

Фототрансформация пленок C_{60} в присутствии и в отсутствие кислорода

© Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, А.Я. Вуль

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

(Поступила в Редакцию 23 июля 1998 г.
В окончательной редакции 4 сентября 1998 г.)

На пленках фуллеренов C_{60} , полученных дискретным испарением в квазизамкнутом объеме, методами эллипсометрии и резерфордского обратного рассеяния исследованы состав и структура, а также изменения, вызванные воздействием лазерного излучения. Исходная пленка характеризуется присутствием стабильного верхнего слоя толщиной 150 \AA и соотношением атомов углерода и кислорода 10:1. Формирование нерастворимой фототрансформированной фазы происходит при экспозиции как в вакууме, так и на воздухе, однако во втором случае изменение показателя преломления указывает на образование соединений с кислородом. Полной полимеризации материала не происходит, несмотря на то что структурные изменения прекращаются при дозе излучения, равной 10^4 фотонов на молекулу фуллерена. Обработка полимеризованной фазы в органических растворителях приводит к формированию пористой структуры, причем фракция пустот составляет 48% в случае экспозиции в вакууме и 30% при экспозиции на воздухе.

Называемые с равной степенью справедливости как молекулами, так и нанокластерами, сфероидальные углеродные соединения фуллерены, конденсируясь в твердое тело, оказываются связаны ван-дер-ваальсовыми силами. Одним из интересных свойств фуллеренов C_{60} является их способность к формированию ковалентных связей между отдельными молекулами, т.е. к полимеризации. Ковалентные связи возникают под воздействием давления при высоких температурах [1], под действием облучения в определенном спектральном интервале [2], в том числе электронным или ионным пучком [3]. В зависимости от технологических условий могут возникать различные типы полимеризации, с образованием димеров, одномерных цепочек или двумерных структур. Идентификация типа полимеризации производится по спектрам комбинационного рассеяния [4], люминесценции [5], рентгеновским дифрактограммам [6], микроскопии атомных сил [7]. Определение степени полимеризации, т.е. количественного соотношения между молекулами, вступившими и не вступившими в реакцию, представляется более сложной задачей, для решения которой использовались спектры комбинационного рассеяния и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [8]. В результате полимеризации фуллерены переходят в состояние, устойчивое к воздействию органических растворителей. Строго говоря, к полимеризованным фуллеренам можно отнести лишь фазу, сформированную в вакууме, поскольку кислород гасит необходимое для реакции возбужденное состояние молекулы. Однако переход фуллеренов в нерастворимое состояние в присутствии кислорода также может представлять интерес, например, с точки зрения литографических применений. Цель работы сравнить тип и степень полимеризации фуллереновых пленок при воздействии лазерного излучения в вакууме и в присутствии кислорода.

1. Эксперимент

Пленки фуллеренов толщиной $1260 \pm 10 \text{ \AA}$ на кремниевых подложках были изготовлены методом дискретного испарения в квазизамкнутом объеме [9]. Этот метод позволяет получать слои высокой степени однородности как по площади, так и по глубине. Высокая степень очистки исходного материала (99.95%), рост пленок в условиях динамического вакуума $2 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$, а также высокая скорость роста пленок (60 \AA/min), обеспечивала низкую фоновую концентрацию примесей.

Полимеризация проводилась излучением He–Cd-лазера с энергией фотонов $\hbar\omega = 2.8 \text{ eV}$. Интенсивность лазерного излучения составляла $I = 0.5 \text{ W/cm}^2$. Доза облучения D определялась как отношение числа фотонов p , поглощенных пленкой, к молекулярной плотности μ . Изменение дозы облучения достигалось изменением времени экспозиции t .

$$D = p/\mu; \quad p = I\alpha t/\hbar\omega; \quad \mu = 4/a^3,$$

где a — постоянная решетки, α — коэффициент поглощения.

Измерения толщины и комплексного показателя преломления проводились на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М при $\hbar\omega = 1.96 \text{ eV}$. Известно, что фотоны данной энергии не приводят к фототрансформации [2]. В эллипсометрическом эксперименте измеряемыми параметрами являются эллипсометрические углы Ψ и Δ , определяемые изменением относительной амплитуды и фазы p - и s -поляризаций электромагнитной волны. Указанные параметры несут информацию о толщинах слоев d , составляющих структуру, и о комплексном показателе преломления каждого слоя $N = n - ik$. Расчет d и N проводился по стандартной методике [10], исходя из выбранной модели.

