

Daugavpils Universitāte

Mag.fiz. Raimonds Pokulis

**APGAISMOJUMA UN ATMOSFĒRAS SKĀBEKĻA IZRAISĪTĀS
STRUKTŪRAS IZMAIŅAS FULLERĪTĀ C₆₀**

Promocijas darba kopsavilkums

Daugavpils 2004

Darbs izpildīts Daugavpils Universitātes Fizikas katedrā un Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Virsmas Fizikas laboratorijā laikā no 01.11.1998. līdz 01.09.2003.

Darba zinātniskais vadītājs: Dr.fiz. V.Paškēvičs

Zinātniskais konsultants: Dr.habil.fiz. J.Maniks

Promocijas darbs sastāv no ievada, literatūras apskata, promocijas darba mērķu un uzdevumu, pētāmo objektu un metožu apraksta, rezultātu un diskusijas sadaļas, citētās literatūras un rezultātu kopsavilkuma ar darba tēzēm, kā arī autora publicēto darbu saraksta. Darba pielikumā – starptautiskos izdevumos par promocijas tēmu publicēto rakstu kopijas.

Darba apjoms 46 lpp, 35 zīmējumi, 2 tabulas. Citētās literatūras sarakstā 44 nosaukumi.

Darba ievadā un literatūras apraksta sadaļā dotas ziņas par fullerenu atklāšanas vēsturi, nozīmīgākajiem sasniegumiem to izpētē un pielietojumos, īsi aprakstītas fullerīta C_{60} fizikāli-mehāniskās un ķīmiskās īpašības un polimerizācijas procesi fullerītā, ko noslēdz sadaļa par promocijas darba mērķiem un uzdevumiem. Seko sadaļa par pētāmiem objektiem un metodēm, kurā dots pētāmo monokristālu raksturojums, rentgenstaru difrakcijas un Ramana spektri, aprakstītas mikrocietības un dislokāciju kustīguma metodes, izmantotie gaismas avoti un eksperimentu veikšanas procedūras.

Darba rezultātu un diskusijas sadaļa satur 6 paragrafus, kuri veltīti fotopolimerizācijas likumsakarību vispārējam raksturojumam(5.1), spektrālās atkarības (5.2), fotopolimerizācijas kinētikas (5.3), temperatūras (5.4) un atmosfēras izraisīto efektu (5.5) kā arī fotopolimerizācijas procesā radīto spriegumu lomas (5.6) izpētei.

Promocijas darbs veltīts fotopolimerizācijas procesu izpētei fullerīta C_{60} monokristālos. Interese par šo tematiku saistās ar fullerīta kā augstas izšķiršanas spējas fotorezista pielietošanas perspektīvām litogrāfijā un hologrāfijā kā arī ar fullerīta cieto un ultracieto fāžu iegūšanas problēmām. Literatūras datu analīze liecina, ka lai gan fullerīta C_{60} fotopolimerizācijas parādība ir zināma kopš 1993.g. un vispārējie priekšstati par fotopolimerizācijas mehānismu ir izveidojušies 1993.-1995.g., virkne būtisku problēmu bija palikusi neatrisināta. Fotopolimerizācijas norisei nepieciešamo apstākļu izpētei un fotopolimerizācijas mehānismu noskaidrošanai ir nepieciešams veikt sistemātiskus spektrālās atkarības un kinētikas pētījumus, noskaidrot temperatūras ietekmi uz polimerizācijas procesu norisi, novērtēt fotopolimēra termisko stabilitāti, izzināt, kā absorbētās gāzes ietekmē notiekošos procesus, izpētīt polimerizācijas izraisīto spriegumu efektus un to lomu fotopolimerizācijā. Darba mērķis ir izzināt fotopolimerizācijas likumsakarības

fullerīta C₆₀ monokristālos gaisa vidē redzamās un ultravioletās gaismas iedarbībā, izmantojot mikrocietības, dislokāciju kustīguma, optiskās un atomu spēka mikroskopijas metodes.

