

РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ І ПОШКОДЖЕННЯ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ C_{60} ІОНАМИ Fe

*О.П. Дмитренко, В.А. Брусенцов, О.Л. Павленко, М.П. Куліш, Т.О. Буско,
Ю.Є. Грабовський, М.А. Заболотний, В.В. Стрельчук, Б.М. Романюк*

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ, Україна;

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

Розглянуто результати опромінення тонких плівок фулеритів C_{60} ($d = 1000$ нм) іонами Fe^+ з енергією $E = 140$ кеВ і дозами від $1,2 \cdot 10^{12}$ до $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². Застосування методів раманівської спектроскопії і рентгенівської дифракції вказують, що в результаті бомбардування молекул C_{60} іонами Fe^+ мають місце формування димерів і полімерів з орторомбічною і тетрагональною структурами, властивих полімерним фазам, що утворюються при високих тисках і температурах. З підвищенням дози полімерна структура зникає і з'являється аморфна фаза вуглецю з включенням нанокристалічних шарів графіту.

1. ВСТУП

У конденсованому стані молекули C_{60} утворюють молекулярні кристали, в яких фулериени взаємодіють між собою за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. У таких кристалах без прикладання зовнішніх збурень існують високотемпературна ГЦК-фаза з параметром ґратки 1,4177 нм та низькотемпературна фаза з примітивною коміркою і параметром ґратки 1,39 нм. Температура фазових перетворень дорівнює $T_c = 260$ К. При температурах, менших за $T = 100$ К, утворюється аморфна фаза скла. В ГЦК щільноупакованій структурі (густина $\rho = 1,72$ г/см³) відстань між найближчими молекулами $C_{60} - C_{60}$ дорівнює 1,002 нм, що призводить до значних розмірів октаедричних з радіусом 0,207 нм і тетраедричних з радіусом 0,112 нм пор [1]. Доречно відмітити, що у випадку приготування плівок молекул C_{60} параметр ґратки ГЦК-фази може змінюватися, більше того, можливим є утворення ГЦУ-фази з параметрами ґратки $a = 1,020$ нм і $c = 1,638$ нм [2]. Наявність вказаних структурних змін призводить до їх впливу на різноманітні фізичні та хімічні властивості. У значно більшій мірі змінюються властивості фулеритів у випадку їх димеризації або полімеризації, при яких між молекулами C_{60} на заміну ван-дер-ваальсовій взаємодії встановлюються ковалентні зв'язки. Поява таких зв'язків є можливою лише при зовнішньому збуренні молекул C_{60} у кристалах. Існують різні методи такого збурення. До них належить фотополімеризація [3], індуквана фотонами світла у звичайному ультрафіолетовому або в більш енергетичному діапазонах. Полімеризація може бути досягнута за рахунок помірних квазігдростатичних стиснень у діапазоні 5...20 ГПа та високих температур в інтервалі 300...1800 °С [4]. Вона може бути також одержана у випадку легування фулеритів лужними металами (K, Na, Rb, Cs) [5]. Фулерити полімеризуються в результаті їх опромінення електронними променями з енергією прискорення електронів від ~ 150 до 1500 еВ [6] або бомбардування швидкими легкими і важкими іонами [7].

У всіх випадках полімеризації ковалентні зв'язки між молекулами C_{60} реалізуються за механізмом [2+2] циклопід'єднання з утворенням С-С міжмолекулярних зв'язків у вигляді чотирьох-гілкового кільця, при якому димер має гантелеподібну форму [8]. При електронному опроміненні виявлено виникнення більш складних механізмів ковалентної взаємодії, при якій структура димера має вигляд земляного горіха внаслідок коалесценції молекул C_{60} [9]. Така коалесценція може включати не лише димери, а також більш складні комплекси, які можуть перетворюватися в трубочату, гофровану структуру.

Залежно від умов полімеризації для всіх методів її синтезу на кожен молекулу може приходитися один, два, чотири і шість можливих [2+2] циклопід'єднань. Залежно від їх кількості можливим є ковалентний зв'язок даної молекули з однією сусідньою з породженням димеру, з двома, чотирма, шістьма сусідніми молекулами, що призводять до появи на заміну ГЦК-фази орторомбічної, тетрагональної, ромбоєдричної або 3D-полімеризованої фази молекул C_{60} з псевдотетрагональною ґраткою. Кожна з цих структур є наслідком перебудови ґратки ГЦК-фази внаслідок встановлення хімічної взаємодії між молекулами вздовж напрямку діагоналі грані, що приводить до однорозмірної (1D- C_{60}) орторомбічної фази, між молекулами, що знаходяться на площині грані типу (100) при наявності чотирьох [2+2] під'єднань на кожен молекулу або між шістьма молекулами, які розміщені на площині (111) ГЦК-структури. У двох останніх випадках утворюється двохрозмірна сітка (2D- C_{60}), присутність якої призводить до вказаних вище тетрагональної і ромбоєдричної (точкова група симетрії D_{3a} , просторова група $P\bar{3}m1$) структур [10]. Трьохрозмірна структура (3D- C_{60}) реалізується при високих тисках (20 ГПа) і температурах (~ 1200 °С) і описується $Immm$ просторовою групою симетрії з параметрами ґратки $a = b = 0,99$ нм і $c = 1,070$ нм.

