

Сравнение рамановского рассеяния в неполимеризованных и фотополимеризованных фуллереновых пленках в диапазоне температур 5–300 К

А.В. Песчанский¹, А.Ю. Гламазда^{1,2}, А.М. Плохотниченко¹, В.А. Карачевцев¹

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua

²Department of Physics, Chung-Ang University, Seoul 156–756, South Korea

Статья поступила в редакцию 3 июня 2016 г., опубликована онлайн 24 октября 2016 г.

Исследованы спектры рамановского рассеяния света неполимеризованной и фотополимеризованной фуллереновых пленок в области $A_g(2)$ моды (диапазон энергий $1380\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) при температурах от 5 до 300 К. Обнаружено, что кривая температурной зависимости энергии $A_g(2)$ моды в неполимеризованной пленке C_{60} испытывает перегиб при прохождении ориентационного фазового перехода (ОФП). В отличие от неполимеризованной пленки энергия мономеров, димеров, линейных цепочек и тримеров фуллеренов в фотополимеризованной пленке монотонно возрастает при понижении температуры. Показано, что различие между энергией $A_g(2)$ моды мономера в фотополимеризованной пленке и энергией $A_g(2)$ моды неполимеризованного C_{60} возникает ниже температуры структурного фазового перехода T_C . Это различие обусловлено проявлением ОФП в неполимеризованной пленке, в то время как в полимеризованной пленке этот переход отсутствует. Выявлено, что температура ОФП для неполимеризованной пленки ($T_C \sim 235\text{ К}$) смещена в область более низких температур по сравнению с монокристаллом. Предполагается, что такое смещение температуры перехода связано с влиянием подложки на свойства пленки, а также возможной интеркаляцией атмосферного O_2 или N_2 в октаэдрические пустоты фуллерита.

Досліджено спектри раманівського розсіювання світла неполімеризованої та фотополімеризованої фуллеренових плівок в області $A_g(2)$ моди (діапазон енергій $1380\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) при температурах від 5 до 300 К. Знайдено, що крива температурної залежності енергії $A_g(2)$ моди в неполімеризованій плівці C_{60} має перегин при проходженні орієнтаційного фазового переходу (ОФП). На відмінність від неполімеризованої плівки, енергія мономерів, димерів, лінійних ланцюжків і тримерів фуллеренів в фотополімеризованій плівці монотонно зростає із зниженням температури. Показано, що різниця між енергією $A_g(2)$ моди мономеру в фотополімеризованій плівці та енергією $A_g(2)$ моди неполімеризованого C_{60} виникає нижче температури структурного фазового переходу T_C . Ця різниця обумовлена проявом ОФП в неполімеризованій плівці, в той час як у полімеризованій плівці цей перехід відсутній. Виявлено, що температура ОФП для неполімеризованої плівки ($T_C \sim 235\text{ К}$) зміщена в область більш низьких температур порівняно з монокристалом. Передбачається, що таке зміщення температури пов'язано з впливом підкладки на властивості плівки, а також з можливою інтеркаляцією атмосферного O_2 або N_2 в октаедричні пустоти фуллерита.

PACS: 78.66.Tr Фуллерены и родственные материалы, тонкие пленки, оптические свойства.

Ключевые слова: пленки C_{60} , фотополимеризация, рамановская спектроскопия.

Введение

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам фуллерены являются чрезвычайно перспективным материалом для различных приклад-

ных применений. Несмотря на большое число публикаций по этому материалу за последние годы, ряд физических характеристик фуллерена все еще недостаточно хорошо изучен, а некоторые результаты имеют неоднозначную трактовку. Отметим, что спектральные

методы, используемые для характеристики фуллерена, занимают заметное место в этих исследованиях [1]. Так, колебательная спектроскопия играет важную роль, поскольку позволяет получать информацию о структуре монокристаллов и пленок, выявить влияние температуры на их свойства. Отметим ряд работ, посвященных неполимеризованному C_{60} , в которых исследовались колебательные спектры, полученные при различных температурах [2–9].

Полимеризация фуллерена рассматривается как метод, который может существенно расширить диапазон его практического использования [10–15]. Полимеризация фуллерена происходит при высоких давлениях и высоких температурах [16–18], а также при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом [19–23]. Анализ спектральных свойств фотополимеризованного C_{60} посвящен ряд работ (см., например, [19–21, 24–28]).

Согласно рентгеноструктурным данным [29], в порошковых образцах C_{60} при $T_C \sim 249$ К происходит ориентационный фазовый переход (ОФП) из ориентационно-неупорядоченной фазы, в которой молекулы C_{60} могут свободно вращаться, $T_h^5 (Fm\bar{3}m)$ ($z = 1$) в ориентационно-упорядоченную фазу $T_h^6 (Pa\bar{3})$ ($z = 4$) [8]. По нейтронографическим исследованиям [30], выполненным на порошковых образцах C_{60} , указанный ОФП происходит при 260 К. При этом ниже T_C в ориентационно упорядоченной фазе молекулы C_{60} осями 3-го порядка ориентированы вдоль четырех пространственных диагоналей кубической решетки. При повороте вокруг осей C_3 молекулы поочередно оказываются в шести ориентационных потенциальных минимумах. Эти состояния соответствуют двум минимумам энергии взаимной ориентации: более выгодная, когда одна из осей пятого порядка молекулы направлена к середине одной из двойных связей соседней молекулы (пентагонные конфигурации молекул), и менее выгодная, когда ось третьего порядка молекулы направлена к центру двойной связи соседней молекулы (гексагонные конфигурации). По мере понижения температуры уменьшается частота перескоков молекул и изменяется концентрационное соотношение этих двух ориентационных состояний от 0,63 до 0,37 при $T \sim 260$ К, до 0,83 на 0,17 при $T \sim 90$ К [30]. Кроме того, температурная зависимость параметра решетки в районе 155 К [30] имеет характерный излом, которому на температурной зависимости линейного коэффициента расширения соответствует незначительная особенность [31]. Считается, что аномалия при 155 К обусловлена замораживанием вращательного движения молекул, приводящим к началу формирования в C_{60} стекольного состояния [31, 32]. При температуре ~ 90 К происходит переход в стеклообразное состояние, в котором любые вращения молекул C_{60} отсутствуют [30, 31].

