

Л.А.Булавін, О.П.Дмитренко, М.М.Білий, М.П.Куліш, В.І.Попенко, Ю.І.Прилуцький,
В.С.Стащук, О.Л.Павленко, О.Є.Погорелов¹, Е.М.Шпилевський², П.Шарф³

Електронна та коливна структура плівок C₆₀ з металами

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, в. Володимирська, 60, Київ, 03, Україна,

¹ Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, б. Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна.

² ДНЗ Інститут тепло- і масообміну ім. А.В.Лікова НАН Білорусії, Білорусія

³ Технічний університет Ілменау, Інститут фізики, PF 100565, Ілменау 98684, Німеччина,

E-mail: schtirlitz@ukr.net, v.popenko@pershastudia.com

Досліджувалися спектри оптичної провідності, фотолюмінесценції, раманівського і рентгенівського дифракційного розсіяння плівок фулеритів C₆₀, легованих неперехідними (Ag, Cu) та перехідними (Ti) металами.

Показано суттєвий вплив легування на вказані спектри, характер яких змінюється в залежності від типу інтеркальованих металів та їх концентрації. Наявність взаємодії між атомами і молекулами приводить до особливостей кристалічної структури і оптичних характеристик плівок, легованих металами. Для атомів Ti поява такої взаємодії є наслідком гібридизації електронних станів, яка сприяє утворенню карбідних фаз.

Ключові слова: плівки C₆₀, інтеркаляція, оптична провідність, раманівське розсіяння, фотолюмінесценція.

Стаття постуила до редакції 08.05.2007; прийнята до друку 15.02.2008

Вступ

Легування молекулярних кристалів C₆₀ лужними металами приводить до їх полімеризації [1,2], а при одержанні з'єднань із стехіометричним складом може з'являтися також високотемпературна надпровідність [3,4]. Було встановлено, що в результаті полімеризації фулеритів утворюються одномірна (орторомбічна) або двомірні (тетрагональна та ромбоедрична) структури [5], які суттєвим чином впливають на електронний та коливний спектри цих легованих матеріалів [2, 6, 7]. Вплив інших металів на властивості плівок фулеритів C₆₀ вивчено мало, хоч показано, що в системах з Cu, Ti, Sn, Cr [8-10] відбуваються складні структурно-фазові перетворення [11]. При цьому необхідно зазначити, що в спектрах раманівського розсіяння системи Cu-C₆₀ спостерігаються розщеплення всіх Hg коливних мод і має місце помітна трансформація спектрів міжзонних переходів, яка вказує на суттєві перетворення електронної структури для вказаної системи при зростанні концентрації атомів міді [13-17]. Такі перетворення, як показують розрахунки густини електронних станів та оптичної провідності, проведені в теорії багатократного розсіяння [18], обумовлені переносом зарядів з атомів міді на фулерени. Це сприяє створенню кулонівської взаємодії між інтеркальованими атомами та молекулами фулеренів, яка відповідальна за

особливості кристалічної та електронної структури і, відповідно, зміни оптичних властивостей.

У випадку інших металів, як Ti, Cr, Au, La, In, що осаджувалися на поверхню фулеренів C₆₀, об'ємні сполуки метал-фулерит не формувалися, а виникали лише металічні кластери. Лише для Ti та La відмічалися гібридизація металічної d і фулеренової p орбіталей подібно об'ємним карбідам [19].

Таким чином, складні фазові перетворення, які мають місце при легуванні фулеритів металами, невизначеність в природі їх взаємодії з фулеренами, а також особливості їх структури та властивостей вказують на необхідність досконального вивчення коливних та електронних спектрів систем метал-фулерит.

Для даних досліджень було вибрано неперехідні метали Ag та Cu, які не формують карбідних фаз, а також перехідний метал Ti, схильний до утворення карбідів.

