

PHOTO-INDUCED MODIFICATIONS OF THE STRUCTURE AND MICROHARDNESS OF FULLERITE C₆₀

I.Manika*, **J.Maniks**, **J.Kalnacs**⁽¹⁾

Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga St., Riga LV-1063, Latvia

⁽¹⁾Institute of Physical Energetics, Latvian Academy of Sciences, 21 Aizkraukles St., Riga LV-1006, Latvia

Introduction

The stability of fullerite under different physical and chemical conditions has been widely investigated during recent years. The transformations of C₆₀ under photon irradiation have attracted much attention. In the present report, the photo-induced polymerization of C₆₀ single crystals and nanostructured films has been investigated by microindentation, Raman spectroscopy and AFM methods.

Results and discussion

C₆₀ single-crystals were grown from the vapour phase by sublimation of a twice-sublimed C₆₀ powder (99.95% C₆₀) [1]. The typical size of crystals was about 2x0.5x12mm³ and the density of "grown-in" dislocations was 10³ cm⁻². Investigations were performed on the (111) face of as-grown crystals. The quality of crystals was characterised by X-ray and FTIR Raman spectra. Fullerite films with a thickness of 0.5-1µm and grain size of 100-300 nm were prepared by sublimation of C₆₀ powder at 10⁻⁴ Pa on glass substrates. The samples were subjected to a low fluency 632.8 nm He-Ne laser irradiation at the power density of 1.5 mW/mm². The irradiations were performed in air at 290-400K. The evolution of phototransformation was detected by the Vickers microhardness and Raman spectroscopy methods. Because of a low thickness of the phototransformed layer, the microindentation tests were performed at light loads (3.2-10 mN) using the vibration-insensitive loading system for ensuring accurate measurements. A tapping mode AFM Nanoscope III (Digital Instruments, Santa Barbara) was used for investigations of the surface structure.

An increase of the hardness of C₆₀ crystals and films after the light-irradiation was observed that gives evidence for photo-induced change in bonding. Measurements of Raman spectra showed the typical for fullerite photopolymers shift of Raman-active vibration (pinch mode) at 1470 nm (Fig.1). It has been found that the hardening effect appears in the range of 290 – 380 K [2]. Investigations of the kinetics of photo-induced hardening of fullerite single crystals showed a stepwise behaviour: after a

short initial stage, a plateau of the hardness at about 450 MPa was reached and then the increase in hardness continued up to 0.85-1 GPa (Fig.2). It follows from the obtained data that the photo-induced hardening is initiated at the absorbed dose of about 80 photons per molecule while the hardness plateau at 450 MPa is reached at about 380 photons per fullerite molecule. The laser irradiation at T > 340 K produced the "soft" polymer (HV = 400-450 MPa) while at 290-330K both the "soft" or the "hard" polymer can be obtained by changing the light exposure. No photo-induced hardening was observed above 400 K. The hardness of the "hard" polymer was reduced from 0.85-1 GPa to 400-450 MPa after annealing the samples in air at 340 K for 10 min. Both "hard" and "soft" fullerite photopolymers returned to non-polymerized state after annealing at 470-480 K for 10 min (Fig.3). The hardness values after annealing (about 185 MPa) coincide with those for the oxygenated fullerite monomer. Similar results were obtained for fullerite films, however, their light sensitivity was lower than for single crystals. The observed effects can be explained by the well-known mechanism of photopolymerization *via* 2+2 cycloaddition reaction [3]. The results are consistent with the viewpoint that light irradiations at temperatures above 350 K produce mainly covalently bonded fullerene dimers, while the polymer obtained below 320 K could contain larger chains or clusters.

Due to change in bonding and lattice contraction, the phototransformation is accompanied by generation of mechanical stresses. The relaxation of the stresses *via* dislocation substructure formation and crack propagation in the near-surface layer was observed by AFM and optical microscopy methods. The cracks propagate