Pētījumus ievērojami apgrūtina tas apstākļi, ka redzamās gaismas iespiešanās dziļums fullerītā ir ļoti mazs. Sarkanās gaismas apgabalā tas ir daži mikroni. Virzoties uz spektra ultravioleto apgabalu, šis dziļums vēl samazinās. Tāpēc dažādo iespējamo fāžu identifikācija ar tradicionālajām metodēm ir ļoti apgrūtināta. Tāpēc darbs balstās galvenokārt uz struktūrjutīgu un lokālu mikromehānisko metožu - mikrocietības un dislokāciju kustīguma izmantošanu, kuru efektivitāti fotopolimerizācijas procesu izpētē apliecina iepriekšējie darbi.

Darbā izmantoti LZA Fizikālās enerģētikas institūtā izaudzētie fullerīta monokristāli, kuri raksturojas ar augstu tīrību (99.95%), zemu dislokāciju blīvumu ($5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$), mehāniskiem pētījumiem pietiekamu izmēru un spoguļgludu virsmu. Selektīvās kodināšanas dati rāda, ka virsmas ir brīvas no oksīdu un citām piesārņojuma kārtiņām.

Promocijas darbā veikta virkne eksperimentu, lai noskaidrotu fotopolimerizācijas norisei nepieciešamos nosacījumus:

(1) noskaidrota fotopolimerizācijas spektrālā atkarība. Eksperimenti plašā viļņu garumu diapazonā (150 nm – 900 nm) veikti pirmoreiz. Šajā spektrālajā apgabalā izmērīti arī fullerīta optiskās absorbcijas spektri, kuri liecina, ka fullerīts ir caurspīdīgs spektra infasarkanajā daļā un tā optiskās absorbcijas mala ir ap 720 nm (1,7 eV). Atrasts, ka fotopolimerizācija notiek redzamās un ultravioletās gaismas apgabalā viļņu garumiem $\lambda < 800 \text{ nm}$ jeb fotonu enerģijām augstākām par 1,55 eV. Fotopolimerizācijas izraisīšanai nepieciešamā fotonu sliekšņa enerģija atbilst literatūrā referētajai eksitonu ierosināšanas enerģijai (1,55 eV). Tātad var secināt, ka fotopolimerizācija ir novērojama fullerīta fundamentālās absorbcijas apgabalā, ietverot arī eksitonu joslu. Atrasts, ka fotopolimerizācijas efekts lineāri pieaug, palielinoties fotonu enerģijai.

(2) izpētīts temperatūru apgabals, kurā fotopolimerizācijas parādība ir novērojama. Darbā atrasts, ka fotopolimerizācija notiek skaldnē centrētās kubiskās fāzes eksistences apgabalā, temperatūrai nepārsniedzot 400 K. Šis rezultāts saskan ar citu autoru iegūtajiem datiem.

(3) noskaidrota fullerīta fotopolimera termiskā stabilitāte un atrasts, ka tā depolimerizācijas temperatūra, kuru pārsniedzot, fullerītam atjaunojas sākotnējās īpašības, ir 440- 470K, mainoties atkarībā no karsēšanas ātruma un laika. Pirmoreiz iegūti rezultāti, kas norāda uz divu termiskā stabilitātē atšķirīgu fotopolimerizēto fāžu veidošanās iespēju.

(4) atrasts, ka konstatējamas izmaiņas mikrocietībā, kas liecina par polimerizācijas norisi, parādās pie starojuma dozas daži desmiti fotonu uz fullerena molekulu, bet fotopolimerizācijas piesātinājuma sasniegšanai starojuma doza mērāma simtos fotonu uz fullerena molekulu. Šie dati rāda, ka fullerīta monokristāli ir ievērojami gaismas jutīgāki nekā polikristāliskās kārtiņas, kurās fotopolimerizācijas piesātinājumam nepieciešamā starojuma doza ir ap 10^4 fotoni uz molekulu.

