

**Е.Ф. Венгер, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба**

## **РАДИАЦИОННО- СТИМУЛИРОВАННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С ФУЛЛЕРЕНАМИ**

Исследованы радиационно-стимулированные процессы в гетероструктурах  $C_{60}/Si$ ,  $GeO_x/C_{60}/Si$  и  $C_{60}/\text{сплав ВТ6}$ , которые происходят под влиянием  $\gamma$ -облучения  $^{60}Co$ . Пленки толщиной 0,1–2 мкм осаждались на неподогретые подложки из порошка  $C_{60}$  вакуумной сублимацией. Выявлены радиационно-стимулированные изменения оптических и механических свойств гетеросистем при изменении дозы облучения от  $10^6$  до  $4 \cdot 10^8$  Р. Установлено, что они определяются развалом молекул  $C_{60}$  и появлением новых углеродных фаз (графитоподобной или алмазоподобной). Показана возможность уменьшения внутренних механических напряжений, повышения износостойкости и радиационной стойкости гетероструктур с фуллеренами.

**Ключевые слова:** гетероструктура, фуллерен,  $\gamma$ -облучение, релаксация механических напряжений, износостойкость.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Изучение физических явлений в наноструктурах является одним из актуальных направлений в физике и технике полупроводников. Их практическое использование требует поиска и усовершенствования новых технологий изготовления наногетероструктур. В последние годы синтезировано и предсказано огромное разнообразие наночастиц углерода (углерод-углеродных нанокомпозитов), которые имеют собственную атомную структуру, морфологию, размерность и проявляют широкое разнообразие физико-химических свойств [1]. В конце XX в. была обнаружена ранее неизвестная форма углерода — фуллерены. Это замкнутые кластеры с четным количеством атомов  $C_n$  ( $C_{20}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ ) с  $sp^2$  электронной конфигурацией. Атомы углерода в молекулах  $C_n$  имеют ковалентный тип связи, а молекулы фуллеренов в кристалле слабую молекулярную связь. Среди известных фуллеренов наиболее инертны и стабильны  $C_{60}$  [2, 3]. Это позволяет получать их в виде пленочного материала на различных подложках в различных матрицах, что расширяет возможности практического использования гетероструктур с фуллеренами [4].

Благодаря уникальным физическим свойствам фуллеренов [5], в том числе модификации их структуры, их исследованию уделяется все большее внимание. Модификация осуществляется в целях получения углеродных пленок, состоящих из ковалентно связанных молекул  $C_{60}$ , а также появления в них новых электронных, оптических и механических свойств. Наноструктура пленки обуславливает свойства гетеросистемы при активном на нее воздействии [6, 7].

Кремний остается одним из основных материалов электронной техники, а гетеросистемы с фуллеренами на кремниевой подложке перспективны для солнечных ячеек, сенсоров физических величин и других приборов опто- и микроэлектроники [8].

Здесь приведены результаты исследований радиационно-стимулированных эффектов, которые происходят в гетероструктурах с пленками фуллеренов  $C_{60}$  при облучении их  $\gamma$ -квантами  $^{60}Co$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

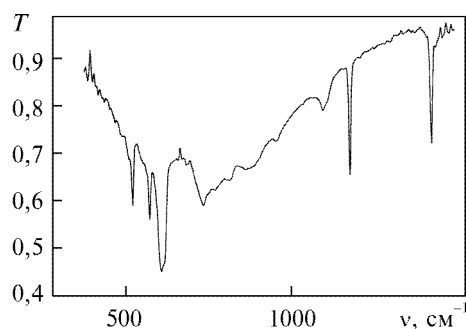
В твердом состоянии фуллерены существуют в форме микрокристаллитов. Они имеют низкую температуру сублимации (350 °С), что упрощает процесс конденсации сублимированных молекул  $C_{60}$  на подложке. Пленки получены термическим осаждением из молекулярного пучка в вакууме на подложки из кремния, полиэтилена, титанового сплава ВТ6, которые не подогревались во избежание возникновения в гетероструктурах термических напряжений. Кристаллики фуллеренов  $C_{60}$  помещались в танталовую эффузионную ячейку Кнудсена, нагрев которой осуществлялся резистивным методом. Толщина пленок (0,1–2 мкм) измерялась на интерферометре МИИ-4.