Одним из наиболее распространенных методов исследования свойств фуллеренов является метод рама-

новского рассеяния света, в котором часто для оценки влияния окружения на исследуемые молекулы изучается поведение наиболее чувствительной, так называемой тангенциальной $A_g(2)$ моды, связанной с пинч-колебаниями пентагонов фуллерена, и которая наблюдается в частотном диапазоне $1460\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ [24].

Структурный ОФП в монокристаллах C_{60} исследовался методом рамановской спектроскопии в работах [3–5]. Так, в работе [3] было показано, что температура ОФП составляет 252 К. При этом энергия $A_g(2)$ моды при переходе через ОФП в низкотемпературной фазе увеличивалась. Следует отметить, что в работе [4] температура ОФП в кристаллическом C_{60} была определена как 260 К. Спектральный анализ полосы, соответствующей этой моде, был выполнен в работе [5]. Согласно этому исследованию, ни частотное положение, ни полуширина полосы, отвечающей $A_g(2)$ моде, не изменялись при переходе через ОФП. При этом выше $T_C = 256$ К наблюдалось значительное увеличение полуширины для ряда H_g мод [5]. Исследования поликристаллической пленки C_{60} [9] показали, что ОФП происходит при температуре ~ 244 К.

В работе [28], в которой изучались пленки с разной степенью фотополимеризации, нами показано, что в образцах с большей степенью фотополимеризации линия, соответствующая $A_g(2)$ моде неполимеризованной фазы с энергией 1468 см^{-1} , при 5 К смещена на $\sim 2,8\text{ см}^{-1}$ в область более высоких энергий по сравнению с неполимеризованным образцом. В то же время выявлено, что при комнатной температуре энергия $A_g(2)$ моды неполимеризованного C_{60} близка по величине к энергии этой моды мономера в фотополимеризованной пленке. Эти экспериментальные наблюдения ставят вопрос о том, при каких температурах наступает расхождение в величинах энергии $A_g(2)$ моды в двух состояниях.

Существенное различие между энергиями $A_g(2)$ моды неполимеризованной фазы и энергией этой моды мономера в фотополимере при низких температурах, а также некоторые противоречивые данные по исследованию ОФП методом рамановской спектроскопии послужили нам мотивацией для проведения более детального исследования температурного поведения рамановских спектров как неполимеризованной, так и фотополимеризованной фуллереновых пленок. В настоящей работе мы акцентировали внимание на температурных исследованиях (5–300 К) рамановского спектра этих пленок в области $A_g(2)$ моды, которая чувствительна как к ОФП, так и к степени фотополимеризации фуллерена.

Образцы и методика измерений

Пленки фуллерена получались путем термического испарения фуллеренового порошка из углеродной ячейки Кнудсена при температуре $450\text{--}500$ °С. В эксперименте использовался C_{60} (99,5% чистоты) производства

компании Fullerene Technology Co (Санкт-Петербург, Россия) без дополнительной очистки. Перед напылением порошок предварительно дегазировался в течение 3–4 часов в высоком вакууме ($6 \cdot 10^{-7}$ Торр) при температуре 200 °С. Скорость осаждения C_{60} варьировалась в диапазоне 1–5 нм/мин. Температура подложки (кремний) контролировалась с помощью термодпары и не превышала 70 °С. Толщина пленки определялась с помощью кварцевых микровесов и составляла 0,5 мкм.

Для получения однородных по степени полимеризации пленок по всему объему напыление C_{60} происходило одновременно с облучением пленки УФ светом в вакуумной камере [21]. В качестве источника света использовалась ртутная лампа мощностью 1000 Вт с $CoSO_4$ фильтром. Степень полимеризации изучаемых пленок, которая составляла ~95%, контролировалась по интегральной интенсивности рамановской линии на частоте 1469 см^{-1} ($A_g(2)$ мода) при 300 К. При этом спектры нормировались на интегральную интенсивность 1424 см^{-1} полосы ($H_g(7)$ мода), характерную как для неполимеризованного, так и для фотополимеризованного C_{60} и практически не зависящую от степени полимеризации [21].

Резонансные рамановские спектры возбуждались аргоновым лазером мощностью 125 мВт (Lexel 95, USA) линией 488 нм и He-Ne лазером мощностью 20 мВт линией 632,8 нм. Луч лазера фокусировался в пятно размером $\sim 0,2 \times 0,6$ мм. Перегрев в лазерном пятне при использовании аргонового лазера оценивался по соотношению интенсивностей стоковой и антистоксовой компонент линии 272 см^{-1} ($H_g(1)$ мода) при 105 К. Оценки показали, что перегрев образца при использовании аргонового лазера составляет не более 20 К, а He-Ne лазера $\sim 1\text{--}2$ К. Рассеянный свет от образца анализировался с помощью двойного монохроматора ДФС-52 и регистрировался охлаждаемым CCD детектором. Спектральные исследования проводились в оптическом криостате, в котором образец находился в парах гелия при температуре от 5 до 300 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена температурная эволюция спектров рамановского рассеяния для неполимеризованной пленки фуллерена в области $A_g(2)$ моды (1469 см^{-1}), полученная в диапазоне температур 5–295 К. При понижении температуры наблюдается спектральный сдвиг и полоса, отвечающая этой моде, становится более узкой. На рис. 2 приведена температурная зависимость энергии $A_g(2)$ моды этой пленки для указанного диапазона температур. Спектры получены с использованием He-Ne лазера, что позволило увеличить спектральное разрешение, свести к минимуму перегрев образца и предотвратить фотополимеризацию пленки фуллерена выше T_c . Периодически проводился контроль положе-

