

04;05;07

## Структурная трансформация в пленках $C_{60}$ под воздействием гелиевой плазмы тлеющего разряда

© А.В. Васин, Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук, Э.М. Шпилевский

Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, Украина  
Белорусский государственный университет Минск, Республика Беларусь  
E-mail: vasin@isp.kiev.ua

Поступило в Редакцию 16 мая 2001 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследовалась модификация структуры пленок  $C_{60}$  под воздействием гелиевой плазмы тлеющего разряда постоянного тока. Выявлены особенности изменения колебательных спектров в пленках  $C_{60}$  в зависимости от времени обработки. Установлено, что в результате бомбардировки ионами гелия происходит разрушение молекул фуллеренов и образование аморфной углеродной структуры. Проведена количественная оценка коэффициента распыления.

Одним из направлений исследований в области физики фуллеренов является модификация фуллереновых материалов при различных внешних воздействиях: электромагнитном излучении видимого и ультрафиолетового диапазона [1–3], высоком давлении [4–6], плазменной обработке [7], электронном облучении [8]. Это объясняется интересом к возможности реализации ковалентных связей между фуллереновыми молекулами. Предполагается, что материал со структурой, состоящей из ковалентно связанных фуллереновых молекул, должен совместить механические свойства, присущие отдельной молекуле фуллерена (исключительно высокая прочность внутримолекулярных связей) и фуллеритам (низкий коэффициент трения). Цель данной работы заключалась в установлении влияния плазменной обработки на структуру фуллереновых пленок.

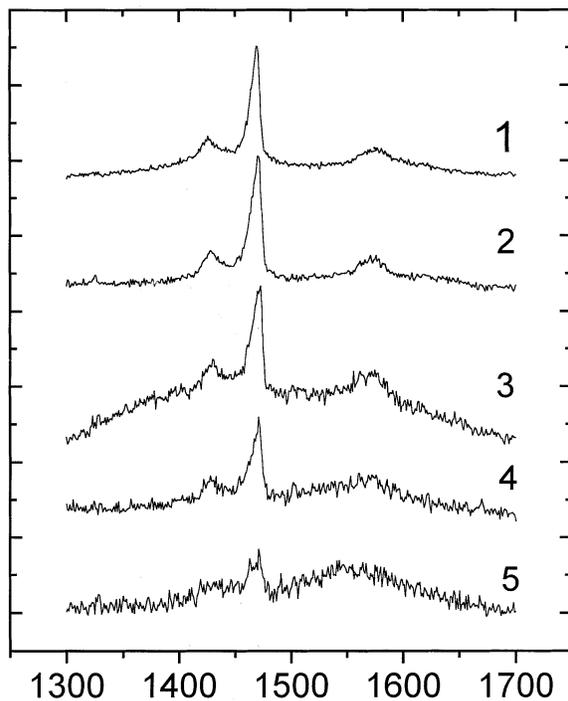
Фуллереновые пленки толщиной около 100 нм осаждались на неподогреваемые кремниевые подложки путем сублимации порошка  $C_{60}$  из танталовой эффузионной ячейки. Подложки с фуллереновыми пленками помещались на катод в системе плазменной обработки. Обработка образцов проводилась в тлеющем разряде постоянного тока при да-

влении рабочего газа (гелия) 10 Па. Напряжение разряда и плотность тока на катоде составляли 460 В и  $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  соответственно. Время плазменной обработки варьировалось от 1 до 30 min.

Измерение спектров комбинационного рассеяния света осуществлялось с помощью двухлучевого монохроматора ДФС-24 при комнатной температуре. Для получения спектров использовалось излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера с длиной волны 488 nm. Для предотвращения значительного нагрева фуллереновых пленок в процессе измерения фокусировка лазерного излучения осуществлялась с помощью цилиндрической линзы. Мощность излучения не превышала 100 mW. Сигналы КРС регистрировались с помощью охлаждаемого фотоэлектронного умножителя в режиме счета фотонов.