Для анализа структуры, состава пленок, внутренних механических напряжений (ВМН) использовался комплекс различных методов: инфракрасная фурье-спектроскопия, комбинационное рассеяние света (КРС), профилометрия, испытания на износ. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Фурье-спектры измерялись на фурье-спектрометре IFS-48 в геометрии на пропускание. Спектры КРС измерялись в геометрии на отражение с использованием автоматизированной установки, созданной на базе двойного монохроматора ДФС-24. Они возбуждались излучением аргонового лазера с длиной волны 514 нм. Для предохранения образцов от перегрева лазерное излучение фокусировалось цилиндрической линзой. Спектры регистрировались ФЭУ-16 в режиме счета фотонов. Величина и знак ВМН определялись из профиля изгиба гетеросистемы, записанного на профилометре М-201 и Talesurf-4. ВМН рассчитывались по формуле Стоуни [9], которая связывает упругую деформацию в пленке с кривизной изогнутой гетеросистемы. Облучение гетеросистем  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  осуществлялось в интервале доз  $10^6$ – $4 \cdot 10^8$  Р. Испытания на износ проводили на штифто-дисковом устройстве (pin-on-disk) в физиологическом растворе. Износ определяли по объему снятого полиэтилена «Chirulen» в паре трения с титановым сплавом ВТ6 после каждого 5-часового цикла трения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В фурье-спектрах пропускания и отражения на фоне интерференционной картины в пленках на подложках Si наблюдались узкие линии в области  $527$ ,  $576$ ,  $1180$  и  $1427$   $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1). Спектры КРС содержали колебательные моды с симметрией  $H_g$ ,  $A_g$  и  $H_g$  на частотах  $1425$ ,  $1470$  и  $1575$   $\text{cm}^{-1}$ . Линии, наблюдаемые в КРС и фурье-спектрах, характерны для фуллеренов  $C_{60}$  [8]. АСМ исследование показало равномерное расположение агломератов фуллереновых молекул на поверхности пленки с размером зерен 40 нм.



Облучение гетеросистем  $C_{60}/\text{Si}$   $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  приводило к изменению структуры ближнего порядка пленок, что следует из спектров КРС (рис. 2). Как видим, после облучения пленок дозой  $10^6$  Р спектр не изменился, за исключе-

Рис. 1. Фурье-спектр пропускания пленки фуллеренов  $C_{60}$  на кремниевой подложке; толщина пленки 2 мкм