I. Методика експерименту

Плівки наносилися на кремнієву підкладку шляхом осадження атомів металів та фулеренів C₆₀ з парової фази. При виготовленні плівок з Ag на попередньо окислену монокристалічну пластину Si(100) спочатку конденсувалася плівка фулериту товщиною біля 100 нм, а потім плівка срібла

товщиною ~ 20 нм.

Плівки міді та титану були одержані при одно часовому напыленні з двох термічних джерел атомів та молекул. Вміст компонентів регулювався швидкістю їх випаровування [8]. Товщина плівок була близькою до 100 нм.

Рентгенофазові дослідження виконувалися на дифрактометрі “ДРОН-3М” з використанням CoK_{α} -випромінювання. Монохроматизація випромінювання проводилася за допомогою монокристалу LiF. Враховуючи малу інтенсивність дифракції, її вимірювання виконувалося з накопиченням сигналу [15].

Оптичні параметри показник заломлення n , коефіцієнт екстинкції k та оптична провідність σ , зв'язані з електронною структурою матеріалів, визначалися методом спектральної еліпсометрії з використанням приладу ЛСФ-3М при попередніх розрахунках еліпсометричних кутів ψ і Δ [17].

Спектри фотолюмінесценції вивчалися за допомогою дифракційного монохроматора МДР-3 при використанні лінії з довжиною хвилі 514,5 нм аргонного лазера. Дослідження проводилися при температурах 4,2; 77 та 300К з накопиченням даних [16].

Поведінка коливних мод вивчалися методом раманівської спектроскопії з використанням двохпроменевого спектрометра ДФС-24 та ліній збудження з $\lambda = 488,0$ або $\lambda = 514,5$ нм аргонних лазерів ЛГН-404 або ЛГН-503. Реєстрація спектрів комбінаційного розсіяння світла виконувалася при кімнатній температурі та густині потужності ≤ 2 Вт/см² для унеможливлення фотоперетворень, наслідком яких можлива полімеризація фулеренів [13, 14].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Дифракційна картина плівок $Ag-C_{60}$ у вихідному стані вказує на присутність фулеритів C_{60} та Ag , рис. 1. Водночас, спостерігається присутність великої кількості додаткових слабких піків в інтервалі дифракції фулеритів, що свідчить про метастабільний стан їх структури. Лише при тривалому відпалі кристалічна структура фулеритів наближається до її рівноважного стану. При цьому кристалічна фаза, яка відповідає Ag майже зникає. Очевидно, що при такому відпалі відбувається міграція атомів срібла в об'єм фулеритової фази. Можна помітити, що разом з дифракційними лініями, які відповідають ГЦК структурі фулериту спостерігаються додаткові максимуми, в тому числі інтерференційний пік (200). Поява такого максимуму властива також системі $Cu-C_{60}$, хоч для останньої додаткові дифракційні особливості відсутні.

Параметр ґратки після відпалу системи $Ag-C_{60}$

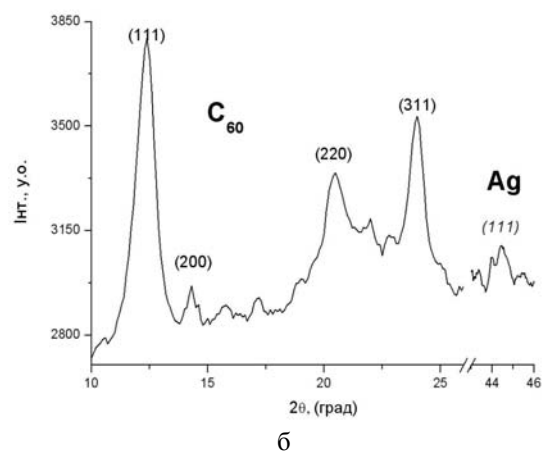
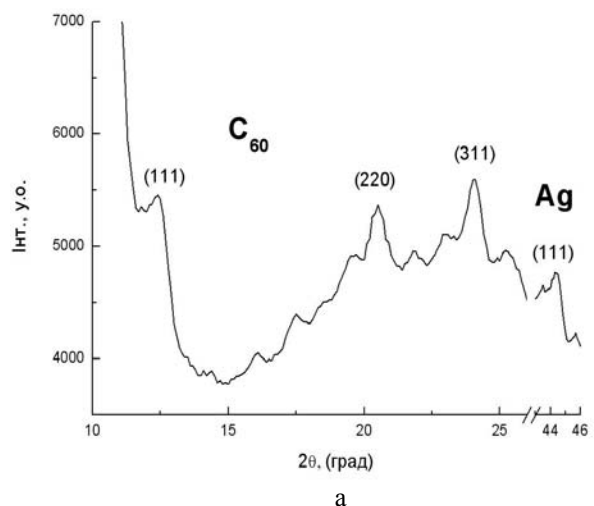