(5) pirmoreiz izpētīta fotopolimerizētās fāzes izplatība dziļumā. Rezultāti apstiprina, ka fotopolimerizētā slāņa biezumu limitē gaismas iespiešanās dziļums, taču konstatētas ievērojamas atšķirības polimerizācijas norisēs virsmas un dziļākajos slāņos, iegūtas nepārprotamas norādes uz atmosfēras ietekmi.

Minētie rezultāti kopumā saskan ar [2+2] reakcijas modeļa ar pamatnostādnēm. Šis modelis fullerīta polimerizācijas aprakstīšanai tika izvirzīts jau 1993.g.[10]. Saskaņā ar to gaismas iedarbībā blakus esošās fullerena molekulas tiek optiskā ceļā

ierosinātas, kam seko starpmolekulāru C=C saišu rašanās, molekulārā kristālā veidojoties kovalenti saistītiem dimeriem vai garākām ķēdītēm. Šāda reakcija var notikt apstākļos, kad fullerena molekulas ir tuvinātas, savstarpēji precīzi orientētas un vienlaicīgi aktivētas. Taču visu šo apstākļu sakritības varbūtība nav augsta, tāpēc attiecīgi augsts ir fotopolimerizācijas izraisīšanai nepieciešamo fotonu skaits uz fullerena molekulu. Jāņem arī vērā, ka aktivēto pozīciju sakritība blakus esošās fullerena molekulās, ievērojot aktivētā stāvokļa relatīvi īso dzīves laiku, ar pietiekamu varbūtību var notikt apstākļos, kad fullerena molekulas brīvi rotē. Pietiekama molekulu rotācijas brīvība ir tikai fullerīta skaldnē centrētai kubiskai fāzei. Tas arī izskaidro eksperimentos novēroto fotopolimerizāciju tikai temperatūrās virs fāžu pārejas temperatūras uz skaldnē centrēto kubisko fāzi (260K). No [2+2] reakcijas modeļa seko, ka pieaugot fotonu enerģijai pieaugs arī fullerena molekulu aktivācijas efektivitāte un fotopolimerizācija intensificēsies, kas arī tika novērots eksperimentā.

Literatūrā dominē priekšstats, ka fotopolimerizētā fullerīta pamatelements ir fullerena C₆₀ dimeri (C₁₂₀). To daļēji apstiprina arī šajā darbā veiktie fotopolimerizācijas kinētikas un fotopolimerizētā fullerīta termiskās stabilitātes pētījumi. Atrasts, ka fotopolimerizācijas procesā veidojas raksturīga fāze, kuras cietība ir ap 450 MPa un depolimerizācijas temperatūra ap 470K. Šo fāzi pēc īpašību kopuma var atpazīt kā zināmo fullerena dimerus saturošo fotopolimeru.