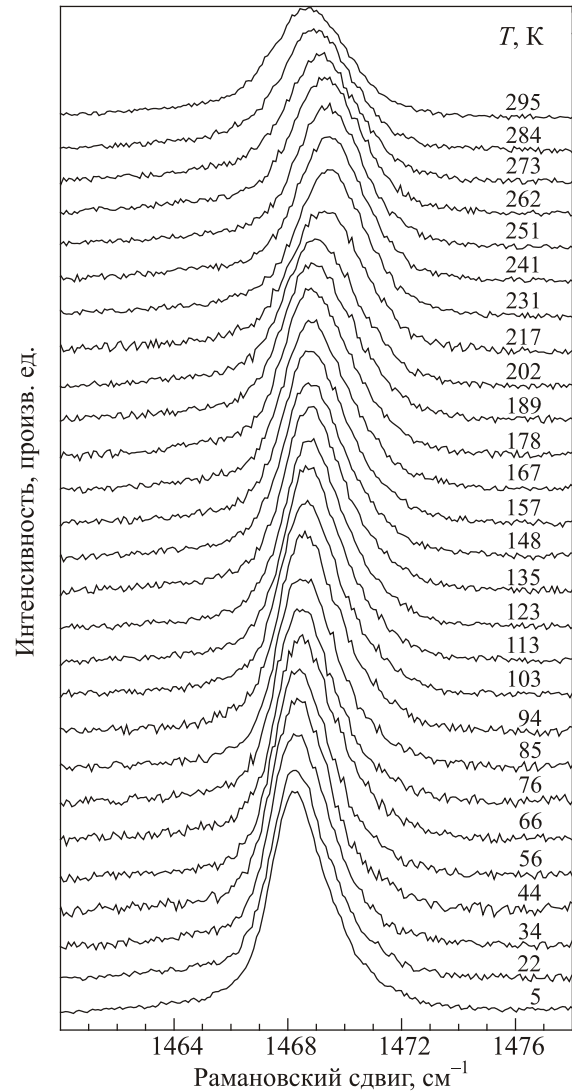


Рис. 1. Температурное поведение рамановских спектров неполимеризованной пленки фуллерена на кремниевой подложке в области $A_g(2)$ моды. Спектры получены при возбуждении He-Ne лазером с длиной волны 632,8 нм. Температурная эволюция получена при охлаждении образца. Спектральное разрешение $1,6 \text{ см}^{-1}$.

ния монохроматора по записи сигнала от неоновой лампы. Это дало возможность определить энергию $A_g(2)$ моды с точностью не хуже $\pm 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Как видно на рис. 1 и 2, при понижении температуры от комнатной до ~ 235 К энергия $A_g(2)$ моды для неполимеризованной пленки фуллерена увеличивается примерно на 1 см^{-1} . При дальнейшем понижении температуры энергия этой моды начинает уменьшаться, и при 5 К значение энергии на $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ меньше относительно максимального значения при 235 К. В рамановском спектре наблюдается плавное прохождение ОФП, который происходит в виде изменения направления температурной эволюции $A_g(2)$ моды, что слабо коррелирует с нейтронографическими исследованиями кри-

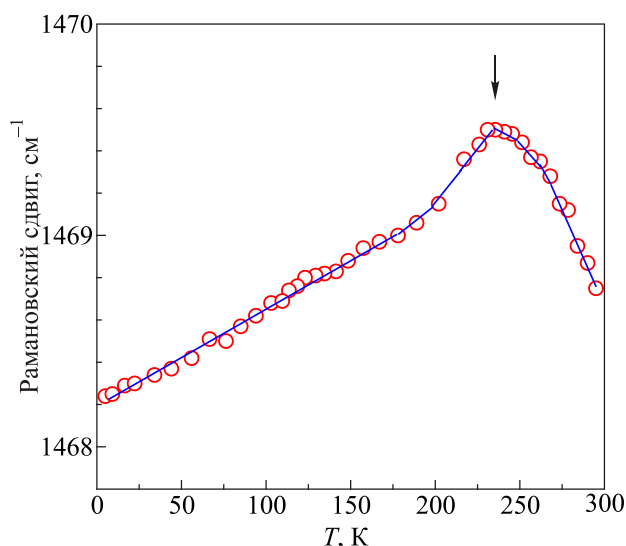


Рис. 2. Температурное поведение энергии $A_g(2)$ моды в неполимеризованной пленке фуллерена на кремниевой подложке при охлаждении.

сталлов C_{60} , у которых наблюдались резкие изменения структурных параметров элементарной ячейки [30] при прохождении ОФП. Отсутствие ожидаемого скачка энергии для этой моды при переходе через ОФП, вероятнее всего, связано с тем, что, в отличие от монокристаллов, пленка состоит из набора кристаллитов различного размера [20], у которых температура ОФП может варьироваться в некотором температурном диапазоне. Смещение температуры ОФП в низкотемпературную область относительно ожидаемых значений, по всей видимости, связано с влиянием подложки. Коэффициенты линейного теплового расширения фуллерена и кремния довольно сильно разнятся (у поверхностного слоя пленки C_{60} этот коэффициент имеет значение $60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [33], а у кремния в 12 раз меньше). Изменение температуры пленки фуллерена более чем на 100 К (относительно температуры подложки при испарении C_{60} до температуры ОФП) приводит к появлению значительного напряжения в пленке, которое создает «отрицательное» давление, способное существенно понизить температуру ФП [34,35]. Оценки показывают, что понижение температуры ОФП при этом может достигать более 10 К. Кроме того, к понижению температуры ОФП может приводить и возможная интеркаляция молекулярного атмосферного O_2 или N_2 в октаэдрические пустоты фуллерита [36,37].