Очевидно, що із зміною структури суттєво змінюються властивості полімеризованих фаз у порівнянні з ГЦК-простою фазою C_{60} . Так, твердість 3D- C_{60} -структури досягає значення, яке властиве для діамантових зразків, а її електронна структура

стає аналогічною до металевих матеріалів з великою густиною станів на рівні Фермі на відміну від ГЦК-фази фулериту, яка є напівпровідником з шириною забороненої зони $\sim 1,8$ eV [11]. З іншого боку, при малих тисках (~ 5 ГПа) і температурах у діапазоні 300...400 °С, як і при великих дозах ультрафіолетового випромінювання, відбувається перехід від ГЦК-структури до стисненої ГЦК-фази з параметром ґратки 1,380 нм, а при більш помірних умовах у твердому фулериті з ГЦК-фазою в основному з'являються димери.

Важливу роль у стимулюванні полімерних фаз відіграє іонне випромінювання, яке дає широкі можливості для модифікації структури, фізичних і хімічних властивостей. Такі можливості обумовлені широким спектром параметрів, а саме: сортом частинок, їх зарядом, енергією бомбардуючих іонів, флюенсом, температурою мішені, які дуже впливають на механізми взаємодії падаючих іонів з молекулами C_{60} в фулеритах. При такій взаємодії можливим є не лише полімеризація фулеритів, а також і руйнування молекул C_{60} , яке призводить до знешкодження ГЦК-ґратки і полімеризованих кристалічних фаз з утворенням аморфної структури з атомів вуглецю. Це, в свою чергу, супроводжується протіканням у фулеритах складних процесів, інтенсивність кожного з яких визначається багатьма чинниками і не може бути однозначно спрогнозована.

В даній роботі методами рентгенівської дифракції, атомно-силової мікроскопії, раманівської спектроскопії досліджуються механізми стимуляції радіаційних перетворень у плівках C_{60} при їх бомбардуванні іонами Fe з енергією 140 кеВ і різними флюенсами.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки C_{60} були отримані шляхом вакуумної сублімації порошку C_{60} (чистота 99,99%) від нагрітих до 400 К Si (100) підкладках (товщина плівок $D = 1000$ нм) і опромінені іонами Fe^+ , енергія яких $E = 140$ кеВ і флюенсами в межах від 10^{12} до 10^{14} іон/см². Кристалічна структура вивчалася методами рентгенівської дифракції ($\lambda = 1,7902$ Å, СоКа-опромінення), коливна структура вивчалася за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (Jobin Івон Т64000 спектрометр, Аг-лазер, $\lambda_{36} = 514,5$ нм). Потужність лазерного опромінення не перевищувала 2 Вт·см² для уникнення ефектів фотополімеризації. Аналіз смуг коливань і ДРЛ-відображень здійснено шляхом чисельного розкладання експериментальних смуг на елементарні складові Лоренца. Розрахунки взаємодії Fe опромінення фулериту проводили за допомогою програмного пакету SRIM 2008.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Проходження іонів через тверду фазу C_{60} супроводжується втратами енергії на ядерну підсистему за рахунок пружних співударів та на збудження електронів, яке відбувається внаслідок непружної взаємодії падаючих іонів з електронною підсистемою. Ці втрати із зростанням енергії іонів

змінюються різним чином. Так, при збільшенні енергії її втрати на ядерну підсистему виходять на насичення, а внесок у збудження електронів збільшується пропорційно енергії. Якщо врахувати [12], що полімеризація відбувається за рахунок збудження електронів атомів вуглецю, то внаслідок зростання енергії іонів майже на всьому шляху їх руху відбувається утворення ковалентної міжмолекулярної взаємодії. Із зменшенням енергії іонів за рахунок їх гальмування електронами зростає внесок енергії, який передається ядрам атомів, що може призводити до виникнення радіаційних дефектів з подальшим руйнуванням молекул C_{60} і, як наслідок, до аморфізації кристалічної структури. Саме з цієї причини важливим параметром, який визначає протікання процесів полімеризації та аморфізації у фулеритах C_{60} , є відношення E/M (МеВ/атом), де E і M відповідають енергії та масі падаючих іонів, оскільки воно визначає швидкість втрати енергії на електронні збудження S_e та на ядерну підсистему S_n . Для випадку $E/M \geq 1$ МеВ/атом величина S_e суттєво перевищує S_n , і тому бомбардування плівок C_{60} тяжкими швидкими іонами при малих дозах переважно стимулює полімеризацію фулеренів [7]. Більш складними є процеси модифікації структури плівок C_{60} при їх опроміненні важкими іонами з помірними енергіями в діапазоні 10...200 кеВ. Для таких енергій втрати енергії на збудження електронів мало відрізняються від втрат енергії на створення радіаційних дефектів. Тож для іонів Fe^+ з енергією $E = 140$ кеВ до відповідності результатів розрахунків, які виконані із застосуванням відомого пакету програм SRIM-2008.04, $S_e = (dE/dx)_e = 3,622 \cdot 10^1$ eВ/Å, а $S_n = (dE/dx)_n = 7,159 \cdot 10^1$ eВ/Å.