Svarīga darba novitāte ir tā, ka atrasta virkne jaunu pierādījumu arī citas fullerena fotopolimerizētās fāzes eksistencei. Tā veidojas temperatūrās zem 320K, raksturojas ar ievērojami augstāku cietību (650-1000MPa), kas tuvojas ar spiedienu un temperatūru polimerizēto fāžu cietībai, un tai ir zemāka depolimerizācijas temperatūra (320K), salīdzinot ar C₁₂₀ saturošo fullerīta fotopolimeru. Darbā atrasts, ka cietākā fotopolimera fāze depolimerizējas zemākā temperatūrā (320K), transformējoties par parasto fullerīta fotopolimeru. Šī fāze nepakļaujas tikai oglekli saturošu fullerīta polimeru kopējai likumsakarībai, saskaņā ar kuru fāzēm ar augstāku cietību, tātad augstāku polimerizācijas pakāpi ir augstāka depolimerizācijas temperatūra. Darba rezultāti liecina par pretējo. Tas dod pamatu apšaubīt, vai cietais fotopolimers ir viscaur oglekļa struktūra. Šaubas pastiprina arī apstākļi, ka šīs fāzes veidošanās intensificējas pēc kristālu uzglabāšanas gaisā, tam piesātinoties ar skābekli. Turklāt cietā fāze lokalizēta ļoti plānā virsmas slānī (~0,5 mikrometri), kas visvairāk pakļauts atmosfēras gāzu iedarbībai. Balstoties uz šiem apsvērumiem, lai izskaidrotu minētās fāzes rašanos, darbā izvirzīts modificēts fullerena dimeru veidošanās modelis, kurā skābeklis līdzdarbojas fotoinducētā [2+2] reakcijā, kalpojot kā tiltni fullerena molekulu sasaistē. Šāds modelis agrāk bija izvirzīts, lai aprakstītu novecošanās procesu atmosfērā glabātā fullerītā. Tas balstās uz masspektrometrijas datiem, kuri kā degradācijas produktu uzrāda C₁₂₀O klātbūtni. Minējumi par divu fotopolimerizēto fāžu eksistences iespēju literatūrā bija izteikti arī agrāk, taču darbā veiktie pētījumi būtiski nostiprina šo viedokli

Tātad darbā iegūtos rezultātus kopumā var izskaidrot ar fotoinducētas [2+2] reakcijas palīdzību, kurā atkarībā no reakcijas apstākļiem veidojas vai nu C₁₂₀ dimeri, kas ir tikai no oglekļa būvēti klāsteri vai arī C₁₂₀O dimeri, kuros saišu veidošanā iesaistās arī skābeklis, izpildot tiltna lomu fullerena molekulu sasaistē.

Darbā veiktie dislokāciju kustīguma pētījumi ultravioletās gaismas apgabalā ($\lambda=147$ nm) liecina, ka šeit darbojas specifisks fotopolimerizācijas mehānisms. Rezultāts bija anomāls tai ziņā, ka dislokāciju kustīguma samazināšanās tika atrasta gan apgaismotajā zonā, gan arī ārpus tās, gaismotajai pretējo parauga virsmu ieskaitot. Tas acīmredzami liecina par gāzu fāzes līdzdalību aplūkojamajā procesā, jo eksperimenti

tika veikti gaisa atmosfērā. Šim viļņu garumam fotonu enerģija ir lielāka par O₂ disociācijas enerģiju E=5,17 eV, kas apgaismošanas laikā izraisa ozona veidošanos. No literatūras datiem ir zināms, ka ozons istabas temperatūrā reaģē ar fullerītu, veidojoties polimerizētai fullerīta/skābekļa struktūrai (ozopolimers). Tātad var secināt, ka fotonu enerģijām virs 5,17 eV būtisku ieguldījumu polimerizācijas procesā skābekli saturošā vidē dod ozona izraisītās reakcijas.

Nozīmīgu vietu darbā ieņem polimerizācijas radīto spriegumu izraisīto efektu un spriegumu relaksācijas pētījumi fullerītā. Šo parādību sistemātiska izpēte veikta pirmoreiz.

