеризации и полимеризации кристаллической структуры фуллеритов.

### ВВЕДЕНИЕ

Фуллериты  $C_{60}$  относятся к молекулярным кристаллам, ван-дер-Ваальсовское взаимодействие в которых слабо влияет на симметрию икосаэдра  $I_h$ , которая свойственна этим молекулам. В то же время из-за низких значений потенциалов ионизации и больших энергий сродства к электронам фуллерены  $C_{60}$  обладают высокой реакционной способностью [1].

Одним из проявлений такой способности является полимеризация молекул фуллеренов, в первую очередь  $C_{60}$ , когда между ними вследствие реакции [2+2] циклоподсоединения образуются  $sp^3$ -связи. Образование таких связей детально изучено в случае фотоиндуцированной полимеризации [2, 3] и при высоких давлениях [4, 5]. Полимеризация фуллеренов возможна при определенных условиях, одним из которых является сближение фуллеренов в ГЦК-фазе фуллеритов, а также при определенной ориентации двойных связей гексагонов соседних молекул. Кроме того, циклоподсоединение с образованием четырехзвенного углеродного кольца между молекулами возможно лишь при возбуждении хотя бы одной молекулы  $C_{60}$ , которая переводится в триплетное состояние. Такое возбуждение возможно как при облучении световыми фотонами, так и другими частицами, в частности электронами [6].

Полимеризация фуллеритов сопровождается фазовыми превращениями, при которых вместо ГЦК-структуры наблюдается образование ромбической (одномерной) или тетрагональной и ромбоэдрической (двухмерных) фаз. Естественно, что свойства последних существенно отличаются от исходной

ГЦК-фазы. Однако изучены они недостаточно, что в первую очередь относится к полимеризованным структурам, создаваемым при облучении фуллеритов ионизирующими частицами.

При облучении высокоэнергетическими частицами, способными приводить к смещению атомов углерода с каркаса фуллеренов, кроме возбуждения электронной подсистемы молекул наблюдается введение радиационных дефектов, роль которых в деградации либо сшивках молекул не изучена. Не исключено, что оба процесса протекают одновременно, и возможные структурные преобразования проходят на фоне разрушения каркаса фуллеренов при введении радиационных повреждений, что сопровождается нестабильностью молекул.

Очевидно, что облучение разными частицами, а также дозовая нагрузка могут различным образом влиять на проявления радиационного воздействия, которое затрагивает как свойства самих фуллеренов, так и кристаллической структуры их конденсированного состояния.

В данной работе изучено влияние высокоэнергетического электронного облучения при разных дозах поглощения, электронные и колебательные спектры фуллеритов  $C_{60}$ . С одной стороны, такое исследование позволяет определять возможные фазовые преобразования в молекулярных кристаллах, а с другой, учитывая слабое влияние ван-дер-ваальсовского взаимодействия на свойства молекул, – позволяет определить роль радиационных повреждений в изменении поведения отдельных фуллеренов.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки  $C_{60}$  были получены путем вакуумного осаждения молекул на кремниевую подложку, ориентированную плоскостью (100). Температура сублимации фуллеренов с мелкокристаллического порошка составляла 720 К. Толщина пленки составляла  $\sim 2,0$  мкм. Для дегазации порошок  $C_{60}$  предварительно отжигался в ячейке нагревателя при 473 К в течение 2 ч. Аналогично отжигалась подложка, температура которой при осаждении фуллеренов соответствовала комнатной [7].

Кристаллическая структура изучалась методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М. Электронные спектры были исследованы при изучении оптических параметров пленок, включая оптическую проводимость, методом спектральной эллипсометрии при использовании эллипсометра ЛЭФ-3М-1. Спектральная зависимость устанавливалась с помощью ртутной лампы после предварительного определения главного угла падения ( $\varphi_0 = 72^\circ$ ) [8].