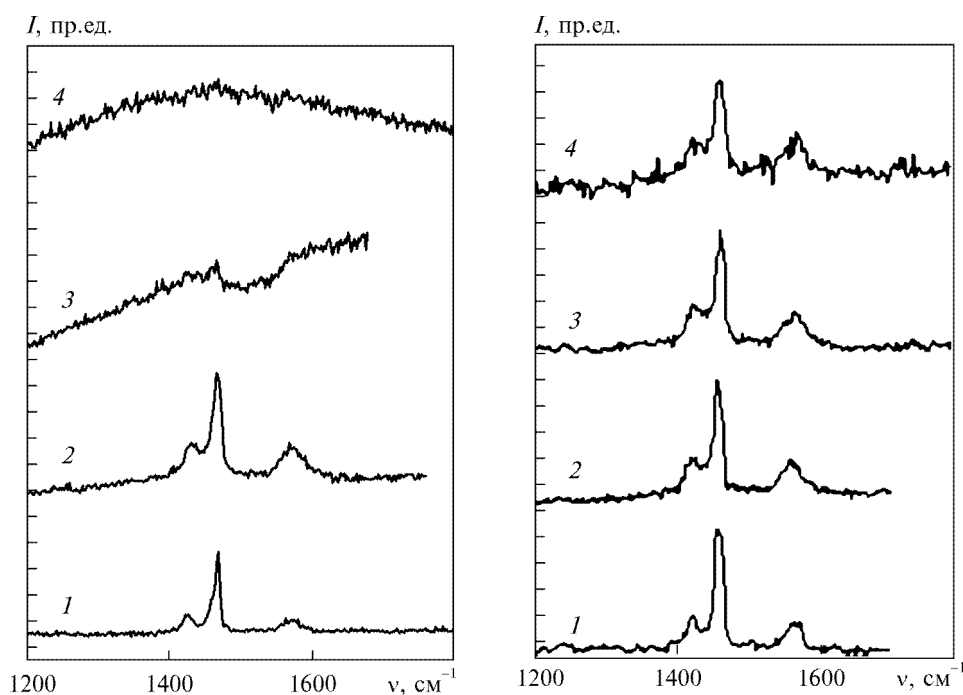


Рис. 2. Спектры КРС пленки  $C_{60}$  в гетеросистеме  $C_{60}/Si$  при разных дозах облучения  $\gamma$ -квантами: 1 — до облучения; 2 —  $\Phi = 10^6$  Р; 3 —  $\Phi = 5 \cdot 10^7$  Р, 4 —  $\Phi = 4 \cdot 10^8$  Р

Рис. 3. Спектры КРС пленки  $C_{60}$  в гетеросистеме  $GeO_x/C_{60}/Si$  при разных дозах облучения: 1 — до облучения; 2 —  $\Phi = 10^7$  Р; 3 —  $\Phi = 10^8$  Р; 4 —  $\Phi = 4 \cdot 10^8$  Р

нием появившегося слабого фона (кривая 2). Существенное возрастание фона, исчезновение линии  $1425\text{ см}^{-1}$ , уменьшение интенсивности линии  $1470\text{ см}^{-1}$ , появление широкой G-полосы вместо узкой полосы  $1575\text{ см}^{-1}$  происходило при дозе облучения  $5 \cdot 10^7$  Р (кривая 3). Спектр радикально изменялся (кривая 4) после облучения гетероструктур дозой  $4 \cdot 10^8$  Р. Во всем интервале частот наблюдалась сплошная полоса с максимумом при  $1470\text{ см}^{-1}$ . Такая трансформация спектров КРС объясняется распадом фуллеренов и образованием графитоподобной структуры под влиянием ионизирующего облучения. Подобная модификация структуры ближнего порядка наблюдалась также в спектрах КРС пленок, полученных из ионного пучка фуллеренов  $C_{60}$  [10]. Деструкция молекул приводит к появлению фотолюминесценции не в характерной для  $C_{60}$  инфракрасной области спектра, а в видимой [11,12]. Это объясняет наличие фона в спектрах КРС, который возрастает с увеличением доли распавшихся молекул.

Нанесение покрытия  $GeO_x$  на поверхность пленок не изменяло вид спектров КРС (рис. 3, кривая 1). Структура ближнего порядка сохранялась в них до дозы  $10^8$  Р (кривые 2 и 3). При дозе  $4 \cdot 10^8$  Р спектр мало изменился, что указывает на радиационную стойкость гетеросистем к  $\gamma$ -облучению. Рассмотрим возможный механизм повышения их радиационной стойкости. В процессе облучения окружающая атмосфера нагревается, кислород  $O_2$  конвертируется в озон  $O_3$ , который является сильным окислителем. Известно [13], что нагрев и деформация способствуют окиссации молекул  $C_{60}$  и разрыву в них углеродных  $C=C$  связей. В результате развала молекул фуллеренов в пленке образуются другие углеродные фазы (графитоподобная или алмазоподобная), а в спектрах КРС появляются новые колебательные моды. В процессе облучения слой