Отметим, что каких-либо аномалий в области перехода фуллерена в стеклообразное состояние ($\sim 90 \text{ K}$), мы не наблюдали в пределах точности наших измерений. Заметная асимметрия изучаемой полосы при низкой температуре (рис. 1) связана с появлением ниже T_C дополнительной T_g моды на частоте $1470,0 \text{ см}^{-1}$ вследствие увеличения объема примитивной ячейки при ОФП [8,28].

Для фотополимеризованной пленки фуллерена температурная эволюция спектров в диапазоне $1410\text{--}1490 \text{ см}^{-1}$ представлена на рис. 3. При 5 К запись спектра проводилась при расфокусированном лазерном луче для минимизации перегрева Ag^+ лазером. Спектры при других температурах, показанные на рисунке, приведены с учетом перегрева полимеризованного образца в облучаемом пятне. Спектр, зарегистрированный при комнатной температуре, имеет наименьшее значение шумов благодаря более длительному накоплению сигнала рассеяния. На рис. 4 представлена декомпозиция рамановского спектра этой пленки, полученного при 300 К, т.е. его разложения на ряд линий, каждая из которых представляет собой свертку функций Лоренца и Гаусса. Выбор такой свертки функций связан с тем, что при малой собственной полуширине (полная ширина на по-

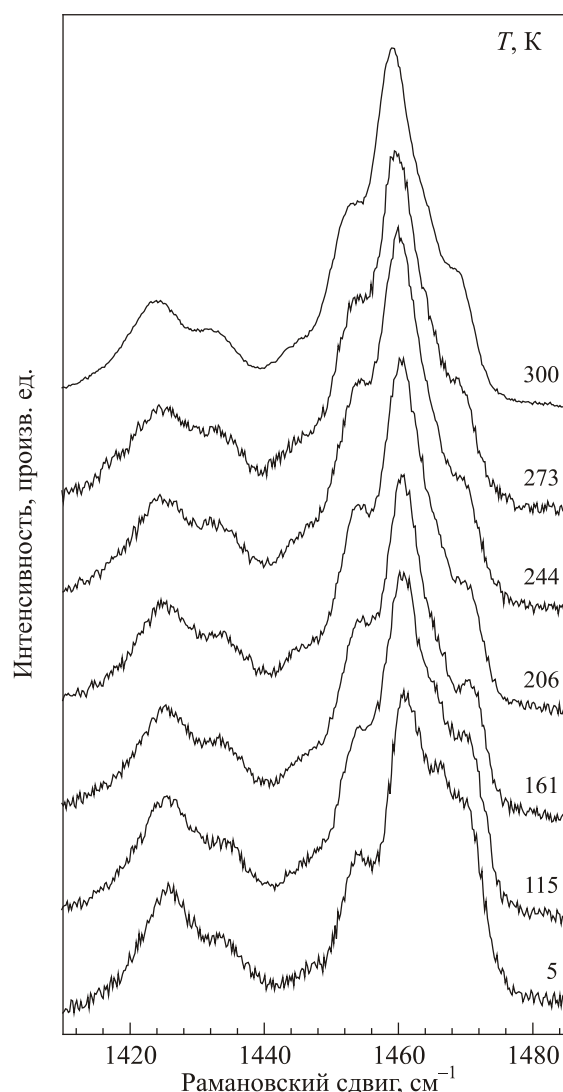


Рис. 3. Температурное поведение рамановских спектров фотополимеризованной пленки фуллерена на кремниевой подложке в области $A_g(2)$ моды. Спектры получены при возбуждении Ag^+ лазером с длиной волны 488 нм . Спектральное разрешение $3,0 \text{ см}^{-1}$.

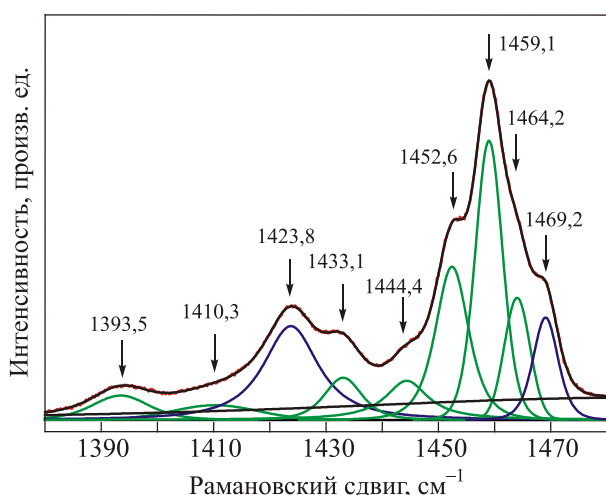


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Разложение на отдельные линии рамановского спектра фотополимеризованной пленки фуллера на кремниевой подложке при 300 К.

ловине высоты) линии она наблюдается в виде аппаратной функции прибора, которая хорошо описывается функцией Гаусса. В случае, когда полуширина линии фуллера значительно превышает полуширину аппаратной функции, ее контур хорошо описывается функцией Лоренца. В том случае, когда полуширина аппаратной функции соизмерима с собственной полушириной линии, следует применять более сложные функции, которые фактически являются сверткой аппаратной функции прибора с функцией отклика соответствующей колебательной моды в спектре рамановского рассеяния. Горизонтальная линия на рис. 4 компенсирует темновые шумы CCD матрицы приемника и фоновый сигнал, а наклонная линия компенсирует изменение чувствительности матрицы. Линия в спектре с энергией 1469,2 см^{-1} соответствует мономеру C_{60} в фотополимеризованной фазе, а линия с энергией 1423,8 см^{-1} ($H_g(7)$ мода) присутствует как в неполимеризованном C_{60} , так и в фотополимере [21]. Остальные наблюдаемые линии (на 1393,5, 1410,3, 1433,1, 1444,4, 1452,6, 1459,1, 1464,2 см^{-1}) соответствуют разным фотополимеризованным структурам фуллера [28].