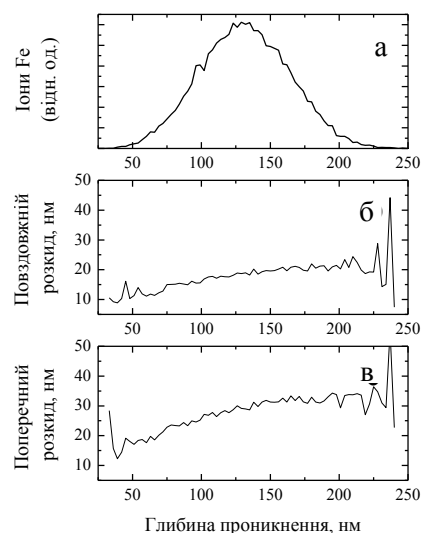


Рис. 1. Глибина проникнення (а), повздовжній (б) і поперечний (в) розкиди іонів Fe^+ , бомбардуючих плівку C_{60} з енергією $E = 140$ кеВ. (Товщина плівки 1000 нм, підкладинка Si (100), моделювання зображення із застосуванням пакету програм SRIM-2008.04)

При цьому можна очікувати, що ймовірність полімеризації і аморфізації буде майже однаковою. Разом з тим, необхідно врахувати, що не лише бомбардуючі іони взаємодіють з молекулами. Як

видно з рис. 1, іони Fe^+ взаємодіють з фулеренами по всій глибині проникнення, яка дорівнює 130,1 нм при повздовжньому, рівному 18,4 нм, і поперечному, рівному 28,8 нм, розкидах.

Майже на всій глибині проникнення в результаті пошкодження молекул енергія віддачі атомів дорівнює 70...80 еВ/(А·іон) (рис. 2).

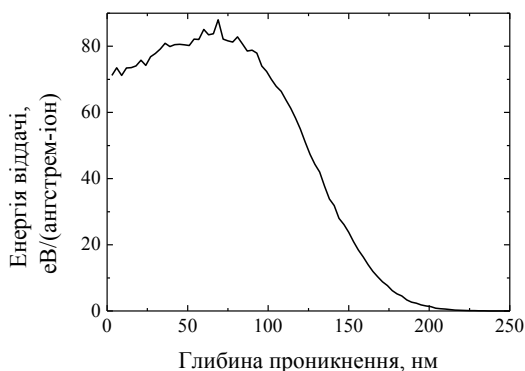


Рис. 2. Розподіл енергії віддачі атомів вуглецю з глибиною проникнення іонів Fe^+ з енергією $E = 140$ кЕВ, які бомбардують плівку фулеритів C_{60}

В результаті з фулеренами частково взаємодіють також вторинні частинки. Крім того, деяка частина енергії іонів втрачається на іонізацію атомів вуглецю в молекулах C_{60} (рис. 3).

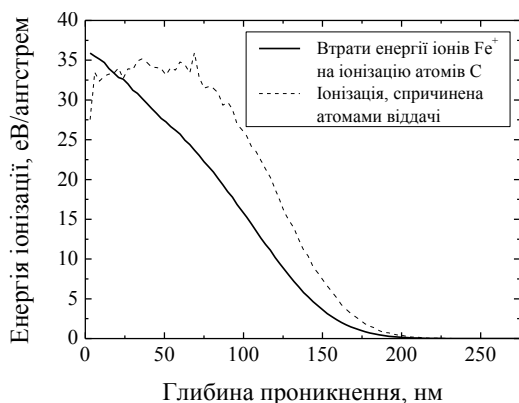


Рис. 3. Розподіл втрат енергії на іонізацію атомів вуглецю та числа утворених іонів з глибиною проникнення іонів Fe^+ з енергією $E = 140$ кЕВ, які бомбардують плівку фулеритів C_{60}

Важливо відмітити і те, що бомбардуючі атоми Fe^+ не проникають за межі товщини плівки C_{60} , і тому має місце імплантація іонів заліза в октаедричні та тетраедричні пори кристалічної структури C_{60} , що також може впливати на процес полімеризації.