Параметры исходных пленок C₆₀ и пленок, подвергшихся фототрансформации в вакууме и на воздухе

Параметр	Исходная пленка		Полимеризованная пленка	
	Основной слой	Поверхностный слой	На воздухе	В вакууме
Число условных молекул τ , см ⁻²	980 · 10 ¹⁵	80 · 10 ¹⁵	550 · 10 ¹⁵	450 · 10 ¹⁵
Содержание углерода x	1	0.909	0.813	0.905
Содержание кислорода $1 - x$	0	0.091	0.179	0.090
Состав в пересчете на молекулу C ₆₀	C ₆₀	C ₆₀ O ₆	C ₆₀ O _{13.8}	C ₆₀ O ₆
Толщина d , Å	1110	150	1020	1080
Показатель преломления N	2.05 - i 0.08	1.50	1.56	1.44
Фракция пустот (EMA)	-	-	0.38	0.49
Фракция пустот (RBS)	0.96	-	0.30	0.47
Плотность (EMA) ρ , г/см ³	-	-	1.02	0.81
Плотность (RBS) ρ , г/см ³	1.58	1.07	1.16	0.78

Примечание. Расчеты проведены по методу эффективной среды (EMA) и из резерфордовского обратного рассеяния (RBS).

Для независимого определения толщины и состава фуллереновой пленки применялся метод резерфордовского обратного рассеяния (RBS). Использовались протоны с начальной энергией 190 keV. Для достижения высокого разрешения по энергии и, соответственно, по глубине использовался канал регистрации рассеянных на 120° ионов H⁺ с помощью сферического электростатического анализатора энергии ионов. Поскольку исследуемая пленка была достаточно тонкой, и сигналы от легких элементов (C, O) накладывались на сигналы от кремниевой подложки, измерения велись в режиме каналирования пучка ионов в подложке. Тем самым подавлялся сигнал от кремния, что существенно улучшало соотношение между сигналами от пленки и подложки. Следует отметить, что каналирование в фуллереновой пленке не наблюдалось.

2. Результаты и обсуждение

Исследования пленок непосредственно после выращивания (до фототрансформации) обнаружили неоднородность по толщине. Эллипсометрическими измерениями установлено, что оптические параметры пленки хорошо описываются моделью, содержащей два оптически контрастных слоя: граничащего с подложкой и имеющего показатель преломления $N = 2.05 - i0.08$ (при $\hbar\omega = 1.96$ eV), и поверхностного слоя с $N = 1.50$ ($k = 0$) толщиной $d = 150$ Å. Этот поверхностный слой формируется под воздействием кислорода воздуха в течение нескольких минут и далее не изменяется. Ранее было показано [11], что временная стабильность слоя, граничащего с подложкой, определяется качеством фуллереновой пленки: бездефектная кристаллическая пленка не изменяет своих свойств при хранении, в то время, как высокая концентрация дефектов в пленке приводит к заметному градиенту оптических параметров за счет диффузии кислорода по дефектам. Спектр резерфордовского обратного рассеяния (рис. 1, *a, b*) также указывает на наличие двух слоев — основного, примыкающего к подложке, и поверхностного. Основной слой

содержит только атомы углерода, а в поверхностном — соотношение атомов углерода и кислорода составляет 10:1. Если предположить, что плотность поверхностного слоя равна плотности основного, то расчетная толщина поверхностного слоя составит 100 Å. Однако полученное по данным эллипсометрических измерений значение геометрической толщины $d = 150$ Å заставляет предположить, что поверхностный слой более рыхлый, чем основной (параметры обоих слоев приведены в таблице).

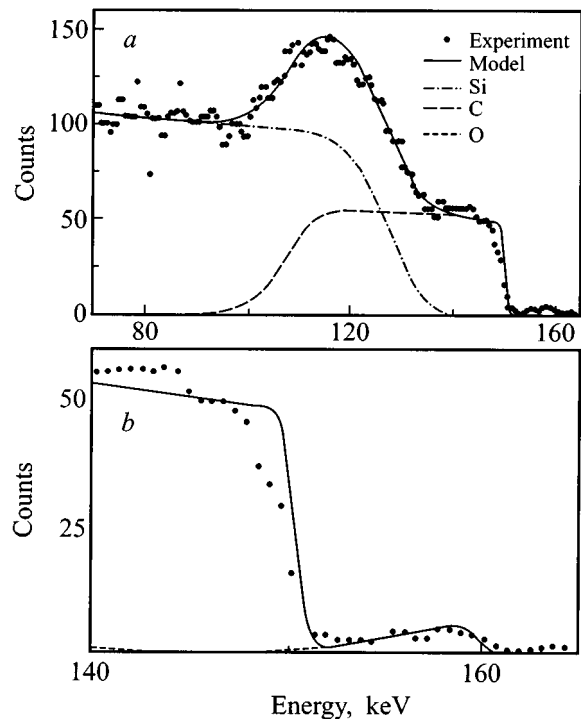


Рис. 1. Спектр резерфордовского обратного рассеяния неполимеризованной фуллереновой пленки толщиной 1260 Å (*a*) и участок спектра, демонстрирующий присутствие верхнего кислородосодержащего слоя (*b*). Штриховые линии — парциальные спектры отдельных элементов, составляющих структуру, сплошная линия — суммарный спектр.