На рис. 5 представлено температурное поведение энергии для ряда линий фотополимеризованной фазы фуллера. Как видно на рис. 5, энергия $A_g(2)$ моды для мономеров при понижении температуры (от комнатной температуры до 5 К) монотонно увеличивается приблизительно на $\sim 2,0 \text{ см}^{-1}$. Аналогичная картина наблюдается при комнатной температуре и для димеров этой моды, полоса которых в спектре расположена на 1464,2 см^{-1} . Более сложные полимерные образования: линейные цепочки (1459,1 см^{-1}) и тримеры (1452,6 см^{-1}) имеют такую же температурную зависимость положения максимума полосы (отнесение указанных линий к определенным типам колебаний было проведено в ряде публикаций, например, в работе [28]). Отметим,

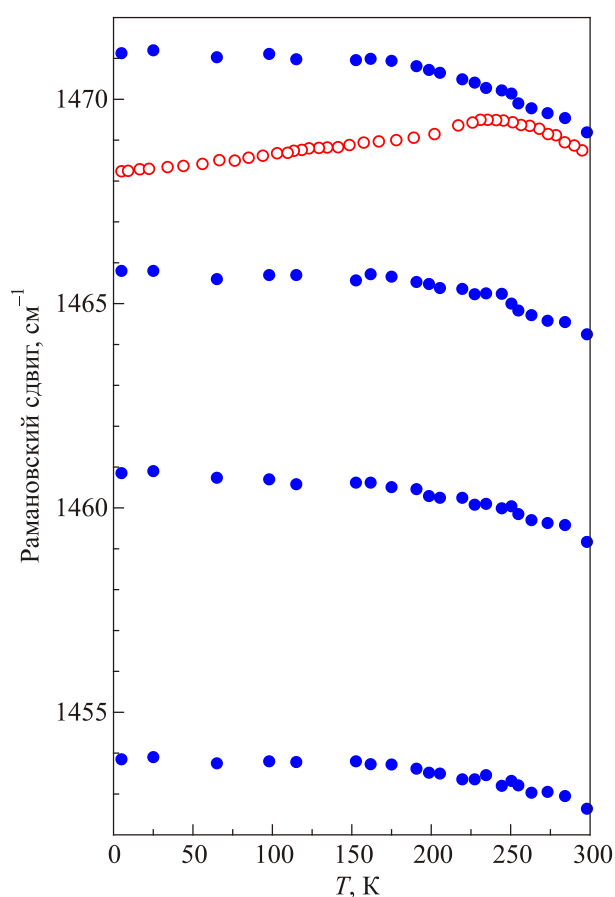


Рис. 5. Температурное поведение энергии в области $A_g(2)$ моды для мономеров (1469,2 см^{-1}), димеров (1464,2 см^{-1}), линейных цепочек (1459,1 см^{-1}) и тримеров (1452,6 см^{-1}) в фотополимеризованной пленке фуллера на кремниевой подложке и для $A_g(2)$ моды неполимеризованной пленки. (Значения энергии $A_g(2)$ моды для фотополимеризованной пленки, приведенные в скобках, определены при комнатной температуре.)

что возрастание энергии для указанных выше мод при понижении температуры от 300 до 5 К составляет $\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения на рис. 5 красными кружками показано температурное поведение $A_g(2)$ моды неполимеризованного фуллера. Как видно на рис. 3 и 5, линии, соответствующие колебательным модам фотополимеризованного фуллера, демонстрируют температурный ход, обычно наблюдаемый в твердых телах (монотонное возрастание энергии при понижении температуры). При этом, какой-либо аномалии в их температурной зависимости не наблюдается. Следует отметить, что в диапазоне температур от 300 К до T_C энергия $A_g(2)$ моды в неполимеризованной пленке близка по величине к энергии мономера C_{60} в фотополимеризованной пленке. Ниже T_C разница между их энергиями увеличивается и при низких температурах составляет $\sim 3,0 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5).

Из полученных экспериментальных рамановских спектров следует, что ОФП в неполимеризованной

фуллереновой пленке происходит в достаточно широком диапазоне температур (~ 20 К). Точкой перегиба на температурной зависимости спектрального положения линии, соответствующей $A_g(2)$ моде (рис. 2), можно считать 235 К. Таким образом, можно сказать, что температура ОФП в неполимеризованной фуллереновой пленке смещена в низкотемпературную область по сравнению с монокристаллами C_{60} , у которых эта температура составляет ~ 249 – 260 К [3–5,29–31]. Такое смещение температуры, как уже отмечалось, скорее всего, связано с влиянием подложки на свойства фуллереновой пленки и с возможной интеркаляцией атмосферного воздуха. Ранее нами было показано, что фуллереновая пленка представляет собой набор небольших кристалликов, размер которых составляет 40–70 нм [15]. Поэтому в наших неполимеризованных пленках уширение диапазона температур фазового перехода, скорее всего, связано с различными размерами и окружением кристаллитов фуллерена. При этом температуры T_C кристаллитов различные.

Согласно данным работы [9], в которых изучался ОФП в поликристаллических пленках, выращенных на медной подложке, ОФП происходит при температуре ~ 244 К, при этом, в рамановских спектрах было обнаружено присутствие двух фаз (высокотемпературной и низкотемпературной) в широком интервале температур ниже T_C . Выводы были сделаны по температурному изменению интенсивности линии 1469 см^{-1} , исчезающей выше T_C [9]. В более поздних рамановских работах по изучению фотополимеризации было показано, что $A_g(2)$ мода, наблюдаемая на частоте 1469 см^{-1} , характерна только для неполимеризованной фазы фуллерена, а линия 1459 см^{-1} , которую авторы [9] наблюдали во второй фазе, свойственна только фотополимеризованному состоянию [19–21,24,26–28]. Поэтому, по нашему мнению, в работе [9] фактически при повышении температуры наблюдается переход из неполимеризованной в фотополимеризованную фазу. Если рассматривать данные работы [9] в такой интерпретации, то уже при 235 К преобладает фотополимеризованная фаза, а сосуществование двух фаз полимеризованной и неполимеризованной наблюдается в интервале от ~ 160 К до T_C .