Колебательная структура пленок изучалась методом рамановского рассеяния при использовании дифракционных решеток монохроматоров ДФС-24 и МДР-3. Возбуждение рамановского рассеяния осуществлялось с помощью аргонового лазера при выборе линий с длинами волн  $\lambda = 488,0$  либо  $\lambda = 514,5$  нм. Измерение рассеяния проводилось при комнатной температуре [9, 10].

Облучение пленок осуществлялось с использованием линейного ускорителя электронов ИЛУ-6. Энергия электронов составляла  $E_e = 1,8$  МэВ. Дозовая нагрузка выбиралась в пределах 1,0...20,0 МГр. Температура образцов не превышала 343 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стабильная при комнатной температуре ГЦК-фаза фуллеритов  $C_{60}$  характеризуется близким к нулю молекулярным фактором рассеяния в узле (200), поэтому в дифракционной картине от исходного конденсированного состояния  $C_{60}$  отсутствует отражение (200). Этого дифракционного пика нет при малых дозах поглощения (1,5 МГр), электронных лучей ( $E_e = 1,8$  МэВ) [12], он появляется при дальнейшем увеличении флюенса (рис. 1).

Видно, что вид дифракционной картины при облучении изменяется мало. Для всех доз поглощения сохраняются отражения в интервалах существования пиков (200) и (400) ГЦК-фазы. Эта картина отличается от наблюдаемой при гидростатическом сжатии кристаллов  $C_{60}$  [13], тем не менее, с ростом дозы поглощения имеется смещение отражений (200) и (311), изменение асимметрии пика (111). Наблюдаемая трансформация дифракционной структуры свойственна тетрагональной полимеризованной двумерной фазе [14-16], которая сосуществует с исходной трехмерной ГЦК-структурой.

Не исключено, что наблюдаемая структура указывает на образование димеров, ориентированных подобно расположению фуллеренов при формировании тетрагональной фазы.

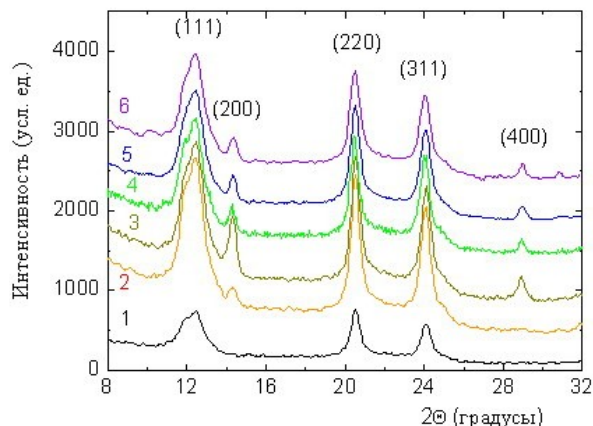


Рис. 1. Рентгеновская дифракция от пленок  $C_{60}$  после электронного облучения при разных дозах поглощения: 1 – исходное (необлученное) состояние; 1а – 1,5; 2 – 3,0; 3 – 6,0; 4 – 10,0; 5 – 13,0; 6 – 20,0 МГр. Подложкой является Si (100); толщина пленки 2000 нм, длина волны  $\lambda_{CoK_\alpha} = 1,7902$  нм, энергия электронов  $E_e = 1,8$  МэВ

Если предположить, что с увеличением флюенса содержание полимеризованной фазы возрастает, то можно рассчитать изменение параметров решетки тетрагональной ячейки. Оказывается, что параметры решетки  $a$  остаются неизменными и соответствуют их значениям для ГЦК-фазы (1,416 нм). Вдоль оси  $c$  наблюдается уменьшение параметра решетки, который падает от значения  $c = 1,643$  нм при  $Q = 10,0$  МГр и  $c = 1,638$  нм при  $Q = 20,0$  МГр. Хотя изменения параметров незначительные, тем не менее, наблюдается тенденция структурных превращений.