* FAX: +371 7132778 E-mail: manik@latnet.lv

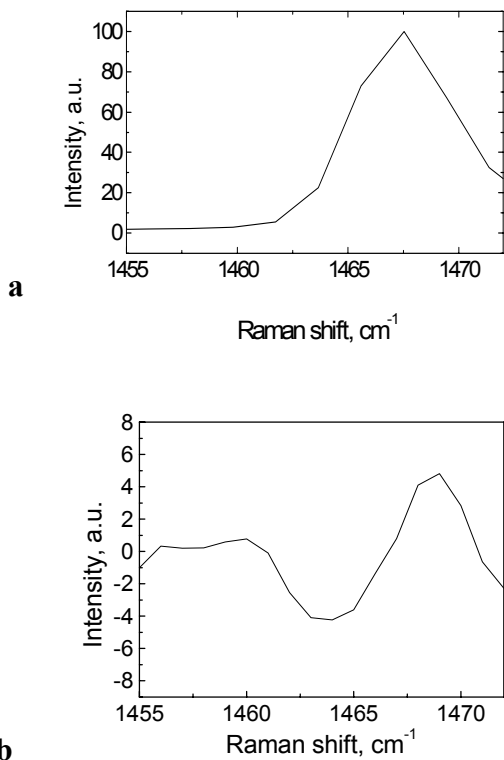


Fig.1. Raman spectrum of C₆₀ crystals before (a) and after light-irradiation (b).

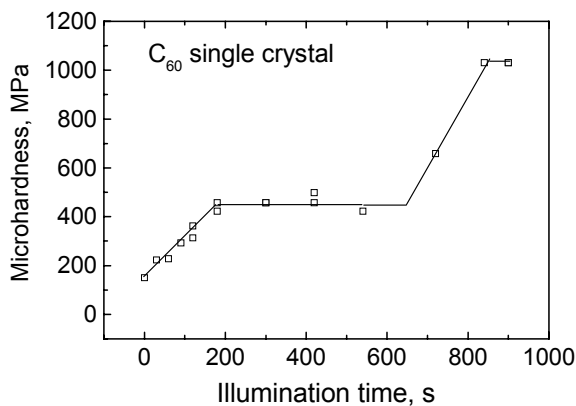


Fig.2. Kinetics of photo-induced hardening.

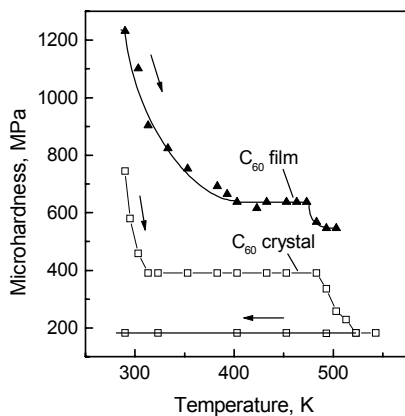


Fig.3. Thermal stability of C₆₀ photopolymer.

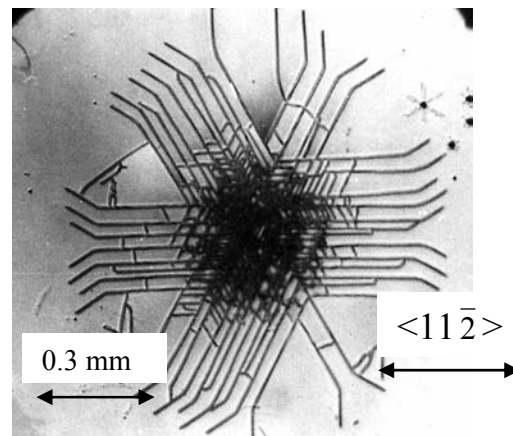


Fig.4. Crack pattern on (111) face of laser irradiated C₆₀.

along the three equivalent $[11\bar{2}]$ directions and form a six-armed rosette on the (111) face of crystal (Fig.4). The result shows that structurally weaker directions in phototransformed and pristine fullerite are different. The cleavage directions in the former are $[11\bar{2}]$ while in pristine fullerite the slip occurs along the close packed $\langle 110 \rangle$ directions [1]. The crack formation was observed also around indents on the light-irradiated surface confirming the presence of residual stresses. The stress effects are minimized for light irradiations above 350 K.

Conclusions

1. Two phototransformed states, which differ in the hardness and thermal stability, appear in C₆₀ single crystals and nanostructured films under light-irradiation at 290-320 K. It is supposed that light irradiation above 330 K produces mainly fullerene dimers while at lower temperatures larger polymer chains or clusters could be formed.
2. The efficiency of polymerization of fullerite single crystals exceeds that observed for films.
3. Photo-induced polymerization leads to generation of stress. The relaxation of stress by dislocation glide and crack formation is observed.

References

1. L. Shebanovs, J. Maniks, J. Kalnacs. X-ray diffraction study of crystallographic parameters and Debye temperature of C₆₀ single crystals. *J. Cryst. Growth* 2002; 234:202-206.
2. I. Manika, J. Maniks, R. Pokulis, J. Kalnacs, D. Ertz. Polymerization and damage of C₆₀ single crystals under low fluency laser irradiation. *Phys. Stat. Sol. (a)* 2001; 188:989-998.
3. P. C. Eklund, A. M. Rao, Ping Zhou, Ying Wang, J. M. Holden. Photochemical transformation of C₆₀ and C₇₀ films. *Thin Solid Films*. 1995; 257:185-203.