Полімеризація однієї частини молекул і аморфізація іншої при зіткненнях іонів і вибитих ними вторинних частинок з фулеренами в опромінюючому об'ємі супроводжуються попаданням у даний об'єм інших іонів. При цьому крім додаткового ефекту полімеризації і аморфізації непошкоджених молекул, можливим є руйнування фулеренів, які знаходяться в полімеризованому стані. Очевидно, що ймовірність таких процесів визначається дозою опромінення. Із зростанням

доз, частина молекул, яка полімеризується, проходить через максимум, і при великих дозах зменшується за рахунок пошкодження полімерної фази фрагментами зруйнованих молекул. Доля аморфної фази із збільшенням дози зростає і при великих значеннях виходить на насичення [13].

В результаті опромінення іонами Fe^+ структура фулериту C_{60} змінюється, що призводить із зростанням дози до суттєвої трансформації спектрів раманівського розсіяння світла (рис. 4).

Вже при дозі опромінення $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см² спостерігається зростання загального фону раманівського розсіяння в області частот 1000...1600 см⁻¹, а також зростання інтенсивності лінії, обумовленої коливною модою $H_g(8)$, по відношенню до інтенсивності коливної моди $A_g(2)$.

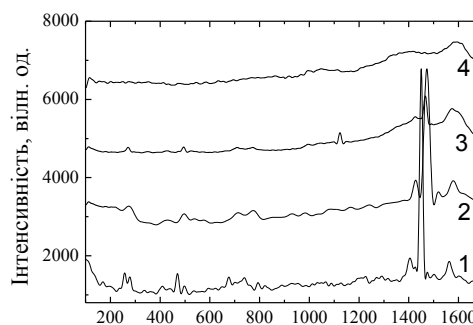


Рис. 4. Спектри раманівського розсіяння світла для плівок фулериту до (1) і після опромінення іонами Fe^+ з енергією $E = 140$ кЕВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² (4). (Товщина плівки 1000 нм, підкладинка Si (100), довжина хвилі збудження $\lambda = 514,5$ нм, потужність лазерного пучка 2 Вт/см², температура $T = 300$ К)

Така поведінка раманівського розсіяння також зберігається у випадку більш високого флюенса ($1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см²). При цій дозі важливо відмітити, що пік коливної моди $A_g(2)$, яка найбільш чутлива до структурних змін [14], зберігається, але його інтенсивність зменшується. Крім того, спостерігається суттєве розширення смуги розсіяння поблизу піка коливної моди $H_g(7)$, яка майже зникає. В області більш низьких частот піки коливних мод A_g та H_g зберігаються. Катастрофічна зміна спектра раманівського розсіяння з'являється при флюенсі $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². Вона характеризує його повною перебудовою, при якій лінії коливних мод фулериту зникають, а виникають нові широкі смуги, що властиві аморфному вуглецю та нанокластерам графіту.

Перехід від кристалічної до аморфної фаз під дією іонного опромінення, як одна із важливих особливостей модифікації структури вуглецевих матеріалів, спостерігається для різних типів іонів і їх енергій. Разом з тим, процес аморфізації в твердих C_{60} дуже відрізняється від інших алотропних фаз вуглецю, оскільки на нього накладається процес полімеризації молекул C_{60} . Наявність таких складних процесів, обумовлених утворенням ковалентних зв'язків між молекулами при збудженні їх електронної підсистеми, та руйнація молекул внаслідок радіаційно-

стимульованої генерації вакансій на каркасі визначають різну ефективність кожного з них в залежності від умов опромінення і відповідного впливу на структурно-чутливі характеристики, в тому числі на раманівське розсіяння і інфрачервоне поглинання.