Известно, что фотополимеризация при облучении ультрафиолетовым светом или аргоновым лазером происходит только выше T_C , где молекулы C_{60} могут свободно вращаться [25]. Область сосуществования двух фаз [9], скорее всего, связана с различными T_C в различных кристаллитах пленки, что и приводит к размытию T_C по температуре. Это, как и в наших исследованиях, скорее всего, связано с различными размерами и окружением кристаллитов в поликристаллических пленках. При изучении скорости фотополимеризации в зависимости от температуры авторы работы наблюдали на поликристаллических пленках процессы фотопол-

меризации, начиная с 235 К и выше, что также может указывать на присутствие в образце областей высокотемпературной неупорядоченной фазы уже при 235 К. Предположение, что фотополимеризация может происходить в ориентационно-упорядоченной фазе, маловероятно. Это связано с тем, что в пентагонной и гексагонной конфигурациях молекул C_{60} относительно друг друга полимеризация невозможна. Разделены они достаточно высоким барьером (~ 250 мэВ) [31,38], при котором вероятность перескоков мала.

Согласно нейтронографическим данным [30], скачок параметра ячейки в порошковых образцах C_{60} при ОФП (~ 260 К) происходит от 14,15 до 14,10 Å при охлаждении образца. При этом смещение энергии для большинства мод C_{60} должно происходить в высокоэнергетическую область. Отметим, что наиболее чувствительными к изменению параметра ячейки являются не внутренние, а внешние колебания молекул C_{60} . Однако эти колебательные моды появляются только в низкотемпературной фазе, в которой примитивная ячейка учетверяется. На основании спектральных исследований, приведенных в настоящей работе, для $A_g(2)$ моды наблюдается изменение знака смещения величины энергии этой моды по мере изменения температуры, т.е. ниже T_C ее энергия начинает понижаться. Визуальный анализ спектров кристаллитов C_{60} , представленный в работе [4], показывает смещение пика полосы, отвечающей этой моде, в низкоэнергетическую область при понижении температуры от 261 до 259 К. Однако авторы этой работы данное спектральное смещение не отмечают и никак не комментируют.

В работе [3] в монокристалле C_{60} , повышая температуру выше 252 К, авторы отмечают скачок в низкоэнергетическую область полосы в рамановском спектре, соответствующей $A_g(2)$ моде, с 1468 до 1464 см^{-1} . Этот экспериментальный факт может быть объяснен началом фотополимеризации в фуллерене выше температуры ОФП. В таком случае значение 1464 см^{-1} больше соответствует энергии димеров, наблюдаемых в фотополимеризованной фуллереновой пленке. На наш взгляд, авторы работы [3], скорее всего, начинали фотополимеризовать образец выше T_C . Это предположение подтверждается также спектральными изменениями полосы, соответствующей $H_g(8)$ моде (1575 см^{-1}), наблюдаемые при повышении температуры. Такое спектральное изменение коррелирует с результатами работы [28], в которой была отмечена подобная трансформация этой моды при изменении степени фотополимеризации.

Уменьшение энергии $A_g(2)$ моды ниже T_C при уменьшении параметра кубической решетки при ОФП можно объяснить следующим образом. $A_g(2)$ мода — это полностью симметричное колебание атомов углерода в пентагоне, и на ее энергию влияет скорее не расстояние между молекулами C_{60} в кристаллической решетке, а то, какой фрагмент соседней молекулы располо-

жен в непосредственной близости (напротив) пентагона. Именно ниже T_C в ориентационно-упорядоченной фазе наиболее энергетически выгодной конфигурацией является пентагонная, в которой напротив пятиугольника, с меньшей долей заряда расположена двойная связь с большей долей заряда у гексагона соседнего C_{60} . Второй энергетически выгодной конфигурацией является, как уже отмечалось выше, гексагонная, когда двойная связь расположена над гексагоном соседней молекулы [30,31,38]. Обе эти конфигурации в ориентационно-упорядоченной фазе разделены высоким барьером с энергией ~ 250 мэВ (~ 2750 К) [38]. Наличие разницы энергий минимумов ~ 10 мэВ (~ 110 К) определяет разное процентное соотношение этих конфигураций ниже T_C [38]. При дальнейшем понижении температуры от ~ 210 до ~ 90 К мы наблюдаем незначительное уменьшение энергии $A_g(2)$ моды (рис. 2). Это может быть связано с изменением соотношения между более выгодной (пентагонной) и менее выгодной (гексагонной) конфигурациями от 0,63/0,37 при T вблизи T_C до 0,83/0,17 при $T \sim 90$ К [30]. При дальнейшем понижении температуры и переходе в стеклообразное состояние, любые перескоки между минимумами потенциальной энергии отсутствуют, и соотношение между конфигурациями остается неизменным. В этой фазе никаких предпосылок для изменения энергии $A_g(2)$ моды нет. Наблюдаемое нами дальнейшее понижение энергии $A_g(2)$ моды от ~ 90 К до 5 К (рис. 2), скорее всего, связано с довольно большой скоростью охлаждения ($\sim 1,5$ – 2 К в минуту) и, в связи с этим, с быстрым переходом в стеклообразное состояние.

Для фотополимеризованной пленки наблюдался монотонный рост энергии $A_g(2)$ моды мономеров, димеров, линейных цепочек и тримеров по мере понижения температуры (рис. 3, 5). При этом никаких аномалий в поведении этих мод не наблюдалось во всем температурном диапазоне. Это указывает на отсутствие признаков ОФП в изучаемой фотополимеризованной пленке. Существенное различие между энергией $A_g(2)$ моды неполимеризованной пленки и энергией этой моды мономера в фотополимеризованном образце наступает при температуре ~ 230 – 240 К, т.е. ниже температуры ОФП неполимеризованного C_{60} (рис. 5). При дальнейшем понижении температуры разница между этими значениями увеличивается и при низких температурах достигает $\sim 3,0$ см^{-1} . Можно предположить, что ниже T_C энергетически более выгодной становится неполимеризованная фаза.