Рис. 1. Рентгенівська дифракція плівок $Ag-C_{60}$ у вихідному стані напылення (а) та після відпалу на протязі 2 год при 673 К (б). ($\lambda(CoK_{\alpha}) = 0,1790$ нм).

для ГЦК структури зростає до 1,434 нм, що перевищує відповідний параметр для фулеритів (1,414 нм). Це вказує на інтеркаляцію атомів Ag , які розміщуються в порах ГЦК ґратки фулеритів.

При втіленні домішкових атомів в результаті відпалу спостерігається суттєва трансформація спектрів оптичної провідності $\sigma(E)$. Якщо у вихідному стані вона формується металічною плівкою, то з відпалом з'являються піки міжзонних переходів. Положення цих максимумів та загальний характер залежності $\sigma(E)$ помітно відрізняються від аналогічної залежності як для чистих фулеритів C_{60} , так і для системи $Cu-C_{60}$. З іншої сторони, як і у випадку легування атомами міді має місце утворення широкої домішкової смуги поблизу 1,75eV, рис. 2.

Величина оптичної провідності при відпалі зменшується і суттєво падає в порівнянні з $\sigma(E)$ для системи $Cu-C_{60}$. Різка відмінність електронної структури, яка характерна при легуванні атомами Ag ,

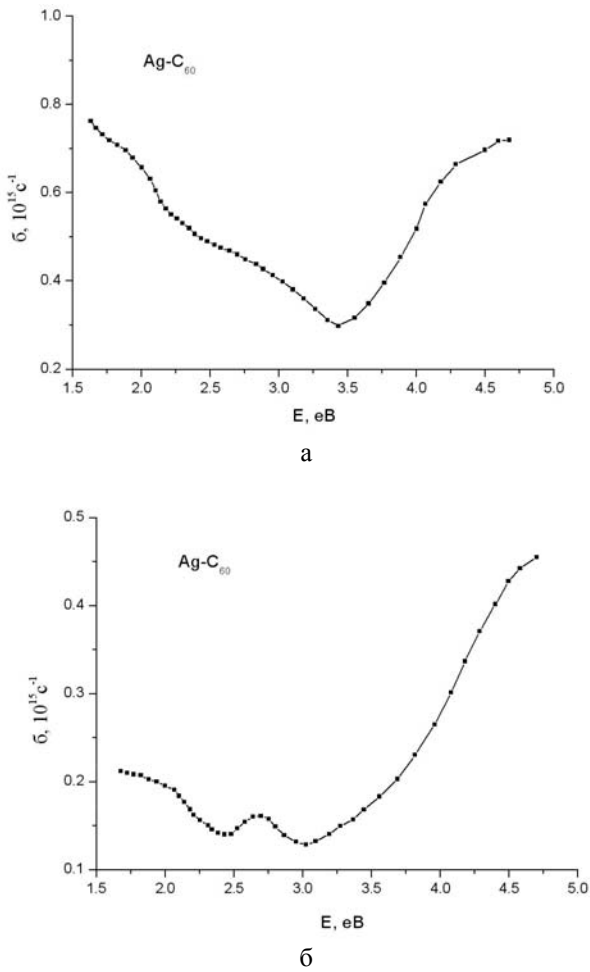


Рис. 2. Спектри оптичної провідності для плівок Ag-C₆₀ у вихідному стані наплення (а) та після відпалу на протязі 2год при 673К (б).