На рисунке (кривая 1) представлен спектр КРС исходной (до плазменной обработки) пленки  $\text{C}_{60}$ . Как видно, в спектре исходной пленки проявляются три линии с частотами 1426, 1470 и  $1578 \text{cm}^{-1}$ , которые можно идентифицировать как "внутримолекулярные" моды с симметрией  $H_g$ ,  $A_g$  и  $H_g$  соответственно [9,10]. Обращает на себя внимание высокая степень асимметрии линии с максимумом  $1470 \text{cm}^{-1}$ . Проявление низкочастотного плеча этой линии является следствием суперпозиции более слабых, близко расположенных линий в области  $1455-1460 \text{cm}^{-1}$ . К сожалению, до сих пор нет единого мнения по поводу природы составного характера этой линии. Некоторые исследователи приписывают полосу в области  $1459 \text{cm}^{-1}$  полимеризованной фракции фуллеренового материала [1-3]. При этом не объяснена физическая природа этих колебаний, так как "межмолекулярные" колебательные моды должны быть в низкочастотной области (около  $200 \text{cm}^{-1}$ ). Однако можно предположить, что понижение симметрии отдельных молекул, связанное с образованием межмолекулярных связей, приводит к проявлению в спектрах комбинационного рассеяния дополнительных линий. Существует и другое мнение, согласно которому низкочастотное плечо этой линии является результатом вклада в спектр комбинационного рассеяния фотовозбужденных молекул  $\text{C}_{60}$  [11]. Возбужденное триплетное состояние является антисвязывающим, что должно приводить к снижению частоты соответствующих колебаний основной моды  $A_g$ .

Плазменная обработка фуллереновых пленок в течение 1 min практически не влияет на положение и форму линий комбинационного рассеяния света (спектр 2). После 10 min обработки в спектрах пленок появляется широкая фоновая полоса в области  $1300-1700 \text{cm}^{-1}$



Спектры комбинационного рассеяния пленок  $C_{60}$  до (спектр 1) и после различного времени плазменной обработки: 2 — 1 min обработки; 3 — 10 min обработки; 4 — 16 min обработки; 5 — 24 min обработки.

(спектр 3). Как было показано ранее [4,5], такая широкая бесструктурная полоса наблюдалась в спектрах КРС сверхтвердых углеродных образцов, полученных с помощью обработки порошков  $C_{60}$  при высоких давлениях и температурах, а также в спектрах графита, облученного ионами азота или аргона с высокими дозами [12], или при давлении гидростатического сжатия выше 45 GPa [13]. Кроме того, аналогичная полоса наблюдалась в спектрах комбинационного рассеяния аморфных углеродных пленок, осажденных при интенсивной бомбардировке подложки ионами азота [14]. Таким образом, можно сделать вывод, что полоса в области  $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , появившаяся после 10 min

обработки, характерна для сильно разупорядоченной углеродной структуры. Появление этой фазы в нашем случае связано, по-видимому, с начальной стадией разрушения фуллереновых молекул и образованием изотропной аморфной структуры. Анализ формы линии с максимумом при  $1470\text{ cm}^{-1}$  показал, что ее степень асимметрии после плазменной обработки заметно не изменяется.

При дальнейшем увеличении времени обработки широкая фановая полоса исчезает, однако в высокочастотной области спектра появляется слабая полоса с центром около  $1560\text{ cm}^{-1}$  (спектры 4, 5). Полуширина и частотное положение новой полосы в области  $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$  близки по значению к соответствующим параметрам так называемой *G*-полосы ("graphitic") для пленок аморфного углерода. Данная полоса является проявлением колебаний симметрии  $E_{2g}$  в графитоподобных кластерах [15]. На основании полученных данных можно утверждать, что после плазменной обработки пленки содержат две фазы: фуллереновую и фазу аморфного углерода. Так как энергии ионов недостаточно для проникновения в глубь пленки (расчет по программе TRIM-2000 показывает, что средняя глубина проникновения однозарядных ионов гелия при данных условиях не превышает  $10\text{ nm}$ ), то можно предположить, что разрушение молекул фуллеренов происходит в приповерхностной области, где развиваются и гаснут каскады столкновений.