Отметим, что для настоящих исследований была приготовлена фуллереновая пленка с максимально возможной степенью фотополимеризации по всему объему (~ 95 – 96%), которая не изменяла степень полимеризации при многократном охлаждении до низких температур. Таким образом, пожалуй, впервые появилась возможность провести корректные температурные из-

мерения для фотополимеризованной пленки и сделать выводы относительно отсутствия в ней ОФП. Вопрос о полностью фотополимеризованной пленке остается открытым, так как не всегда можно однозначно выделить линию мономера (1469 см^{-1}) при его малых концентрациях. В спектре фотополимера в области $A_g(2)$ мод доминирует линия, соответствующая колебаниям линейных цепочек (1459 см^{-1}) (рис. 3,4) и при комнатной температуре она может маскировать рядом расположенные линии. Но при записи спектра с достаточным спектральным разрешением (рис. 3,4) видно, что присутствует линия с энергией 1469 см^{-1} , соответствующая мономеру с концентрацией ~ 4 – 5% для данной пленки.

Рентгеноструктурные исследования для частично фотополимеризованных пленок [39] показали, что усредненный параметр кубической кристаллической решетки фотополимера (концентрация 49%) составляет $13,93$ Å, в то время как для неполимеризованной фазы в этом образце при 300 К он составляет $14,15$ Å. Последнее значение хорошо согласуется с данными, представленными в работах [29,30] ($14,17$ Å при 300 К и $14,15$ Å при 260 К). Решетка фотополимера является более плотной, что собственно находит проявление в его механических свойствах и более широких возможностях для прикладного применения, например создания мембран для разделения газов [40].

С одной стороны, такая разница параметров решетки (фотополимера и чистого C_{60}) качественно согласуется с полученной разницей частотного положения в $\sim 3,0$ см^{-1} для $A_g(2)$ моды в неполимеризованной и мономером в фотополимеризованной пленках при низких температурах. С другой стороны, как видно на рис. 1 и 2, энергия $A_g(2)$ моды в неполимеризованной пленке при ОФП непосредственно не отражает изменение параметра решетки, т.е. при ОФП параметр ячейки уменьшается, а энергия $A_g(2)$ моды не увеличивается, а, напротив, уменьшается. Ниже T_C в неполимеризованном образце параметр ячейки становится ближе к фотополимеру, но полимеризация практически невозможна. Таким образом, вероятность фотополимеризации, энергетическая выгодность фотополимеризованной или неполимеризованной фаз не связана непосредственно с расстояниями между молекулами C_{60} , а, скорее всего, определяется структурами кристаллических решеток. Так, для процессов фотополимеризации доминирующим условием является возможность молекул C_{60} свободно вращаться (выше T_C) [25].

Заключение

Для неполимеризованной пленки обнаружено, что температура структурного фазового перехода смещена по сравнению с монокристаллами в область более низких температур и составляет ~ 235 К. Такое смещение температуры, по всей видимости, связано с влиянием подложки на свойства пленки, а также возможной ин-

теркаляцией молекулярного атмосферного O_2 или N_2 в октаэдрические пустоты фуллерита. Таким образом, продемонстрирована возможность детального анализа ориентационного фазового перехода пленок фуллерена с помощью рамановской спектроскопии.

При одновременном облучении ультрафиолетовым светом и напылении получена фотополимеризованная по объему пленка, которая выдерживала многократное термоциклирование без изменения степени полимеризации.

Температурная эволюция линий, соответствующих $A_g(2)$ колебаниям мономеров, димеров, линейных цепочек и тримеров, в фотополимеризованной пленке (степень полимеризации $\sim 95\%$) указывает на отсутствие ОФП в интервале температур 5–300 К. Это объясняется изначально невозможностью вращения молекул фуллерена в фотополимеризованной пленке, поскольку они связаны ковалентной связью в многомoleкулярные структуры (димеры, цепочки, тримеры). Такая более «жесткая» структура фотополимеризованных пленок расширяет диапазон их практического применения, поскольку они являются более устойчивыми к внешним воздействиям по сравнению с неполимеризованным C_{60} .

Экспериментально показано, что значительное различие между энергией $A_g(2)$ моды мономера в фотополимеризованной пленке и энергией $A_g(2)$ моды неполимеризованного C_{60} возникает ниже T_C . Эта разница обусловлена проявлением ориентационного фазового перехода в неполимеризованной пленке, в то время как в полимеризованной пленке этот переход отсутствует.

В заключении авторы благодарят П.В. Зиновьева за полезную дискуссию и замечания.