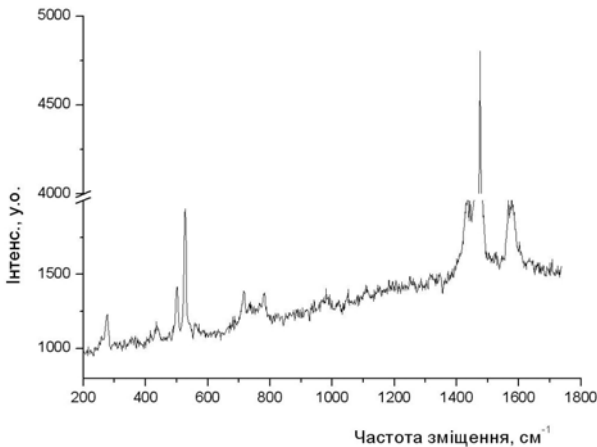


Рис. 3. Спектр комбінаційного розсіяння світла для плівки Ti-C₆₀ з 10 ат. % Ti (підкладинка Si (100), товщина плівки $d \approx 100$ нм, довжина хвилі збудження $\lambda = 514,5$ нм, температура $T=300\text{K}$).

в порівнянні з інтеркаляцією атомами міді і чистими фуллеритами спостерігається при відмінностях в їх кристалічній структурі. Це вказує на особливості структурно-фазових перетворень, які мають місце в

даних системах і, відповідно, на можливі зміни в характері міжмолекулярної взаємодії.

Фотолюмінесценція, яка є наслідком самопоглинання екситонів Френкеля на димерних пастках при відпалі змінюється мало. Положення основного максимуму емісії поблизу 1,69eV зберігається, що не спостерігається як для фулеритів C₆₀ і систем Cu-C₆₀, для яких вказаний пік суттєво розширюється [16].

Спектр раманівського розсіяння вказує на наявність значного фону, який зростає із збільшенням частоти і характеризується не лише розмиттям більшості піків, а також їх зміщенням в область вищих частот і виникненням додаткових максимумів (317 см⁻¹), які відсутні в спектрі фулеритів.

Таким чином, коливна структура при легуванні фулеритів атомами срібла сильно змінюється, чого також не спостерігається у фулеритах та системах з міддю. Очевидно, що такі зміни є не лише наслідком сильних спотворень кристалічної ґратки фулеритів при втіленні атомів Ag в октаедричні та тетраедричні пори ГЦК ґратки, а і результатом взаємодії між атомами срібла та фулеренами, що супроводжується виникненням напруг.

Легування атомами Ti в меншій мірі впливає на зміну спектра раманівського розсіяння, рис.3. Водночас, спостерігається зміщення піків, розширення максимумів коливних мод Hg.

Зростання частоти піків розсіяння вказує на збільшення сили взаємодії між фулеренами, що може бути наслідком гібридизації електронних станів атомів металу та фулеренів. Свідченням змін електронної структури при легуванні фулеритів C₆₀ атомами Ti є модифікація спектрів оптичної провідності, рис. 4.

Видно, що разом з домішковою смугою в інтервалі енергій (1,5-2,0)eV спостерігаються смуги міжзонних переходів поблизу 2,5 і 3,0eV. Їх форма і величина оптичної провідності змінюються при зростанні концентрації титану, вказуючи на енергетичну локалізацію густини електронних станів. Це можливо свідчить про зростання вкладу d-орбіталей титану при їх гібридизації з p-станами фулеренів [19].