ФОТО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА C₆₀

Маника И.*, Маникс Я., Калначс Я. ⁽¹⁾

Институт физики тведого тела Латв. унивеситета, ул.Кенгарага 8, Рига, LV-1063, Латвия

⁽¹⁾Физико-энергетический инст. Латвийской АН, ул.Айзкрауклес 21, Рига, LV-1006, Латвия

Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям структурных превращений фуллерита при облучении фотонами. В докладе представлены результаты исследований фотополимеризации монокристаллов и поликристаллических пленок C₆₀ методами микровдавливания, Рамановской спектроскопии и AFM.

Результаты и обсуждение

Монокристаллы C₆₀ выращивались из паровой фазы, используя дважды сублимированный порошок содержащий 99.95% C₆₀ [1]. Типичный размер кристаллов был 2x0.5x12mm³. Плотность дислокаций роста составляла около 10³ см⁻². Исследования проводились на (111) грани свежера выращенных кристаллов. Пленки фуллерита толщиной 0,5-1мкм и размером зерна 100-300 нм были нанесены путем термического испарения на подложки стекла в вакууме 10⁻⁴ Па. Образцы подвергались освещению малоинтенсивным He-Ne лазером с длиной волны 632.8 нм при 1.5 мW/мм². Освещение проводилось в воздушной среде в области температур 290-400К. Степень полимеризации контролировалась методом микротвердости [2]. Ввиду проникновения света на малую глубину и локализации процессов полимеризации в тонком приповерхностном слое, измерения микротвердости проводились в области малых нагрузок 3.2 – 10 мН. Топография поверхности изучалась с помощью оптической микроскопии и AFM (Nanoscope III, Digital Instruments, Santa Barbara).

Для кристаллов и пленок C₆₀, подвергнутых лазерному облучению, наблюдалось значительное увеличение твердости, свидетельствующее об изменении связей в материале. В рамановских спектрах наблюдался характерный для фотополимеров фуллерита сдвиг пика при 1469 нм (Рис.1).

Установлено, что эффект фотоиндуцированного упрочнения проявляется в области температур 290 – 380 К [2]. Исследования кинетики выявили поэтапность процесса: после инкубационной стадии

достигалось плато твердости при 450 МПа, а затем рост твердости продолжался до 0.85-1 ГПа (Рис.2). Оценки показали, что фотополимеризация является многофотонным процессом: упрочнение начинается при абсорбированной дозе около 80 фотонов на молекулу фуллерена, а для достижения плато твердости при 450 МПа требуется около 400 фотонов на молекулу. Найдено, что освещение при T > 340 К создает “мягкий” полимер (HV = 400-450 МПа), а при 290-330К в зависимости от экспозиции возникает “мягкий” либо “твердый” полимер (HV = 0.85 - 1 ГПа), выше 400 К эффект упрочнения не наблюдается. Отжиг “твердого” полимера в течение 10 мин. при 340 К дал снижение твердости с 0.85-1 ГПа до 400-450 МПа. После отжига при 470-480 К твердость всех освещенных образцов в результате деполимеризации вернулась к значениям (185 МПа) типичным для C₆₀ мономера. Подобные результаты были получены для пленок фуллерита, однако, их светочувствительность была значительно ниже. Полученные результаты могут быть объяснены с помощью известного механизма фотополимеризации путем реакции 2+2 циклоприсоединения [3] и согласуются с представлением, что освещение при температурах выше 350 К в молекулярном кристалле фуллерита создает ковалентно связанные димеры молекул фуллерена, а в области 290-320 К могут быть образованы более длинные цепочки. Изменение связи в решетке и уменьшение параметра решетки при полимеризации приводит к появлению напряжений. Микроскопические исследования выявили следы релаксации напряжений путем образования дислокационной субструктуры и сети трещин. Трещины распространяются вдоль [11 $\bar{2}$] направлений, образуя шестилучевую розетку (Рис.4). Таким образом, полимер