Очевидно, что фазовые преобразования должны также проявляться в изменениях колебательных спектров фуллеритов  $C_{60}$  как следствие уменьшения симметрии икосаэдра свободных молекул. Известно, что рамановские спектры чувствительны к изменению симметрии фуллеренов при структурных превращениях, обусловленных переходом от мономерного до полимеризованного состояния. С другой стороны, очевидно, что потеря высокой симметрии молекул может быть также связана с радиационными повреждениями фуллеренов. Так при облучении реакторными нейтронами увеличение дозы облучения от  $1,32 \cdot 10^{15}$  нейтр. \* см<sup>-2</sup> до  $1,03 \cdot 10^{18}$  нейтр. \* см<sup>-2</sup> приводит рамановское рассеяние в интервале проявления активных колебательных мод  $C_{60}$  к радикальным изменениям спектра [17].

На рис. 2 показано изменение спектра рамановского рассеяния для пленок  $C_{60}$ , подвергнутых электронному облучению с различными дозами поглощения. Несмотря на подобный характер спек-

тра во всем интервале доз облучения, тем не менее имеется отличие, связанное с влиянием радиационных повреждений на радиальные и тангенциальные колебательные моды фуллерита.

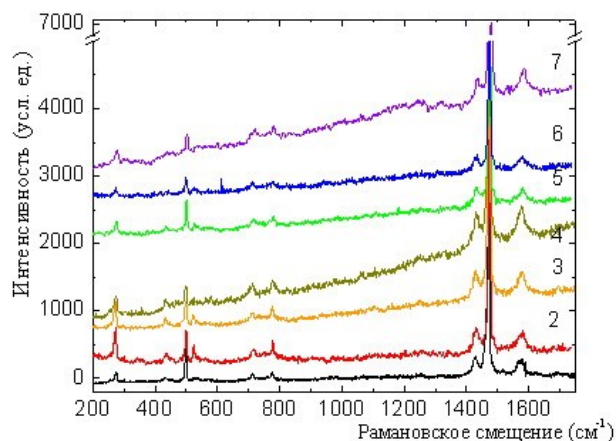


Рис. 2. Рамановские спектры от пленок  $C_{60}$  после электронного облучения при разных дозах поглощения: 1 — исходное (необлученное) состояние, 2 — 1,0; 3 — 3,0, 4 — 6,0; 5 — 10,0; 6 — 13,0 и 7 — 20,0 МГр. Длина волны возбуждения  $\lambda = 514,5$  нм

Оно проявляется в первую очередь в размытии всех полос колебательных мод  $H_g$ , появлении наплывов в области частот  $\sim 965$  и  $1200$   $cm^{-1}$ , которые связывают с полимеризацией молекул [17]. Кроме того, возникает асимметрия пика  $A_g(2)$ , который относится к полносимметричной пентагональной пинч-моду и является следствием ее смещения, что также свидетельствует о полимеризации структуры [18]. С другой стороны, спектр рамановского рассеяния даже при значительных дозах облучения сохраняется, указывая на отсутствие деградации молекул с образованием аморфного углерода либо графита, для которых колебательная мода с частотой  $1470$   $cm^{-1}$  исчезает.

Таким образом, используемое электронное облучение не приводит к разрушению молекул  $C_{60}$ . Однако оно создает радиационные повреждения, которые способствуют полимеризации структуры. Степень полимеризации возрастает с дозой поглощения, хотя даже при больших флюенсах незначительна.

Эти результаты подтверждают также исследования энергетической структуры облученных пленок фуллеритов, которая была изучена путем определения изменений энергий межзонных переходов, свойственных молекулам  $C_{60}$  [8]. Спектры оптической проводимости  $\sigma(E)$  при малых дозах поглощения подобны в пределах энергий переходов 1-0,5'; 0,5-1' ( $\sim 3,05$  эВ); 1-1' (НОМО-LUMO) ( $\sim 3,8$  эВ), хотя наблюдается размытие полосы, которая отвечает энергетической щели ( $\sim 2,5$  эВ) [18]. Такое размытие указывает на уменьшение ширины щели, свидетельствующее о возникновении процессов полимеризации [1]. С увеличением флюенса оптическая проводимость фуллеренов уменьшается, хотя полосы