На зміні електронної структури плівок Ti-C₆₀ вказує також перебудова спектрів фотолюмінесценції. Так для плівок з 10 ат. % Ti різко зростає відносна інтенсивність поблизу 1,5eV, а при зростанні концентрації титану до 13 ат. % максимуми поблизу 1,5 і 1,69eV стають майже однаковими. Для системи з 13 ат. % Ti з'являється широка смуга фотолюмінесценції, вказуючи на появу додаткових х-центрів локалізації екситонів. Наявність таких х-центрів свідчить про спотворення фулеренів, яке виникає внаслідок суттєвої додаткової їх взаємодії з оточуючими атомами Ti, що підтверджує можливість гібридизації електронних станів фулеренів та домішок.

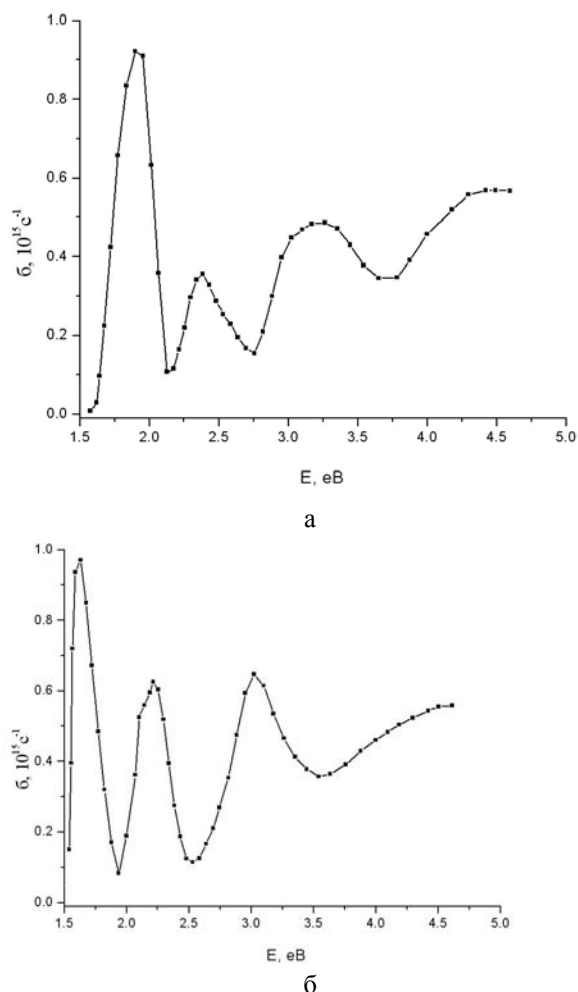


Рис. 4. Спектри оптичної провідності плівок $Ti-C_{60}$ з 10 (а) та 15 ат. % Ti (б).

Висновки

Легування фулеритів C_{60} атомами неперехідних металів Ag і Cu і перехідних металів Ti суттєво впливає на оптичні характеристики їх плівок. При цьому мають місце відмінності спектральних залежностей оптичної провідності, фотолюмінесценції, раманівського розсіяння, кристалічної структури для кожної із розглянутих систем.

Якщо мідь несуттєво впливає на спектр раманівського розсіяння, то легування атомами срібла мало впливає на спектр фотолюмінесценції, тоді як всі інші спектри помітно змінюються.

Різка впливає на електронні та коливні спектри фулериту легування його титаном, що вказує на можливу гібридизацію атомних і молекулярних орбіталей, яка сприяє утворенню карбідних фаз.

Булавін Л.А. – академік НАН України, д.ф.-м.н., професор, декан фізичного факультету;

Дмитренко О.П. – доцент, к.ф.-м.н.;

Шпилевський Е.М. – професор, д.ф.-м.н., завідувач відділу ДНЗ;

Білий М.М. – с.н.с., к.ф.-м.н., завідувач лабораторією фізичного факультету;

Попенко В.І. – аспірант;

Куліш М.П. – професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедру;

Прилуцький Ю.І. – професор, д.ф.-м.н.;

Сташук В.С. – професор, д.ф.-м.н.;

Погорелов О.Є. – с.н.с., к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;

Шарф Р. – професор, ректор Технічного університету Ілменау.