После 30 min обработки сигнала комбинационного рассеяния от образцов не регистрировалось. Это связывается с тем, что пленка полностью удалялась с подложки за счет эффекта распыления. Уменьшение толщины пленок в процессе обработки подтверждается изменением их интерференционной окраски после каждого цикла обработки. Нами была проведена количественная оценка коэффициента распыления фуллереновых пленок под воздействием ионов гелия плазмы тлеющего разряда постоянного тока при напряжении разряда  $460\text{ V}$ . Без учета пористости материала (модель плотно упакованных сфер) эта величина составила около 0.012 молекул/ион или 0.72 атом/ион. Эта величина значительно превышает величину коэффициента распыления фуллеренов (0.15 атомов/ион) при бомбардировке нейтральными атомами аргона с энергией  $400\text{--}500\text{ eV}$  [16]. По-видимому, кроме ионного распыления происходит сублимация фуллеренов из-за разогрева электрода подложкодержателя.

При обработке в плазме при данных условиях фуллереновые пленки подвергаются не только ионной бомбардировке, но и воздействию ультрафиолетового излучения газового разряда. Для того чтобы определить,

какое из воздействий вызывает разрушение фуллеренов, исследовались спектры комбинационного рассеяния света пленок  $C_{60}$ , облученных ультрафиолетовым излучением. Источником излучения служила ртутно-кварцевая лампа типа СВД-120А, имеющая наиболее интенсивную линию с длиной волны 365 nm. Для повышения интенсивности облучения излучение фокусировалось на образец с помощью кварцевой линзы. Облучение в течение 6 h существенно не изменяли параметров линий КРС пленок  $C_{60}$ . Это дает основание утверждать, что разрушение молекул  $C_{60}$  при плазменной обработке происходит в основном за счет ионной бомбардировки.

Таким образом, установлено, что под воздействием бомбардировки ионами гелия с энергией около 400 eV кроме обычного процесса распыления материала пленки происходит разрушение молекул  $C_{60}$ . При этом формируется разупорядоченная аморфная структура с графитообразным ближним порядком.

## Список литературы

- [1] Wang Y., Holden J.M., Dong Z.H. et al. // Chem. Phys. Letters. 1993. V. 211. N 4, 5. P. 341–345.
- [2] Zhon P., Dong Z.H., Rao A.M. et al. // Chem. Phys. Letters. 1993. V. 211. N 4, 5. P. 337–339.
- [3] Ito A., Morikawa T., Takahashi T. // Chem. Phys. Letters. 1993. V. 211. N 4, 5. P. 333–336 (photoinduced pol-zation).
- [4] Kozlov M.E., Hirabayashi, Mozaki K. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. N 10. P. 1199–1201.
- [5] Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Антонов Ю.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 4. С. 328–333.
- [6] Бражкин В.В., Ляпин А.Г. // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 893–897.
- [7] Takahashi N., Dock H., Matsuzava N. et al. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 9. P. 5790–5798.
- [8] Zhao Y.B., Poirier D.M., Pechman R.J. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. N 5. P. 577–579.
- [9] Van Loosdrecht P.H.M., Van Bentum P.J.M., Verheijen M.A. et al. // Chem. Phys. Letter. 1992. V. 198. N 6. P. 587–595.
- [10] Lin R., Klein M.V. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 19. P. 11 437–11 439.
- [11] Van Loosdrecht P.H.M., Van Bentum P.J.M., Meijer G. // Chem. Phys. Letters. 1993. V. 205. N 2, 3. P. 191–195.
- [12] Watanabe H., Takahashi K., Iwaki M. // Nucl. Instr. Meth. B. 1993. V. 80/81. P. 1489–1493.

- [13] Гончаров А.Ф. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. № 5. С. 1824–1827.
- [14] Vasin A.V., Holiney R.Yu., Matveeva L.A. et al. // Proc. of 4th Int. Sym. on Diamond Films and Related Materials. Kharkov, 1999. P. 167–170.
- [15] Hisao-chu Tsai, Bogy D.B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. N 6. P. 3287–3312.
- [16] Сошников И.П., Лунев А.В., Гавевский М.Э. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 70. № 6. С. 98–101.