$\sigma(E)$ , несмотря на их размытие, сохраняются (рис. 3). При дозе поглощения 20,0 МГр оптическая проводимость падает, уменьшаясь при этом в ультрафиолетовом диапазоне. Полосы  $\sigma(E)$  почти исчезают. Следует отметить, что подобное размытие полос отмечалось для димеров  $(C_{59}N)_2$  при исследованиях методом высокоразделяющей спектроскопии потерь энергии электронов [20], что указывает на уменьшение отдельных электронных межзонных переходов между индивидуальными  $\pi$  и  $\pi^*$  молекулярными орбиталями.

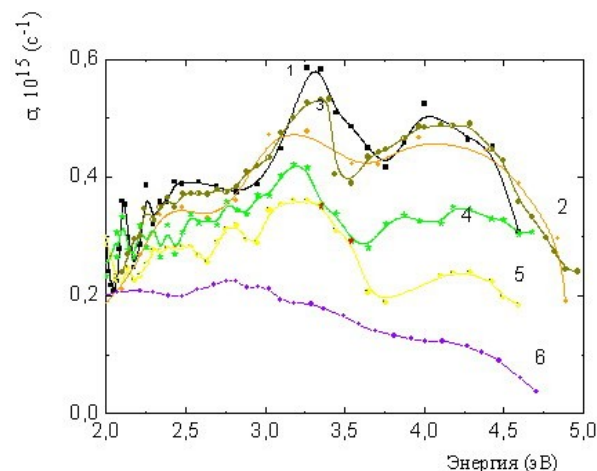


Рис. 3. Спектры оптической проводимости пленок  $C_{60}$  после электронного облучения при разных дозах поглощения: 1 — исходное (необлученное) состояние, 2 — 3, 3 — 6; 4 — 10,0; 5 — 13 и 6 — 20 МГр

Изучение влияния низкоэнергетического электронного облучения (3 кэВ) на пленки фуллеритов [21] также свидетельствует о формировании димеров  $C_{60}$ . Однако в отличие от фотополимеризованных гантелеподобных димеров в результате реакции [2+2] циклоподсоединения их структура в этом случае имеет вид земляного ореха (peanut-shaped). Приобретение новой формы димеров, которые также могут принимать участие в полимеризации, включая 2D-тетрагональную структуру, приводит к существенной перестройке  $\pi$ -электронных орбиталей, включая НОМО и LUMO. При этом изменяется характер проводимости. В то время, когда 2D-фотополимеры имеют полупроводниковый тип проводимости, полимеризация с образованием димеров в форме «земляных орехов» приводит к металлической проводимости. Последняя определяет вид оптической проводимости  $\sigma(E)$  и отсутствующие пики межзонных переходов, свойственных полимеризованной фазе  $C_{60}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллическая структура и колебательные спектры пленок фуллеритов  $C_{60}$  сохраняют свой характер в широком диапазоне доз поглощения (до 20,0 МГр) высокоэнергетического электронного облучения ( $E_e=1,8$  МэВ), что свидетельствует о высокой радиационной стойкости фуллеритов к воздействию

электронных лучей. Однако с ростом дозы облучения наблюдается частичная полимеризация фуллеритов с образованием 2D-тетрагональной структуры, о чем свидетельствуют особенности рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния света.