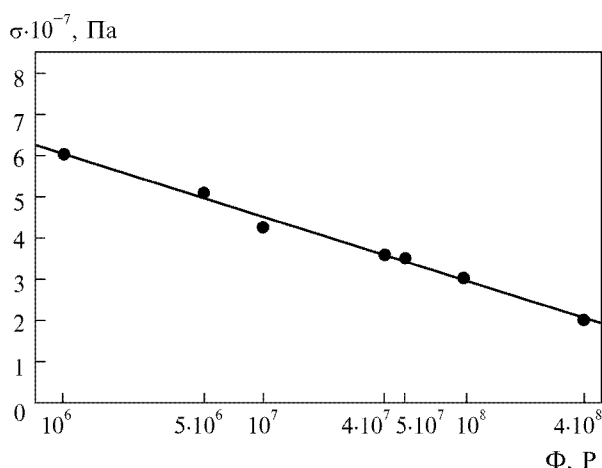


Рис. 4. Зависимость внутренних механических напряжений в гетеросистеме  $C_{60}/Si$  от дозы  $\gamma$ -облучения

$GeO_x$  окисляется, препятствуя доступу озона к молекулам фуллера и усложняя тем самым их распад.

В гетеросистемах  $C_{60}/Si$  сжимающие ВМН составляют  $8 \cdot 10^7$  Па. Они изменяются под действием  $\gamma$ -облучения. На рис. 4

приведена их зависимость от дозы облучения. Видно уменьшение ВМН с ростом дозы облучения. Этот факт объясняется увеличением плотности пленки при образовании графитоподобной фазы. Плотность фуллеренов ( $1,7 \text{ г/см}^3$ ) меньше плотности графита ( $2,265 \text{ г/см}^3$ ). С увеличением объемной плотности пленки уменьшается ее площадь, что понижает уровень напряжений сжатия в гетеросистеме. Подобный эффект наблюдался в алмазоподобных углеродных пленках на подложках Si [14]. ВМН сжатия возрастали при облучении гетеросистем ионами гелия и термическом отжиге, когда происходило уменьшение в пленке более плотной алмазоподобной фазы и увеличение менее плотной графитоподобной. Плотность пленки уменьшалась, а ее площадь увеличивалась, что приводило к возрастанию ВМН сжатия.

Сплав титана ВТ6 и высокомолекулярный полиэтилен «Chirulen» используются в эндопротезах тазобедренного сустава. Для повышения их качества была исследована возможность применения фуллеренов  $C_{60}$  и  $\gamma$ -облучения, которое способствует также санации эндопротезов. Пленки  $C_{60}$  ( $1,5 \text{ мкм}$ ) осаждались на диски из сплава ВТ6. Износостойкость полиэтилена при нанесении пленок на поверхность сплава ВТ6 на порядок превышала ее исходное значение. Более высокий результат получен после  $\gamma$ -облучения гетероструктур  $C_{60}/ВТ6$ . При дозе  $5 \cdot 10^6 \text{ Р}$  износ полиэтилена существенно снизился. Увеличение дозы до  $10^8 \text{ Р}$  незначительно повышало износостойкость полиэтилена.