1. J. Menéndez and J.B. Page, *Vibrational Spectroscopy of C_{60} , ser. Light Scattering in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2000), vol. 8.
2. Z.-H. Dong, P. Zhou, J.M. Holden, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **48**, 2862 (1993).
3. P.H.M. van Loosdrecht, P.J.M. van Bentum, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1176 (1992).
4. P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt, and T.R. Anthony, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 194 (1995).
5. P.M. Rafailov, V.G. Hadjiev, A.R. Goni, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **60**, 13351 (1999).
6. K. Pokhodnia, J. Demsar, A. Omerzu, D. Mihailovic, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **55**, 3757 (1997).
7. P.M. Rafailov, C. Thomsen, A. Bassil, K. Komatsu, and W. Bacsa, *Phys. Status Solidi B* **242**, R106 (2005).
8. G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Phys. Rev. B* **45**, 6923 (1992).
9. Kelly Akers, Kejian Fu, Peng Zhang, and Martin Moskovits, *Science* **259**, 1152 (1993).
10. M. Wysocka-Zolopa and K. Winkler, *Fullerene-based Conducting Polymeric Materials: Structure, Formation, Properties, and Application*, in: *Handbook of Carbon Nano Materials*, F. D'Souza, K.M. Kadish (eds.), World Scientific Publishing (2015), т. 8, с. 93.
11. Dzwilewski, T. Wågberg, and L. Edman, *Phys. Rev. B* **75**, 075203 (2007).
12. P. Strobel, J. Ristein, and L. Ley, *J. Phys. Chem. C* **114**, 4317 (2010).
13. V. Kazachenko and I.V. Ryazanov, *Phys. Solid State* **51**, 870 (2009).
14. Razanau, T. Mieno, and V. Kazachenko, *Thin Solid Films* **519(4)**, 1285 (2010).
15. С.О. Рудченко, А.Т. Пугачев, В.Е. Пуха, В.В. Стариков, *Журнал нано- та електронної фізики* **5(4)**, 04073 (2013).
16. A.M. Rao, P.C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, and M. Nunez-Regueiro, *Phys Rev B* **55**, 4766 (1997).
17. R. Moret, P. Launois, T. Wågberg, and B. Sundqvist, *Eur. Phys. J. B* **15**, 253 (2000).
18. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Céolin, H. Szwarc, H. Allouchi, and V. Agafonov, *Phys. Rev. B* **61**, 11936 (2000).
19. A.M. Rao, Ping Zhou, Kai-An Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Ying Wang, W.-T. Lee, Xiang-Xin Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, and I.J. Amster, *Science* **259**, 955 (1993).
20. T. Wågberg, P. Jacobsson, and B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* **60**, 4535 (1999).
21. V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, O.M. Vovk, E.N. Zubarev, and A.M. Rao, *Carbon* **42**, 2091 (2004).
22. M.V. Dobrotvorska, V.A. Karachevtsev, O.M. Vovk, and A.M. Rao, *Functional Materials* **11**, 755 (2004).
23. S.G. Stepanian, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, and A.M. Rao, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15769 (2006).
24. Ping Zhou, Zheng-Hong Dong, A.M. Rao, and P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 337 (1993).
25. Т.Л. Макарова, *Физика и техника полупроводников* **35**, 257 (2001) [*Semiconductors* **35**, 243 (2001)].
26. P.C. Eklund, A.M. Rao, Ping Zhou, Ying Wang, and J.M. Holden, *Thin Solid Films* **257**, 185 (1995).
27. V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, and V.I. Fomin, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 923 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 704 (2007)].
28. А.В. Песчанский, А.Ю. Гламазда, В.И. Фомин, В.А. Карачевцев, *ФНТ* **38**, 1077 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 854 (2012)].
29. Paul A. Heiney, John E. Fischer, Andrew R. McGhie et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
30. W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
31. Н.А. Аксенова, А.П. Исакина, А.И. Прохвятилов, М.А. Стржемечный, *ФНТ* **25**, 964 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 724 (1999)].

32. П.В. Зиновьев, В.Н. Зорянский, Ю.Е. Стеценко, В.В. Данчук, *ФНТ* **42**, 178 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 133 (2016)].
33. А.Т. Пугачев, Е.С. Сыркин, Н.П. Чуракова, Н.И. Горбенко, Х. Саадли, *ЖЭТФ* **114**, 1868 (1998) [*JETP* **87**, 1014 (1998)].
34. G.A. Samara, L.V. Hansen, R.A. Assink, B. Morosin, J.E. Schirber, and D. Loy, *Phys. Rev. B* **47**, 4756 (1993).
35. B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **48**, 1 (1999).
36. B. Renker, G. Roth, H. Schober, P. Nagel, R. Lortz, C. Meingast, D. Ernst, M.T. Fernandez-Diaz, and M. Koza, *Phys. Rev. B* **64**, 205417 (2001).
37. M.I. Bagatskii, V.V. Sumarokov, M.S. Barabashko, A.V. Dolbin, and B. Sundqvist, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 812 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 630 (2015)].
38. C. Meingast, and F. Gugenberger, *Mod. Phys. Lett. B* **7**, 1703 (1993).
39. T. Pustzai, G. Oszlanyi, G. Faigel, K. Kamaras, L. Granasy, and S. Pekker, *Solid State Commun.* **111**, 595 (1999).
40. V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, A.Yu. Glamazda, O.M. Vovk, and A. M. Rao, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3062 (2007).

Comparison of Raman spectra in non-polymerized and polymerized fullerene films in the temperature range of 5–300 K

A.V. Peschanskii, A.Y. Glamazda,
A.M. Plokhotnichenko, and V.A. Karachevtsev

Raman spectra of a non-polymerized and a photo-polymerized fullerene films were studied at temperatures from 5 to 300 K in the range of the $A_g(2)$ mode (1380–1500 cm^{-1} energy range). It was found that the curve of the temperature dependence of energy of the $A_g(2)$ mode in the non-polymerized C_{60} film undergoes a kink on going through the orientation structural phase transition (T_C). In contrast to the non-polymerized film the curve of the temperature dependence of energy of monomers, dimmers, linear chains and trimers in the photo-polymerized fullerene film demonstrates the monotonic increase upon cooling. It was shown that the difference between energy of the $A_g(2)$ mode of monomer in the photo-polymerized film and energy of the $A_g(2)$ mode in the non-polymerized C_{60} appears below T_C . This difference is caused by the appearance of the structural phase transition in the non-polymerized film while this transition is absent in the polymerized film. It was found that temperature of the structural phase transition in the non-polymerized film ($T_C \sim 235$ K) is shifted to the range of lower temperatures in comparison with single crystal. It is expected that such temperature shift is related to impact of a substrate on the film properties as well as possible intercalation of atmospheric O_2 or N_2 in octahedral cavities of fullerite.

PACS: 78.66.Tr Fullerenes and related materials,
thin films, optical properties.

Keywords: C_{60} films, photopolymerization, Raman spectroscopy.