* FAX: +371 7132778 E-mail: manik@latnet.lv

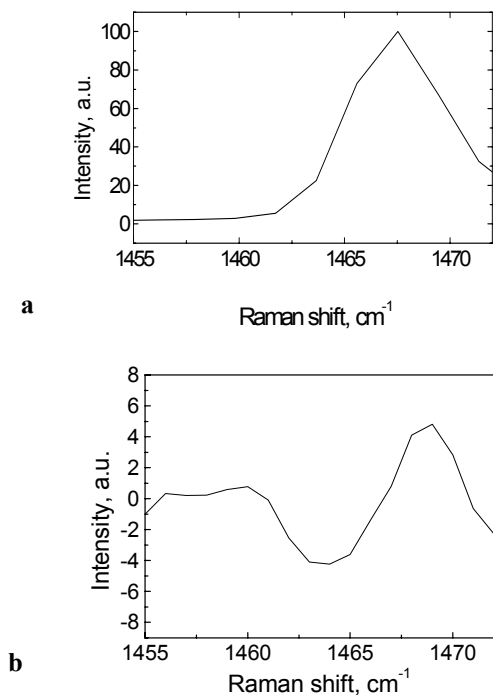


Fig.1. Рамановский спектр кристалла C_{60} до (a) и после лазерного облучения (b).

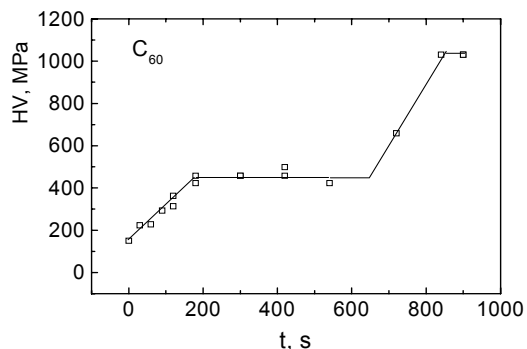


Fig.2. Кинетика фотоиндуцированного упрочнения кристалла C_{60} .

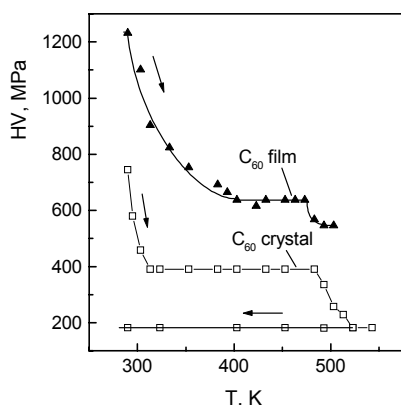


Fig.3. Влияние температуры отжига на твердость фотополимеров C_{60} .

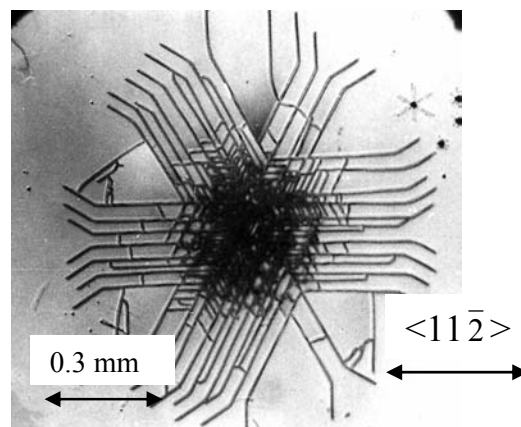


Fig.4. Розетка трещин на (111) грани облученного кристалла C_{60} .

является хрупким и скалывается в направлении $[11\bar{2}]$, в то время как неосвещенный C_{60} деформируется пластически путем скольжения дислокаций вдоль плотно упакованных $\langle 110 \rangle$ направлений [1]. Эффекты напряжений были менее выражены в образцах, освещенных при температурах выше 350 К.

Выводы

1. Лазерное облучение монокристаллов и пленок C_{60} при 290-320 К приводит к образованию двух фототрансформированных состояний, отличающихся твердостью и термической стабильностью. Предположено, что при $T > 330$ К свет создает главным образом димеры молекул фуллерена, а при более низких температурах могут образоваться длинные полимерные цепочки большей длины.
2. Установлено, что эффективность полимеризации для монокристаллов C_{60} выше чем для поликристаллических пленок.
3. Фотополимеризация вызывает генерацию напряжений, которые могут релаксировать путем скольжения дислокаций и развития трещин.

Литература

1. L.Shebanovs, J.Maniks, J.Kalnacs. X-ray diffraction study of crystallographic parameters and Debye temperature of C_{60} single crystals. J.Cryst.Growth 2002; 234:202-206.
2. I.Manika, J.Maniks, R.Pokulis, J.Kalnacs, D.Erts. Polymerization and damage of C_{60} single crystals under low fluency laser irradiation. Phys.Stat.Sol.(a)2001;188:989-998.
3. P.C.Eklund, A.M.Rao, Ping Zhou, Ying Wang, J.M.Holden. Photochemical transformation of C_{60} and C_{70} films. Thin Solid Films.1995;257:185-203.