При дозе поглощения 20,0 МГр резко изменяется характер спектра оптической проводимости  $\sigma(E)$ , который сопровождается падением величины  $\sigma(E)$ , а также отсутствием полос межзонных электронных переходов, т.е. оптическая проводимость свидетельствует об установлении металлического характера проводимости. Такое изменение типа проводимости возможно из-за изменения механизмов димеризации структуры, при которой вместо гантельной формы димеров соответственной фотополимеризации появляется структура димеров в виде «земляного ореха», которая отвечает полимеризации, как следствие, электронного облучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т.Л. Макарова. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *ФТП*. 2001, т. 35, в. 3, с. 257–293.
2. А.М. Rao, P. Zhou, К.-А. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Dunkan, I.J. Amster. Photoinduced polymerization of solid C<sub>60</sub> films // *Science*. 1993, v. 259, N 5097, p. 955–957.
3. P.C. Eklund., А.М. Rao, P. Zhou, Y. Wang, J.M. Holden. Photochemical transformation of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> films // *Thin Sol. Films*. 1995, v. 257, p. 185–203.
4. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.A. Agafonov, H. Allouchi, R. Ceolin, A.V. Dzyabchenko, V.M. Senyavin, H. Szwarc. Tetragonal polymerized phase of C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. B*. 1998, v. 58, N 22, p. 14786–14790.
5. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Cedin, H. Szwarc, H. Allouchi, V. Agafonov. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C<sub>60</sub> // *Phys. Rev. B*, 2000, v. 61, N18, p. 11936–11945.
6. Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. Electron stimulated polymerization of solid C<sub>60</sub> // *Appl. Phys. Letters*. 1993, v. 64 (5), p. 577–579.
7. О.П. Dmytrenko, М.М. Bilyi, V.O. Gubanov, М.Р. Kulish, T.I. Rodionova, Yu.I. Vertsimakha, L.A. Matveeva, Yu.I. Prylutskiy, P. Scharff, T. Braun. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C<sub>60</sub> films // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002, v. 385, p. [163]/43–[169]/49.
8. О.П. Dmytrenko, М.Р. Kulish, E.M. Shpilevskiy, L.V. Poperenko, I.V. Yurgelevych, S. Schulze, M. Hietschold, Yu.I. Prylutskiy, L.A. Matveeva. The connection between optical properties and electron structure of Cu–C<sub>60</sub> single-layer films // *Funct. Mater.* 2003, v. 10, N 3, p. 521–524.
9. О.П. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskiy, E.M. Shpilevskiy, M.M. Bilyi, V.A. Gubanov, M. Hietschold, S. Schulze, J. Ulanski, R. Wojciechowski, M. Kozanecki, P. Scharff. Raman spectra and structure of thin Cu–C<sub>60</sub> films // *Thin Sol. Films*. 2004, v. 459, p. 254–257.
10. О.П. Dmytrenko, Н.П. Кулиш, Н.М. Белый, И.Н. Дмитрук, Ю.И. Прилуцкий, Э.М. Шпилевский, М. Хитшольд, С. Шульце, Б.Ф. Журавлев. Структура и свойства пленок фуллеритов C<sub>60</sub>, допированных медью // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2004, т. 2, в. 2. с. 565–579.
11. О.П. Dmytrenko, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Н.М. Белый, В.В. Шлапацкая, Э.М. Шпилевский, В.Г. Порошин, П. Шарф. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых пленок C<sub>60</sub> с медью // *Металлофиз. новейшие технол.* 2004, т. 26, N 8, с. 1051–1061.
12. О.П. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskiy, Yu. E. Grabovskiy, E.L. Pavlenko, V.G. Poroshin, T.V. Rodionova, L.V. Poperenko, V.S. Stashchuk, V.V. Shlapatskaya, P. Scharff. Changes in crystal structure of fullerene films at alloying and radiation defects formation // *Func. Mater.* 2006, v. 13, N 3, p. 406–410.
13. М. Nunez-Reguero, L. Marques, J-L. Ilodeau, M. Perroux. Polymerized Fullerite structures // *Phys. Rev. Lett.* 1995, v. 74, N2, p. 278–281.
14. S. Kawasaki, Y. Matsuoka, A. Zao, F. Okino, H. Touhara, K. Suito. High pressure behavior of single-walled carbon nanotubes and polymerized fullerenes // *J. Phys. Chem. Sol.* 2004. v. 65, p. 327–331.
15. R. Roding, T. Wagberg, B. Sundqvist. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of the single- and double-bonded two-dimensional polymers Na<sub>n</sub>Li<sub>4-n</sub>C<sub>60</sub> // *J. Phys. Chem. Sol.* 2004. v. 65, p. 355–357.
16. S. Kawasaki, A. Zao, Y. Matsuoka, S. Komiyama, F. Okino, H. Touhara, K. Suito. Elastic properties of pressure-polymerized fullerenes // *Sol. Stat. Communic.* 2003, v. 125, p. 637–640.
17. T. Braun, H. Rausch, J. Mink. Raman spectroscopy of the effect on reactor neutron irradiation on the structure of polycrystalline C<sub>60</sub> // *Carbon-2005*, v. 43, p. 840–873.
18. A.V. Talyzin, A. Dzvillevski, T. Wagberg. Temperature dependence of C<sub>60</sub> Raman Spectra up to 840 K. *Sol. State Communic.* 2006, v. 125, p. 178–181.
19. О.П. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi, Yu.I. Prylutskiy, L.V. Poperenko, V.S. Stashchuk, V.G. Poroshin, E.L. Pavlenko, V.V. Shlapatskaya, P.V. Scharff. Dose dependences of the optical properties of fullerene films subjected to the electron irradiation // *Thin Sol. Films*. 2006, v. 495, p. 365–367.
20. J.M. Auerhammer, T. Kim, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, N. Tagmatourghis, K. Prassides.