Fotoinducēta dimeru jeb kovalenti saistītu fullerena molekulu pāru veidošanās molekulārā kristālā rada gan lokālus, gan arī tāldarbīgus mehāniskos spriegumus. Ir zināms, ka fotopolimerizācijas rezultātā fullerīta režģa konstante samazinās par ~2%, kas rada ievērojamus spriegumus fotopolimerizētajā slānī un robežvirsmas apgabalā starp fotopolimerizēto un gaismas neskarto fullerītu. Spriegumu radīto efektu izpēte ir aktuāla, jo tie, no vienas puses, var izraisīt degradācijas un sagraušanas procesus materiālā, bet, no otras puses, var tieši iespaidot polimerizācijas norisi. Pētījuma rezultāti, izmantojot optiskās un atomspēku mikroskopijas metodes, apliecina, ka fotopolimerizācijas radītie spriegumi var pārsniegt kritisko robežu fullerīta sagraušanai. Sagraušanu veicina dislokāciju kustīguma samazināšanās polimerizētā fullerītā, paaugstinot tā trauslumu. Parādīts, ka spriegumu relaksācija noris dislokāciju ģenerēšanas, šķīdes procesu un plaisu veidošanās ceļā. Analizēta plaisu veidošanās fotopolimerizētā fullerītā. Noskaidrots, ka plaisas veido kristalogrāfiski orientētu sistēmu, kurā kā strukturāli vājākais ir $\langle 11\bar{2} \rangle$ virziens, atšķirībā no neapstarota fullerīta, kuram raksturīga $\{111\}\langle 110 \rangle$ slīdēšanas līniju sistēma. Atrasts, ka plaisu veidošanās var tikt ierobežota, apgaismošanu veicot paaugstinātās temperatūrās 340-400 K apgabalā. To nosaka zemāks polimerizācijas radīto spriegumu līmenis parastajai fotopolimerizētajai C₁₂₀ saturošajai fāzei un spriegumu relaksācijas intensificēšanās, temperatūrai pieaugot. Novērtēta spriegumu relaksācija fullerīta kristālos istabas temperatūrā, izmantojot mikrocietības metodi. Atrasts, ka ilgstošas slodzes iedarbībā fullerīta monokristālos noris šķīdes un spriegumu relaksācijas process termoaktivētas dislokāciju kustības rezultātā. Rezultāti pakļaujas zināmajai sakarībai $\sigma = B \dot{\epsilon}^m$, kur σ - spiediens indentēšanas zonā, B- konstante, $\dot{\epsilon} = dH/Hdt$ - deformācijas ātrums (H-cietība, t-slogošanas laiks) [42]. Iegūtās $m < 0.1$ vērtības raksturo fullerītu kā materiālu vāju deformējošā sprieguma atkarību no deformācijas ātruma, tātad ar ļoti ierobežotām spriegumu relaksācijas iespējām.

Atrasts, ka fullerīta cietība turpina lēni pieaugt pēc apgaismojuma izslēgšanas, sasniedzot piesātinājumu 2-3 dienās. Šis pirmoreiz novērotais pēcdarbības efekts palielinās, pieaugot izmantotajai gaismas ekspozīcijai. Efekts izskaidrojams ar polimerizācijas procesa turpināšanos pēc gaismas izslēgšanas, ko stimulē materiālā saglabātie mehāniskie spriegumi.

Darba metodiskie rezultāti apliecina mikrocietības un dislokāciju kustīguma metožu iespējas fotopolimerizācijas likumsakarību izpētē, kas ļauj būtiski papildināt ar citām metodēm iegūtos datus. Metodes ļauj lokāli pētīt fotopolimerizācijas izraisītos efektus gan uz starotās virsmas, gan arī to sadalījumu dziļumā, ko nespēj spektroskopijas un citas integrālās metodes. Konstatēts, ka tipiskajiem fullerīta struktūras stāvokļiem atbilst noteikta cietība. Tas atļauj mikrocietību izmantot dažādu fullerīta fāžu atpazīšanai.

Turpmākajiem pētījumiem interesi izraisa padziļināta atmosfēras gāzu izraisīto efektu izpēte, izmantojot mikrocietības un dislokāciju kustīguma metodes un veicot salīdzinošus eksperimentus augstā vakuumā, kontrolējamā gāzu vidē dažādās

temperatūrās. Aktuāla ir arī polimerizācijas procesu izpēte fullerīta plānajās kārtiņās, kuras izraisa īpašu interesi no tehnoloģisko pielietojumu viedokļa.

Promocijas darba rezultāti ir publicēti 5 starptautiskos izdevumos publicētos rakstos, referēti 3 Starptautiskās konferencēs.

Sniegti ziņojumi 7 Reģionālās un vietējās konferencēs, materiāli publicēti to tēžu un materiālu krājumos.