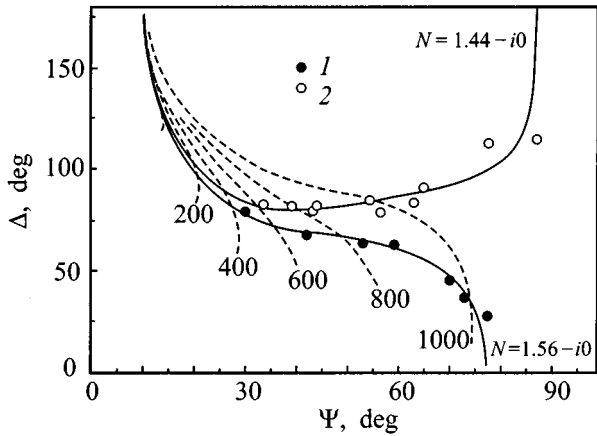


Рис. 2. Эллипсометрическая номограмма полимеризованной фуллереновой пленки на кремнии. Точки — экспериментальные значения, полученные на образцах, экспонированных в воздухе (1) и в вакууме (2). Сплошные кривые — линии постоянного показателя преломления, штриховые — линии постоянной толщины; значения толщины в ангстремах поставлены около линий.

Для выявления различий в характере фотоиндуцированных изменений в фуллереновых пленках в отсутствие и в присутствии кислорода, на которое указывалось ранее в [12], были проведены две серии экспериментов: экспонирование на воздухе и в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ Torr. Для удаления поверхностного слоя, а также кислорода, проникшего в пленку во время транспортировки образцов из технологической камеры в измерительную, производился предварительный прогрев при температуре 180°C в течение двух часов. В спектрах комбинационного рассеяния образцов обеих серий наблюдались особенности, характерные для одномерной полимеризации. Спектр в окрестности пентагональной пинч-моды содержал как несмещенную линию 1469 cm^{-1} , указывающую на присутствие исходной фазы, так и линии 1458 и 1452 cm^{-1} , характерные для формирования димеров и одномерных цепочек соответственно [13].

Экспонированные образцы обрабатывались в стандартных органических растворителях, действующих на неполимеризованную фазу фуллерена. Степень удаления неполимеризованной фазы контролировалась эллипсометрически: процесс проявления завершался, когда эллипсометрические параметры переставали изменяться после очередной обработки. Совокупность экспериментальных значений Ψ и Δ , полученная на образцах, подвергнутых различным дозам облучения (рис. 2), показывает, что все точки ложатся на линии равного показателя преломления, что дает возможность воспользоваться моделью однородной пленки для расчета ее параметров. Результаты такого расчета показаны на рис. 3, *a, b*. В обоих случаях нерастворимый слой начинает формироваться при пороговой дозе облучения, превышающей 10^4 фотонов на молекулу фуллерена, причем толщина слоя перестает изменяться, когда доза

достигает 10^5 (рис. 3, *a*). Основываясь на значениях комплексного показателя преломления ($N = 2.10 - i0.35$ при $\hbar\omega = 2.80\text{ eV}$), можно показать, что при прохождении пленки данной толщины интенсивность лазерного излучения падает в 10 раз. Следовательно, насыщение процесса полимеризации означает, что независимо от глубины все молекулы получили пороговую дозу облучения.

Нетривиальным результатом является то, что показатель преломления полимеризованного слоя не зависит от дозы экспозиции (рис. 3, *b*). Его средние значения для пленок, экспонированных в вакууме и в присутствии кислорода, составляют соответственно $n = 1.44$ и 1.56 , что существенно меньше соответствующих значений для исходных фуллереновых пленок. Увеличение дозы не приводит к увеличению степени полимеризации, что можно объяснить равновесием между реакциями полимеризации и деполимеризации. Если исходить из того, что химический состав остается неизменным, и рассматривать полученные фуллереновые слои как совокупность двух фаз — полимеризованного фуллерена и пустот — то диэлектрическая проницаемость такого материала может быть найдена в приближении эффективной среды [14]

$$\sum q_i(\varepsilon_i - \varepsilon)/(\varepsilon_i + 2\varepsilon) = 0,$$

где q_i — объемная доля, а $\varepsilon_i = N^2$ — диэлектрическая проницаемость каждого компонента. Расчет, основанный на эллипсометрически определенных значениях N , показывает, что для экспозиции в присутствии кислорода и в вакууме пористость составляет 0.38 и 0.49 соответственно.