Так, при опроміненні плівок C_{60} іонами D_2^+ з енергією 5 кеВ і дозами до $7,4 \cdot 10^{15} D^+/cm^2$ вже при дозі $0,5 \cdot 10^{15} D^+/cm^2$ відмічається поява смуг D і G аморфного вуглецю (а-с) [15]. При підвищенні дози до максимального значення в матриці фази а-с спостерігається поява нанокластерних шарів графіту, розміри яких збільшуються з ростом флюенса. Це підтверджується також змінами в положенні і напівширині лінії C_{1s} остова. Зникнення ліній коливних мод C_{60} , в тому числі найбільш інтенсивної пентагональної пінч-моди $A_g(2)$, і поява смуг D і G фази а-с у випадку опромінення іонами C_{12}^{2+} з енергією 7 МеВ має місце при дозі $1,1 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 [16]. При менших дозах спостерігається зменшення інтенсивності лінії $A_g(2)$, її розширення з виникненням $A_g(2)$ -подібних ліній з частотами, які менші за величину $1469 cm^{-1}$, та накладання цих ліній на пік моди $H_g(7)$, частота якої для чистих фулеритів C_{60} дорівнює $1424 cm^{-1}$ [5]. Зникнення лінії $A_g(2)$ і поява смуг D і G фази а-с при бомбардуванні іонами бору з енергією 50...80 кеВ відбувається при дозі $1 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 . Хімічна модифікація фулеренів при таких умовах випромінювання також характеризується зникненням всіх піків при 527, 576, 1183, 1429 cm^{-1} , які властиві неопроміненим фулеритам C_{60} , при дозі $1 \cdot 10^{15}$ іон/ cm^2 [7]. Останні результати також свідчать про руйнування молекул C_{60} і формування фази а-с. Аналогічним чином відбувається зміна спектрів раманівського розсіяння та інфрачервоного поглинання при застосуванні для опромінення плівок фулеритів C_{60} іонів $^{56}Fe^+$ з енергіями 70, 160 893, 980 МеВ в інтервалі флюенсів $5 \cdot 10^{10} \dots 8 \cdot 10^{13}$ іон/ cm^2 . Із зростанням дози та втрат енергії на збудження електронів S_g спостерігається зниження ікосаедричної симетрії молекул C_{60} внаслідок полімеризації, а також руйнування молекул, при якому ГЦК кристалічна фаза фулеритів і полімеризовані структури трансформуються у фазу аморфного вуглецю [15].

Оскільки димеризація молекул C_{60} і полімеризація супроводжуються виникненням $A_g(2)$ -подібних ліній, то дозова залежність утворення таких фаз може бути визначена при детальному вивченні компонент інтенсивності поблизу лінії $A_g(2)$, частота якої для чистих фулеритів C_{60} , як відмічалось, дорівнює $1469 cm^{-1}$.

На рис. 5 наведено розклад смуг раманівського розсіяння поблизу піка $A_g(2)$ з виділенням його компонент від плівки фулеритів C_{60} до і після опромінення іонами Fe^+ з різними дозами.

При дозі $1 \cdot 10^{12}$ іон/ cm^2 видно незначні зміни піка $A_g(2)$, які викликані появою його асиметрії, що дозволяє представити його у вигляді двох компонент. Одна з них відповідає самому піку $A_g(2)$, частота якого $1469 cm^{-1}$, а друга – $A_g(2)$ -подібному максимуму з частотою $1466 cm^{-1}$. Відомо, що мода

$A_g(2)$ дуже чутлива до руйнування π -зв'язків, які є складовими подвійних зв'язків між атомами вуглецю, які знаходяться на межі між сусідніми гексагонами каркасу молекули C_{60} . Таке руйнування цих зв'язків супроводжується утворенням ковалентних міжмолекулярних зв'язків, тобто спостерігається процес переходу від sp^2 -гібризованих станів до sp^3 -станів з формуванням [2+2] циклопід'єднання між атомами вуглецю сусідніх молекул. Мода $A_g(2)$ зсувається за частотою, що пропорційно до числа міжмолекулярних ковалентних зв'язків, які приходяться на одну молекулу [5].

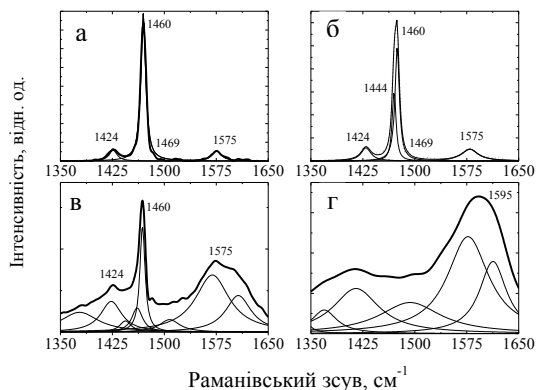


Рис. 5. Розклад смуг раманівського розсіяння поблизу піка коливної моди $A_g(2)$ від плівки фулерита C_{60} до (а) і після опромінення іонами Fe^+ з енергією $E = 140$ кеВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (б), $1,2 \cdot 10^{13}$ (в) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/ cm^2 (г)