На рис. 5 приведены спектры КРС пленок  $C_{60}$  на ВТ6 при разных дозах облучения. Появление полосы в области  $1530 \text{ см}^{-1}$  наряду с фуллереновыми модами (кривая  $I$ ) объясняется спариванием молекулярных орбиталей  $C_{2p}$  и  $Ti_{3d}$  с образованием

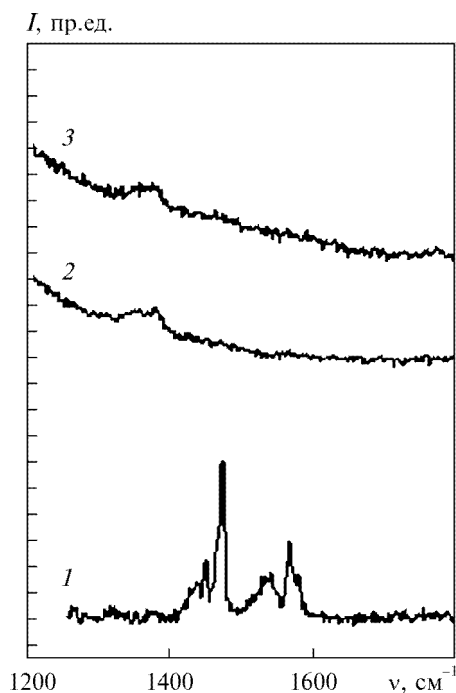


Рис. 5. Спектры КРС пленки  $C_{60}$  на сплаве титана ВТ6 при разных дозах  $\gamma$ -облучения: 1 — до облучения; 2 —  $\Phi = 5 \cdot 10^6 \text{ Р}$ ; 3 —  $\Phi = 10^8 \text{ Р}$ . Толщина пленки  $1 \text{ мкм}$

структуры  $Ti_xC_{60}$  [15]. (Этот факт способствовал радиационно-стимулированному улучшению омических титановых контактов в гетероструктурах с  $C_{60}$  при кратковременной СВЧ обработке [16].) Из рис. 5 следует, что молекулы фуллеренов распались при дозе  $5 \cdot 10^6$  Р, а ее дальнейшее увеличение слабо изменило спектр КРС (кривые 2 и 3). Наличие в спектрах  $D$ -полосы в области  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о стимулированной облучением трансформации структуры пленки с образованием алмазоподобной фазы, которая практически не изменялась с повышением дозы облучения. Этим объясняется слабая зависимость износостойкости эндопротезов с покрытием  $C_{60}$  после дозы  $\gamma$ -облучения  $5 \cdot 10^6$  Р.

## ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Среди эффектов, которые наблюдаются в гетероструктурах с фуллеренами после облучения их  $\gamma$ -квантами, прежде всего следует отметить распад молекул  $C_{60}$  и образование в пленке новых углеродных фаз. Именно такой распад стимулирует изменение исходных и появление новых свойств в облученной структуре. К ним относятся наличие новых полос в спектрах КРС и фотолюминесценции, уменьшение ВМН, улучшение износостойкости трущихся поверхностей. Предложены механизмы радиационно-стимулированной релаксации ВМН в гетероструктурах с фуллеренами, повышения их радиационной стойкости, а также повышения износостойкости составных частей эндопротезов суставов.

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук В.А. Юхимчуку за участие в проведении исследований.

**E.F. Venger, L.A. Matveeva, P.L. Neluba**

## RADIATION-STIMULATED EFFECTS IN HETEROSTRUCTURES WITH FULLERENES

We have presented results of  $^{60}Co$   $\gamma$ -radiation influence on physical properties of  $C_{60}/Si$ ,  $GeO_x/C_{60}/Si$ ,  $C_{60}/BT6$  alloy heterostructures.  $C_{60}$  films  $0.1\text{--}2\ \mu\text{m}$  thick were produced from  $C_{60}$  fullerene powder by sublimation in vacuum on unheated substrates. We have used IR and Raman spectroscopy, profilometry to determine the structure, composition and physical properties of heterostructures depending on irradiation dose in the  $10^6\text{--}4 \cdot 10^8$  R range. It has been revealed that  $C_{60}$  molecules decomposed after  $\gamma$ -irradiation and that new carbon structures form in the films with arising of new carbon phases (graphite-like or diamond-like ones). A possibility was shown to decrease the inner mechanical stresses, to increase wear resistance and radiation stability of heterostructures with fullerenes.