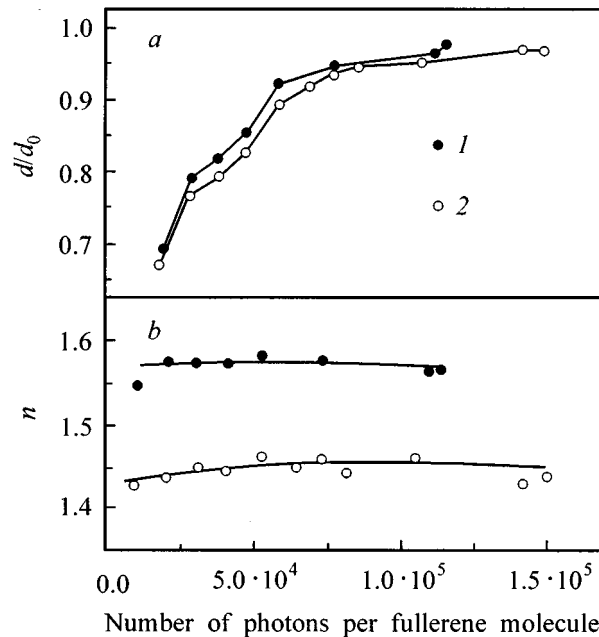


Рис. 3. Зависимость относительной толщины слоя полимеризованного фуллерена d/d_0 (*a*) и его показателя преломления n (*b*) от числа фотонов, поглощенных молекулой фуллерена. Экспозиция на воздухе (1) и в вакууме (2).

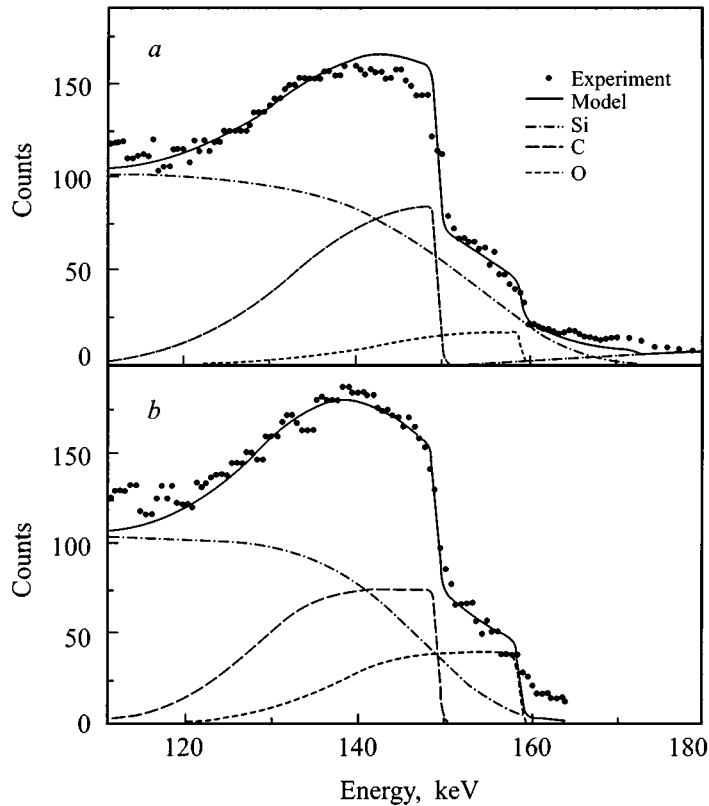


Рис. 4. Спектры резерфордского обратного рассеяния фуллереновых пленок, фототрансформированных в вакууме (*a*) и на воздухе (*b*).