Часткова втрата π -зв'язків з утворенням димерів призводить до зміщення лінії $A_g(2)$ на величину $\sim 5 cm^{-1}$. При утворенні лінійних ланцюгів, при якому відбувається перехід до орторомбічної структури, на кожен молекулу C_{60} приходиться два ковалентних зв'язки між молекулами, зміщення частоти пентагональної пінч-моди зростає до величини $\sim 10 cm^{-1}$. Поява полімеризованих сіток, які властиві структурам тетрагональної і ромбоедричної фаз, призводить до подальшого зміщення частот $A_g(2)$ коливної моди. Таке зміщення вказаної моди спостерігається при дозі $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/ cm^2 . Як видно з рис. 6, у спектрі раманівського розсіяння можна виділити наявність компонент з частотами 1469, 1460, 1444, 1424 cm^{-1} , які можуть бути віднесені до неополімеризованої фази та орторомбічної і тетрагональної фаз. Необхідно відмітити, що інтенсивність лінії зменшується, і вона стає співставною з інтенсивністю лінії $H_g(8)$. Крім того, остання розширюється і стає структурованою внаслідок появи компоненти з максимумом поблизу частоти 1595 cm^{-1} , яка вказує на формування графіту. Очевидно, що зростання інтенсивності і розширення лінії коливної моди обумовлені переходом sp^2 - sp^3 , тобто переходом у фулеритах C_{60} від кристалічної до аморфної фази з подальшим зародженням нанокристалів графіту. Як і лінія $A_g(2)$, пік $H_g(8)$ при полімеризації та аморфізації структури суттєво змінюється, але якщо інтенсивність першого

зменшується на фоні його розширення, то відносна інтенсивність, як і розширення, другого зростають.

Таким чином, опромінення з флюенсом $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² характеризується переходом до аморфної структури фулериту, на яку накладається його полімеризація з набором різноманітних структур, характерних для випадку полімеризації при підвищених тисках і температурах.

Доза $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² є достатньою для повної руйнації молекул C₆₀ і переходу до аморфної фази вуглецю, поява якої в спектрі раманівського розсіяння викликає виникнення D- і G-смуг. Разом з тим, як показує розклад на компоненти, ці смуги є складними, що відображає утворення не лише аморфної фази, а також нанокристалічних шарів графіту. Про це свідчить поява компоненти розсіяння з частотою поблизу 1595 см⁻¹, яку зв'язують зі вказаною структурою [5].

Підтвердженням наявності полімеризації і аморфізації структури фулеритів C₆₀ при іонному опроміненні є результати рентгенівської дифракції (див. рис. 6).

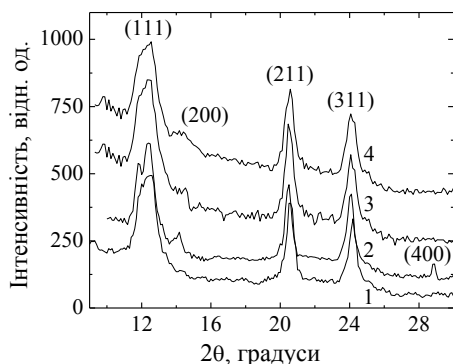


Рис. 6. Картина рентгенівської дифракції від плівок фулериту C₆₀ до (1) і після опромінення іонами Fe⁺ з енергією E = 140 кеВ для флюенсів $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² (4). (Товщина плівки 1000 нм, підкладка Si (100), рентгенівське випромінювання CoK_α (λ = 0,17902 нм), температура T = 300 К)

Необхідно відмітити, що для всіх доз в основному зберігається дифракційна картина, яка властива ГЦК-фазі. Очевидно, що внаслідок проходження рентгенівських променів на глибину, яка значно перевищує довжину проєкційного пробігу іонів, ця картина відповідає як імплантованим, так і непошкодженим шарам фулериту. З цієї причини поверхнева зміна структури за рахунок полімеризації та аморфізації молекул C₆₀ накладається на вихідну ГЦК-структуру, яка дає основний внесок у дифракційну картину. Разом з тим, ретельний розгляд цієї картини після опромінення дозволяє показати, що в фулеритах відбувається ряд структурних перетворень, які були встановлені з аналізу раманівського розсіяння. Дійсно, якщо навіть припустити, що ГЦК-фаза при опроміненні зберігається, то з підвищенням дози параметр ґратки зменшується від значення a = 1,434 нм у вихідному стані до величини a = 1,433 нм для дози $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см², a = 1,430 нм для $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см² та

a = 1,416 нм для $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². Таке зменшення параметра ґратки є проявом поверхневих змін структури плівок фулеритів C₆₀, обумовлених стисненням ГЦК-фази за рахунок появи ковалентно-міжмолекулярних зв'язків. Поява аморфізації структури призводить до зростання інтенсивності фону рентгенівського розсіяння та зменшення інтенсивності дифракційних піків, що особливо помітно для найбільшої фази $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см². На полімеризацію дифракції також вказує виникнення максимуму дифракції поблизу піка (200) ГЦК-фази, який для останньої відсутній. Поява такого піка характерна для полімеризованих структур у плівках C₆₀ [1]. На рис. 7 показано розклад дифракційних максимумів у вихідному стані і після опромінення іонами Fe⁺.