- [1] Т.Л. Макарова Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *ФТП*, 35 (3), сс. 257-293 (2001).
- [2] D.M. Poirier, J.H. Weaver. KC_{60} fulleride phase formation: An x-ray photoemission study // *Phys. Rev. B*, 47 (16), pp. 10959-10962 (1993).
- [3] M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Haddon, A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, A.R. Kortan, S.M. Zahurak, A.W. Makhija. Superconductivity at 28K in Rb_xC_{60} // *Phys. Rev. Lett*, 66 (21), p.p. 2830-2832 (1991).
- [4] В.М. Локтев, Э.А. Пашицкий. К вопросу о механизме сверхпроводимости в легированном фуллерите A_xC_{60} // *ЖЭТФ*, 103 (2), сс. 594-603 (1993).
- [5] M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. Polymerized fullerite structures // *Phys. Rev. Lett.* 74 (2), pp. 278-281 (1995).
- [6] J.M. Gildemeister, G.K. Wertheim. Electronic properties of Cs_xC_{60} films for the complete range of stoichiometries // *Chem. Phys. Lett.*, 220, pp. 181-185 (1994).
- [7] P. Zhou, K.-A. Wang, Y. Wang, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R.A. Jishi. Raman scattering in C_{60} and alkali-metal-saturated C_{60} // *Phys. Rev. B*, 46 (4), сс. 2595-2605 (1992).
- [8] Э.М. Шпилевский. Металл-фуллереновые пленки: получение, свойства, применение // *Сб. Алмазные пленки и пленки родственных материалов*. Харьков, сс. 242-263 (2003).
- [9] Э.М. Шпилевский, Л.В. Баран, Г.П. Окатова, С.В. Гусакова. Структура, фазовый состав и механические напряжения в пленках медь-фуллерен // *Сб. Алмазные пленки и пленки родственных материалов*. Харьков, сс. 265-269 (2003).
- [10] Л.В. Баран, Г.П. Окатова, В.А. Ухов. Структурно-фазовые превращения в пленках олово-фуллерит // *ФТТ*, 48 (7), сс. 1336-1339 (2006).