Энергетические спектры обратно рассеянных ионов для пленок, полимеризованных в вакууме и в присутствии кислорода, приведены на рис. 4, *a* и *b*. Из энергетического спектра протонов, отраженных от образца, можно рассчитать как количественное соотношение между химическими элементами мишени, так и толщину пленки, выраженную в единицах $\tau = cd$, где c — объемная концентрация условных молекул, d — геометрическая толщина [15]. Для рассматриваемой модели пленка состоит из углерода и кислорода, и условная молекула имеет формулу C_xO_{1-x} . По известной из эллипсометрических измерений величине d и определенным из энергетических спектров (RBS) значениям x и τ рассчитана эффективная плотность и пористость слоев фуллерена. Результаты приведены в таблице. Хорошее совпадение значений пористости, полученных данным методом и методом эффективной среды, наблюдается только для пленки, фототрансформированной в вакууме. Доля пустот составляет 0.48 ± 0.01 . Для пленки, экспонированной в присутствии кислорода, результаты существенно отличаются. Объемная доля пустот, определенная в модели эффективной среды, составляет 0.38, в то время как расчет на основе результатов RBS дает значение 0.30. Расхождение может быть объяснено тем, что кислород в присутствии освещения вступает в химическую реакцию [16], вызывая изменение химиче-

ского состава и соответственно показателя преломления вещества. В этом случае некорректно использовать в методе эффективной среды параметры исходного материала. Для того чтобы согласовать результаты расчетов пористости обоими методами, необходимо предположить, что показатель преломления фуллерена, полимеризованного в присутствии кислорода, снижается до значения 1.90–1.95. В то же время, как было показано в [5], показатель преломления фуллерена, полимеризованного в вакууме, не меняется в инфракрасной и красной областях спектра, и для этого случая применение метода эффективной среды оправдано.

Следует отметить некоторые особенности обоих спектров RBS. Растянutosть заднего фронта частичного спектра углерода и переднего фронта спектра кремния свидетельствует о неоднородности пленки по толщине в пределах зондируемого участка. При толщинах пленки $\tau = 450\text{--}550 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ дисперсия толщин составляет $\sigma = 100 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. В то же время резкость фронта спектра углерода указывает на отсутствие поверхностной шероховатости. Следовательно, кажущееся изменение толщины полимеризованной фуллереновой пленки обусловлено ее пористостью, причем поры имеют сопоставимые с толщиной пленки размеры в направлении нормали к поверхности образца, но не выходят на поверхность. Соотношение ме-

жду углеродом и кислородом, составляющее $C_{60}O_6$ и $C_{60}O_{13.8}$ для фототрансформации в вакууме и на воздухе, указывает на то, что кислород атмосферы легко внедряется в пористую матрицу полимеризованного фуллерена.

Таким образом, полимеризация фуллереновых пленок лазерным излучением с энергией фотонов 2.8 eV происходит как в вакууме, так и на воздухе, но во втором случае процесс идет путем образования соединений с кислородом, что приводит к изменению показателя преломления фототрансформируемой фазы. Оба процесса приводят к образованию одномерных структур — димеров и линейных цепочек. При этом полной фототрансформации материала достичь не удастся, несмотря на то что структурные изменения прекращаются при дозе излучения, равной 10^4 фотонов на молекулу фуллерена. Растворение исходной фазы в органических растворителях приводит к формированию пористой структуры, причем фракция пустот составляет 48% в случае экспозиции в вакууме и 30% при экспозиции на воздухе.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 96-02-17926 и Российской программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98059).

Список литературы

- [1] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Kraewskii, G.A. Thomas, T. Yagi. *Science* **264**, 1570 (1994).
- [2] A.M. Rao, P.K. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.C. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. *Science* **259**, 955 (1993).
- [3] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 577 (1994).
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Elkund. *J. Raman Spectr.* **27**, 351 (1996).
- [5] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Ventkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev.* **B 51**, 4547 (1995).
- [6] M. Nunes-Requeiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethous, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
- [7] В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.Н. Агафонов, Р. Сеоля, А. Шварк. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 778 (1996).
- [8] J. Onoe, K. Takeuchi. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2987 (1997).
- [9] T.L. Makarova, N.V. Seleznev, I.B. Zakharova, T.I. Zubkova. *Mol. Mat.* **10**, 105 (1998).
- [10] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North Holland, Amsterdam (1977). 583 p.
- [11] T.L. Makarova. *Mol. Mat.* **7**, 199 (1996).
- [12] P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, J.M. Holden. *Thin Sol. Films* **257**, 185 (1995).
- [13] P. Zhou, A.M. Rao, K.-A. Wang, J.D. Robertson, C. Eloi, M.S. Meier, S.L. Ren, X.-X. Bi, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2871 (1992).
- [14] D.A.G. Bruggemann. *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935).

- [15] W.K. Chu, J. Majer, M.-A. Nickolet. *Backscattering spectrometry*. Academic press, N.Y. (1978). 384 p.
- [16] H. Werner, M. Wohlers, D. Bublak, T. Beltz, W. Bensch, R. Schlogl. In: *Electronic properties of fullerenes* / Ed. H. Kuzmany et al. Springer Ser. Sol. State Sci. Berlin (1993). V. 117. P. 16.