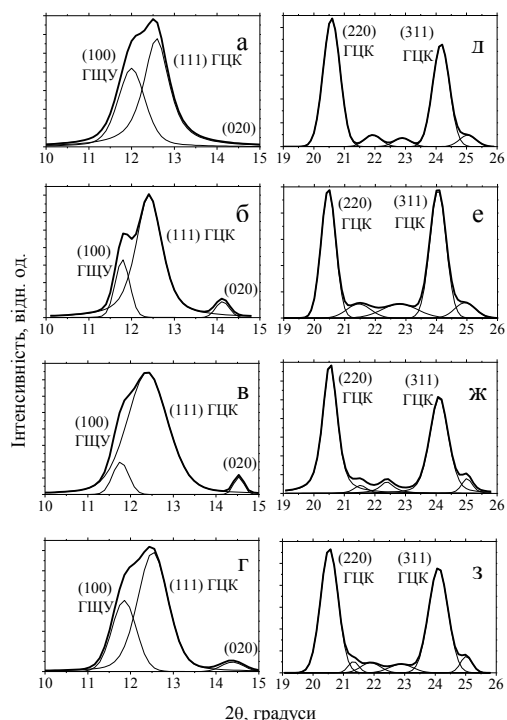


Рис. 7. Розклад інтерференційних максимумів на елементарні компоненти Лоренца поблизу дифракційних піків ГЦК-ґратки до (а, д) і після опромінення іонами Fe⁺ з енергією E = 140 кеВ і флюенсами $1,2 \cdot 10^{12}$ (б, е), $1,2 \cdot 10^{13}$ (в, ж) та $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² (з, з)

Видно, що вже у вихідному стані для лінії (111) спостерігаються два піки, що є наслідком присутності в плівці двох структур, власне ГЦК-фази і ГЦУ. З опроміненням іонами всі дифракційні піки трансформуються з формуванням компонент, які можуть бути віднесені до орторомбічної і тетрагональної полімеризованих фаз. Для дози опромінення $1,2 \cdot 10^{12}$ іон/см² параметри ґратки орторомбічної структури дорівнюють a = 1,316; b = 1,458; c = 1,566 нм, а для тетрагональної фази – a = b = 1,312; c = 1,450 нм. Із зростанням дози до величини $1,2 \cdot 10^{13}$ іон/см², ці параметри для вказаних структур дорівнюють a = 1,331; b = 1,417; c = 1,572 нм та a = b = 1,336; c = 1,417 нм відповідно. У випадку флюенса $0,66 \cdot 10^{14}$ іон/см² розглянуті параметри мають a = 1,298; b = 1,433;

$c = 1,552$ нм та $a = b = 1,305$; $c = 1,433$ нм відповідно.

Необхідно відмітити, що одержані параметри ґраток відрізняються від їх значень, які характерні для полімеризованих і пошкоджених структур при застосуванні високих тисків і температур електронного опромінення [17].

Разом з тим, очевидним є спотворення ГЦК-фази, обумовлене імплантацією іонів [18], яке реалізується в покладанні на вихідну ГЦК- і ГЦУ-структури різних полімеризованих і аморфізованих фаз.