Vibrational and electronic excitations of (C<sub>59</sub>N<sub>2</sub>)  
//*Sol. State Commun.* 2001, v. 117, p. 697–701.

21. J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, T. Hara. The  
electron transport properties of photo- and elec-

tron-beam-irradiated C<sub>60</sub> films //*J. Phys. Chem.  
Sol.* 2004, v. 65, p. 343–348.

### **РАДІАЦІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ ПЛІВОК C<sub>60</sub> ПРИ ДОЗОВИХ НАВАНТАЖЕННЯХ, СТВОРЮВАНИХ ЕЛЕКТРОННИМ ОПРОМІНЕННЯМ**

***О.П. Дмитренко, М.П. Куліш, Ю.І. Прилуцький, О.Л. Павленко, В.І. Попенко, Ю.Є. Грабовський,  
В.С. Стащук, М.М. Білий, Т.В. Родіонова, В.В. Шлапацька, П. Шарф***

Досліджено вплив високоенергетичного електронного опромінення (E<sub>e</sub>=1,8 МэВ) при дозових навантаженнях від 1,0 до 20,0 МГр на кристалічну структуру, електронні і коливальні спектри плівок фулеритів C<sub>60</sub>. Рентгенівська дифракційна картина, спектри раманівського розсіяння та оптичної провідності показують, що радіаційні пошкодження у всьому використуваному інтервалі доз поглинання призводять до незначної деградації молекул C<sub>60</sub>. В основному, радіаційне дефектоутворення сприяє зшикам сусідніх молекул, що призводить до слабкої димеризації і полімеризації кристалічної структури фулеритів.

### **RADIATION DAMAGES OF C<sub>60</sub> FILMS UNDER HIGH ENERGETIC ELECTRON IRRADIATION EXPOSURE**

***O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyi, E.L. Pavlenko, V.I. Popenko, Yu. E. Grabovskyy,  
V.S. Stashchuk, N.M. Belyi, T.V. Rodionova, V.V. Shlapatskaya, P. Scharff***

Influence of high energetic (E<sub>e</sub>=1.8 meV) electron irradiation (dose from 1.0 to 20.0 MGy) on C<sub>60</sub> fullerite films crystal structure, electron and vibrational spectrums is investigated. The results of X-ray's diffraction, Raman spectroscopy and optical conductivity show that radiation damages lead to slight degradation of molecules C<sub>60</sub> in all range of absorbed doses. In general radiative defect formation promotes "stitching" of neighboring molecules that result in weak dimerization and fullerite crystal structure polymerization.