- [11] П.А. Панчева, А.Л. Топтыгин. Структурная модель вакуумных конденсатов фуллерена // Сб. *Алмазные пленки и пленки родственных материалов*. Харьков, сс. 210 (2001).
- [12] K.-A. Wang, Y. Wang., P. Zhou, J.M. Holden, S.-L. Ren, G.T. Hager, N.R. Ni, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Raman scattering in C₆₀ and alkali-metal-doped C₆₀ films // *Phys. Rev. B*, 45 (4), pp. 1955-1958 (1992).
- [13] O.P. Dmytrenko, M.M. Bilyi, V.O. Gubanov, M.P. Kulish, T.V. Rodionova, Ya.I. Vertsimakha, L.A. Matveeva, Yu.I. Prylutskyu, P. Scharff, T. Braun. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C₆₀ films // *Mol. Cryst.*, 385, pp. [163]/43 – [169]/49 (2002).
- [14] O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyu, E.M. Shpilevskiy, M.M. Bilyi, V.A. Gubanov, M. Hietschold, S. Schulze, J. Ulanski, R. Wojciechowski, M. Kozanecki, P. Scharff. Raman spectra and structure of thin Cu-C₆₀ films // *Thin Sol. Films*, 459, pp. 254-257 (2004).
- [15] О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Ю.И. Прилуцкий, Н.М. Белый, В.В. Шлапацкая, Э.М. Шпилевский, В.Г. Порошин, П. Шарф. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых пленок C₆₀ с медью // *Металлофиз. новейшие технологии*. 26 (8), сс. 1051-1061 (2004).
- [16] O.P. Dmytrenko, N.M. Belyi, I.N. Dmytruk, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyu, E.M. Shpilevsky, M. Hietschold, S. Schulze, P. Scharff. Structure and photoluminescence of single-emulsion C₆₀ and Cu-C₆₀ films // *Fullerens, nanotubes, carbon nanostruct*, 12 (1), pp. 317-323 (2004).
- [17] O.P. Dmytrenko, M.P. Kulish, E.M. Shpilevskiy, L.V. Poperenko, I.V. Ynrgelevych, S. Schulze, M. Hietschold, Yu.I. Prylutskyu, L.A. Matveeva. The connection between optical properties and electron structure of Cu-C₆₀ single-layer films // *Funct. Mater.*, 10 (3), pp. 521-524 (2003).
- [18] О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, Т.Д. Шатний. Электронная структура и оптическая проводимость твердых фуллеренов//*Металлофиз. Новейшие технологии*. 26(7), сс. 867-885(2004).
- [19] T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, P.J. Benning, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley. Metal-overlayer formation on C₆₀ for Ti, Cr, Au, La and In: Dependence on metal – C₆₀ bonding // *Phys. Rev. B*, 47 (4), pp. 2389-2393 (1993).
- [20] J. Yang, K.C. Gordon, A.J. McQuillan. Photoexcited carriers in organic light emitting materials and blended films observed by surface photovoltage spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 71, p. 155209 (2005).
- [21] W. Lo, R.A. Jones, S.C. Allen, J.C. Heikenfeld, A.J. Steckl. Maximizing Alq₃ OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion out coupling lenses // *J. Displ. Technol.*, 2 (2), pp. 143-152 (2006).
- [22] Ю.Ф. Бирюлин, Е.Ю. Меленевская, С.Н. Миков, С.Е. Орлов, В.Д. Петриков, Д.А. Сыкманов, В.Н. Згонник. Оптические свойства фуллеренсодержащих свободных пленок полидиметилфениленоксида // *ФТП*, 37 (1), сс. 110-113 (2003).
- [23] H.Y. Byun, I.J. Chung, H.-K. Shim, C.Y. Kim. Optoelectronic and photophysical properties of polyfluorene blends as side-chain length and shape // *Macromolec.*, 37, pp. 6945-6953 (2004).
- [24] M.A. Diaz-Garcia, S.F. de Avila, M.G. Kuzyk. Energy transfer from organics to rare – earth complexes // *Appl. Phys. Lett.* 81 (21), pp. 3924-3926 (2002).
- [25] E. Mandowoska, A. Mandowoski, J. Swiatek. Ultraweak spectrally resolved thermoluminescence in polymers // *Macromol. Symp.*, 212, pp. 251-256 (2004).

L.A.Bulavin, O.P.Dmitrenko, M.M.Belyy, M.P.Kulish, V.I.Popenko, Yu.I.Pryluckyy, V.S.Staschuk, O.L.Pavlenko, O.E.Pogorelov, E.M.Shpilevskiy, P.Sharf

Electronic and Oscillating Structure for the Film C₆₀ With Metals

Kyiv National Shevchenko University, Departments of Physics, Volodymyrska Str., 64, 01033 kyiv, Ukraine

¹ *G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics NAS of Ukraine, av. Vernadsky, 36, Kyiv, 03142, Ukraine.*

² *Institut teplo- i massoobmena im. A. V. Lykova NAN Belarusi, st. Skorina, 4, 220050 Minsk, Belarusi*

³ *Technische Universität Ilmenau, Institut für Physik, PF 100565, Ilmenau 98684, Germany*

Study of spectrum of optical transmission capacity, photoluminescence, Raman and X-ray diffracting scattering of fullerenes C₆₀ tapes alloyed with metal (Ag, Cu) and transition metals (Ti) was made.

Study showed significant influence of alloying on the mentioned spectrum nature of which changes depending on the type of intercalary metals and their concentration. Existence of interaction between atoms and molecules leads to peculiarities of crystalline structure and optical characteristics of tapes alloyed with metals. For Ti atoms appearance of such interaction is the result of electronic state hybridization which contributes to creation of carbide phase.