ВИСНОВКИ

В результаті опромінення плівок фулеритів C_{60} іонами Fe^+ з енергією $E = 140$ кеВ значну роль відіграють полімеризація молекул за рахунок створення між ними ковалентних зв'язків і аморфізація структури внаслідок зіткнень бомбардуючих іонів з ядрами атомів вуглецю на каркасі фулеренів. Оскільки величина втрат енергії іона на зміщення атомів вуглецю S_n близька до втрат енергії іона на збудження електронів S_e , то вже за малих доз опромінення суттєвими є пошкодження молекул, на які накладається їх полімеризація при утворенні зв'язків, що перевищують ван-дер-ваальсівські. Виникнення полімерних і аморфних структур супроводжується перебудовою раманівського та рентгенівського дифракційного спектрів, які вказують, що із зростанням дози опромінення має місце формування різних полімерних фаз, які властиві для полімерної структури при високих тисках і температурах, а також їх знешкодження у випадку аморфізації фулеритів, тобто утворення а-с-фази та нанокристалічних шарів графіту.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. I.S. Neretin, Yu.L. Slovohtov. Chemical crystallography of fullerenes // *Russ. Chemical Reviews*. 2004, v. 73(5), p. 455-486.
2. D. Faiman, S. Gozen, E.A. Katz, M. Koltun, N. Melnik, A. Shames, S. Shtutina. Structure and optical properties of C_{60} thin films // *Thin Sol. Films*. 1997, v. 295, p. 283-286.
3. A.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Dulkan, I.J. Amster. Photoinduced polymerization of solid C_{60} films // *Science*. 1993, v. 259, p. 955-957.
4. C.S. Sundar, P.Ch. Sahu, V.S. Sastry, G.N. Rao, V. Sridharan, M. Premila, A. Bharathi, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, D.V.S. Muthu, A.K. Sood. Pressure-induced polymerization of fullerenes: a comparative study of C_{60} and C_{70} // *Phys. Rev. B*. 1996, v. 53, p. 8180-8183.
5. R. Roding, T. Wagberg, B. Sundqvist. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of the single- and double bonded two-dimensional polymers $Na_nLi_{4-n}C_{60}$ // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. 2004, v. 65, p. 355-357.
6. Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. Electron stimulated polymerization of solid C_{60} // *Appl. Phys. Letters*. 1993, v. 64 (5), p. 577-579.
7. A. Yogo, T. Majima, A. Itoh. Damage and polymerization of C_{60} films irradiated by fast light and heavy ions // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 2002, v. 193, p. 299-304.
8. P. Zhou, Z.-H. Dong, A.M. Rao, P.C. Eklund. Reaction mechanism for the photopolymerization of solid fullerene C_{60} // *Chem. Phys. Letters*. 1993, v. 211, p. 337-340.
9. J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, T. Hara. The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated C_{60} films // *J. Phys. Chem. Sol.* 2004, v. 65, p. 343-348.
10. M. Nunez-Requeiro, L. Marques, J.L. Hodeau. Polymerized Fullerite Structures // *Phys. Rev. Lett.* 1995, v. 74, p. 278-281.
11. T.L. Makarova. Electrical and optical properties of monomer and polymerized fullerenes // *Fiz. Tech. Polupr.* 2001, v. 35, p. 257-293.
12. W. Oohara, H. Iwata, R. Hatakeyama. Fullerene dimmers produced by acceleration and collision of C_{60} negative ions // *Surf. And Coat. Tech.* 2007, v. 201, p. 5446-5450.
13. Y. Jin, C. Yao, Zh. Wang. Structural stability of C_{60} films under irradiation with swift heavy ions // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 2005, v. 230, p. 565-570.
14. A.M. Rao, P.C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro. Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C_{60} // *Phys. Rev. B*. 1997, v. 55, p. 4766-4773.
15. R. Ookava, K. Takahiro, K. Kawatsura, F. Nishiyama, Sh. Yamamoto, H. Naramoto. Structure of amorphized C_{60} films studied by Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *NIM B*. 2003, v. 206, p. 175-178.
16. A.C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000, v. 61, p. 14095-1410.
17. O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, N.M. Belyi, et al. Dose dependences of the optical properties of fullerene films subjected to the electron irradiation // *Thin solid films*. 2006, v. 495, p. 365-367.
18. O.L. Pavlenko, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, et al. Radiation-induced polymerization and damages of fullerite C_{60} under irradiation with Ti ions // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2011, N 2, p. 22-27.

Статья поступила в редакцию 16.02.2015 г.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОВРЕЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТОВ C₆₀ ИОНАМИ Fe

*О.П. Дмитренко, В.А. Брусенцов, О.Л. Павленко, М.П. Кулиш, Т.О. Буско, Ю.Е. Грабовский,
М.А. Заболотный, В.В. Стрельчук, Б.М. Романюк*

Рассмотрены результаты облучения тонких пленок фуллеритов C₆₀ ($d = 1000$ нм) ионами Fe⁺ с энергией $E = 140$ кэВ и дозами от $1,2 \cdot 10^{12}$ до $0,66 \cdot 10^{14}$ ион/см². Применение методов рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции указывает на то, что в результате бомбардировки молекул C₆₀ ионами Fe⁺ наблюдаются формирования димеров и полимеров с орторомбической и тетрагональной структурами, присущими полимерным фазам, образующимся при высоких давлениях и температурах. С повышением дозы полимерная структура исчезает и появляется аморфная фаза углерода с включением нанокристаллических слоев графита.

IRRADIATION-INDUCED POLYMERIZATION AND DAMAGES OF FULLERITE C₆₀ UNDER IRRADIATION WITH Fe IONS

*O.P. Dmytrenko, V.A. Brusentsov, O.L. Pavlenko, M.P. Kulish, T.O. Busko, Yu.E. Grabovskyi,
M.A. Zabolotny, V.V. Strelchuk, B.M. Romaniuk*

Results of thin fullerite C₆₀ films irradiation with Fe⁺ ions, energy of which is $E = 140$ keV and doses varied from $1.2 \cdot 10^{12}$ to $0.66 \cdot 10^{14}$ ions/cm² are considered. Raman spectroscopy and XRD data show that after irradiation of fullerenes C₆₀ with Fe⁺ ions dimmers and polymers with orthorhombic and tetragonal structures are formed that is similar to phases formed under high temperatures and pressure. At higher doses polymerized phases disappear because of destruction and formation of amorphous phase.