Par promocijas tēmu publicēto darbu saraksts

Raksti starptautiskos izdevumos

1. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs, D.Erts. Polymerization and Damage of C₆₀ Single Crystals under Low Fluency Laser Irradiation. *Phys.stat.solidi (a)* vol.188, No.3, 989-998, 2001.
2. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs. Effect of light exposure on dislocation mobility in fullerite C₆₀ crystals. In In Optical Organic and Inorganic Materials, S.P.Ašmontas, J.Graudauskas, Editors, *Proceedings of SPIE* vol. 4415, p.284-289, 2001.
3. J.Maniks, I.Manika, J.Teteris, R.Pokulis. Indentation creep and stress relaxation in amorphous As-S-Se and As-S films. In: Optical Organic and Inorganic Materials, S.P.Ašmontas, J.Graudauskas, Editors, *Proceedings of SPIE* vol. 4415, p.44-47, 2001.
4. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs. Illumination time-evolution and wavelength dependence of the photoinduced hardening of C₆₀ crystals. *Fizika Tverdovo Tela*, vol.44, No.3, p.417-418, 2002.
5. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs. Photoinduced Hardening and Reduction of Dislocation Mobility in C₆₀ Single Crystals: The Wavelength Dependence. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* . **10**(1),69-80,2002.

Referāti konferencēs

5th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC’2001)”,
St.Petersburg, Russia, 2-6 July, 2001.

1. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs. Illumination time-evolution and wavelength dependence of the photoinduced hardening of C₆₀ crystals. Abstracts, p.197.

II International conference on amorphous and microcrystalline semiconductors,

Sankt- Peterburg, Russia 3-6 July 2000.

2. I.Manika, J. Maniks, J.Teteris, J.Kalnacs, R.Pokulis. Phototransformation and thermal oxidation of microcrystalline C₆₀ films. Abstracts, p.54.

International Conference “Advanced Optical Materials and Devices”, Vilnius, Lithuania, 16-19 August, 2000

3. J.Maniks, I.Manika, J.Teteris, R.Pokulis. Indentation creep and stress relaxation in amorphous As-S-Se and As-S films, Abstracts, p.34.

4. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs. Effect of light exposure on dislocation mobility in fullerite C₆₀ crystals, Abstracts, p.104.

Conference on Applied Physics, Kaunas, Lithuania, 13-14 April 2000

5. V.Paskevics, J. Maniks, J. Teteris, R.Pokulis. Relaxation of mechanical stresses in fullerene C₆₀ and amorphous As₂S₃ films. Program, P.255-258.

17th Scientific Conference of Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia, 19-23 February, 2001

6. R.Pokulis, I.Manika, J.Maniks, J.Kalnacs. Wavelength dependence of the photopolymerization in fullerite C₆₀ crystals studied by micromechanical methods. Abstracts, p.25.

LU CFI 16. Zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 14.-16. Februāris, 2000.

7. J.Maniks, I.Manika, J.Pokulis, J.Kalnacs. Relaxation of mechanical stresses in fullerite C₆₀, Abstracts, p.47.

Latvijas Fizikas biedrības 5.konference, Daugavpils, Latvija, 8.-11. Jūnijs 2000

8. R.Pokulis, I.Manika, J.Maniks, J.Kalnačs. Fotoinducēto mikrociētības un dislokāciju kustīguma izmaiņu spektrālā atkarība fullerīta C₆₀ kristālos.

Latvijas Fizikas Biedrības 4. Zinātniskās konference, 4.-6. jūnijs, Daugavpils, 1998.

9. V. Paškevičs, R. Pokulis. As-Se plāno kārtiņu biezuma nehomogenitātes ietekme. Tēzes, 37.lpp

Int. Conf. „Engineering Problems of Physics” Jelgava, 1999.

10.V. Pashkevich, R. Pokulis. Photoinduced changes in arsenic chalcogenide films and fullerenes. Konferences materiāli, pp 45-50.