**Keywords:** heterostructure, fullerene,  $\gamma$ -irradiation, mechanical stress relaxation, wear-resistance.

1. *Наноалмазы и родственные углеродные материалы* / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. — Екатеринбург: УрО РАН, 2008. — 165 с.
2. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Кластер  $C_{60}$  — новая форма углерода // *Успехи физических наук*. — 1991. — **161**, № 7. — С. 173—191.
3. *Фуллерены — основа материалов будущего* / В.И. Трефилов, Д.В. Щур, Б.П. Тарасов и др. — Киев: АДЭФ-Украина, 2001. — 147 с.
4. *Future research needs for carbon based materials* / R.J. Nemanich, O. Auciello, J.L. Davidson et al. // *CIMTES 2002; 3rd Forum on New Materials 3rd Int. Conf. «Diamond and Other Carbon Materials»*. — Techna SRL, 2003. — С. 193—204.
5. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Фуллерены и структуры углерода // *УФН*. — 1995. — **165**, № 9. — С. 977—1009.
6. *Васин А.В., Высоцкий В.Г., Матвеева Л.А.* Наноструктура и радиационная стойкость углеродных перезарядных пленок // *Письма в ЖТФ*. — 1998. — **24**, № 15. — С. 79—84.

7. Структурная трансформация в пленках  $C_{60}$  под воздействием гелиевой плазмы тлеющего разряда / А.В. Васин, Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук, Э.М. Шпилевский // Там же. — 2001. — 27, вып. 21. — С. 65—70.
8. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // ФТП. — 2001. — 35, № 3. — С. 257—293.
9. Hoffman R.W. Mechanical properties of thin condensed films / G. Hass, R.E. Thun // Phys. of thin films. — New York; London: Academic Press, 1966. — 3. — P. 225—298.
10. Properties of carbon films obtained from  $C_{60}$  ion beams / H. Huck, E.B. Halac, A.G. Dall'asen et al. // CIMTES 2002; 3rd Forum on New Materials 3rd Int. Conf. «Diamond and Other Carbon Materials». — 2002. — P. 79—86.
11. Disorder assisted symmetry forbidden visible luminescence in fullerene  $C_{60}$  films / I.A. Yurchenko, S.A. Shilo, E. Burstein et al. // Proc. 1st Int. Autumn School-Conference «Solid State Physics: Fundamentals and Applications» (SSPFA'94). — Uzhgorod, Ukraine, Sept. 26—Oct. 4, 1994. — P. 88—98.
12. Васин А.В., Матвеева Л.А., Юхимчук В.А. Фотолюминесценция аморфного углерода в пленках а-С: $C_{60}$ , полученных осаждением фуллеренов  $C_{60}$  // Письма в ЖТФ. — 2002. — 28, вып. 14. — С. 32—37.
13. Thermal and stress-promoted oxidation of fullerite  $C_{60}$  / I.P. Manika, F.O. Muktepaleva, J.J. Maniks, J.J. Kalnacs // Тр. VII Международной конф. ICHMS' 2001 (16—22 сент. 2001, Крым, Украина). — 2001. — С. 610—611.
14. Механические напряжения в системе а-С:H/Si / А.В. Васин, А.Г. Гонтарь, Л.А. Матвеева и др. // Функциональные материалы. — 1999. — 6, № 6. — С. 355—358.
15. Metal-overlayer formation on  $C_{60}$  for Ti, Cr, Au, La and In: Dependence on metal- $C_{60}$  bonding / T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey et al. // Phys. Rev. B. — 1992. — 47, N 4. — P. 2389—2393.
16. Радиационная технология улучшения омических контактов к элементам электронной техники / Р.В. Конакова, Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева и др. // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2010. — 89, № 5—6. — С. 40—42.

Институт физики полупроводников  
им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины  
Проспект Науки, 41  
03028 Киев

Получено 15.03.2011