

PACS numbers: 61.48.-с, 68.37.Нк, 68.55.ap, 78.30.Na, 78.66.Tr, 81.05.ub, 82.35.-x

## Хемічна взаємодія та полімеризація у плівках $C_{60}$ –Sn

О. Л. Павленко, М. П. Куліш, О. П. Дмитренко, М. Є. Корнієнко,  
А. І. Момот, В. А. Брусенцов, Ю. Є. Грабовський, Е. М. Шпілевський\*,  
В. В. Стрельчук\*\*, О. Д. Рудь\*\*\*, В. М. Ткач\*\*\*\*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64,  
01601 Київ, Україна*

*\*Інститут тепло- та масообміну ім. А. В. Ликова НАН Білорусі,  
вул. П. Бровки 15,  
220072 Мінськ, Білорусь*

*\*\*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
просп. Науки, 41,  
03028 Київ, Україна*

*\*\*\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 56,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*\*\*\*\*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська, 2,  
04074 Київ, Україна*

Експериментально досліджено морфологію, структурні, коливні та електронні властивості двошарової плівки  $C_{60}$ –Sn у вихідному стані та після відпалу. Виконано теоретичні дослідження взаємодії атомів цини з молекулами фуллеренів. З першопринципних розрахунків показано можливість утворення різних типів комплексів  $C_{60}$ –Sn; розраховано їх енергетичні характеристики та коливні спектри. Порівняння експериментальних і теоретичних результатів указує, що в плівках  $C_{60}$ –Sn встановлюється полімеризація як наслідок утворення комплексів фуллеренів з металами.

Morphology, structural, vibrational and electron properties of two-layer  $C_{60}$ –Sn film in the initial state and after annealing are experimentally investigated. Interaction of tin atoms with fullerene molecules is theoretically studied. The first-principles calculations show possibility of formation of  $C_{60}$ –Sn complexes; their energy and vibrational spectra are calculated. Comparison of theoretical and experimental results shows that  $C_{60}$ –Sn film undergoes polymerization due to formation of fullerene–metal complexes.

Експериментально изучены морфология, структурные, колебательные и электронные свойства двухслойной плёнки  $C_{60}$ -Sn в исходном состоянии и после отжига. Выполнены теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия атомов олова с молекулами фуллеренов. Первопринципные расчёты показали возможность формирования различных типов комплексов  $C_{60}$ -Sn; получены их энергетические и колебательные спектры. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов указывает на полимеризацию в плёнке  $C_{60}$ -Sn вследствие комплексообразования фуллеренов с металлами.

**Ключові слова:** фуллерити, легування, комплекси молекул, полімеризація.

*(Отримано 1 березня 2011 р.)*

## 1. ВСТУП

Фуллерити, які відповідають конденсованому стану фуллеренів, належать до речовин, що навіть при незначній дії зовнішніх чинників можуть кардинально змінювати свої властивості. Так, стискання фуллеритів при високих температурах призводить до появи полімеризованого стану. В цьому стані покращуються механічні властивості фуллериту, зокрема міцність, параметри якої можуть перевищувати аналогічні характеристики для діаманту [1]. Полімеризований стан також можна одержати при тривалому опроміненні ультрафіолетовим світлом, електронами та йонами [2–4]. Крім того, полімеризація також з'являється у випадку легування фуллеритів лужними металами. Залежно від типу лужних металів та їх вмісту полімеризація призводить до переходу напівпровідникових фуллеритів до структур які є діелектриками, металами або надпровідниками [5]. Вплив легування нелужними металами на фуллерити  $C_{60}$  досліджено недостатньо. Особливий інтерес представляє легування фуллеритів цинною, при якому суттєво змінюються їх властивості, наприклад, спостерігається перебудова структури [6], зменшується електроопір [7]. Водночас, механізми таких змін властивостей системи  $C_{60}$ -Sn не встановлено. Для вивчення природи впливу Sn на поведінку фуллеритів важливим є визначення характеру взаємодії атомів цини з молекулами  $C_{60}$ , змін у кристалічній структурі, коливних і електронних спектрах легуваних фуллеритів.

В даній роботі досліджується морфологія і структура осаджених двошарових плівок  $C_{60}$ -Sn та після їх тривалого відпалу, виконано вивчення спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС), фотолюмінесценції, теоретично визначено характер взаємодії атомів Sn з молекулами  $C_{60}$  для встановлення механізмів виникнення в цих плівках полімеризованого стану, відповідального за модифікацію властивостей.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки фуллеритів з цинною C<sub>60</sub>-Sn були одержані шляхом послідовної вакуумної сублімації атомів Sn та порошоків C<sub>60</sub> (чистота становила 99,9%) на підкладки монокристалічного кремнію (100). Спочатку на кремнійову підкладку був осаджений шар цини товщиною 600 нм, на який додатково був нанесений шар молекул C<sub>60</sub> товщиною 1200 нм. Товщина обох шарів плівок контролювалась за допомогою кварцового давача. Зразки досліджувалися у вихідному стані після осадження та після відпалу у вакуумі при температурі 473 К протягом 10 годин.

Морфологія та фазовий склад плівок визначалися за допомогою сканівного електронного мікроскопа SEM Zeiss EVO 60.

Кристалічна структура досліджувалася методом дифракції Рентгенових променів ( $\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$ , CoK $_{\alpha}$ -випромінення).

Спектри КРС та фотолюмінесценція вивчалися із застосуванням спектрометра Jobin Yvon T64000 з довжиною хвилі збудувального випромінення Ar лазера  $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ нм}$  при кімнатній температурі. Потужність лазерного випромінення не перевищувала  $2 \text{ Вт/см}^2$  для уникнення ефектів фотополімеризації.

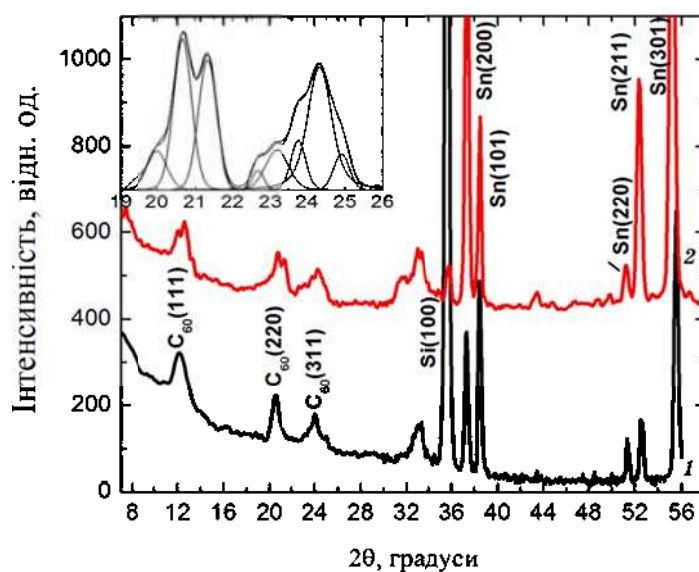
Аналіза експериментальних коливних контурів та спектрів фотолюмінесценції здійснювалася за допомогою числових розкладів відповідних експериментальних контурів на елементарні складові відповідно до кількості мінімумів у спектрах другої похідної від даних контурів.

Моделювання взаємодії молекул фуллеренів з атомами цини, розрахунки розподілу зарядів, дипольних моментів та коливних спектрів для комплексів молекул C<sub>60</sub>-Sn виконувалися з використанням програмного пакета Gaussian-03 методом Гартрі-Фока при застосуванні валентно-розщепленого базису 3-21G. Спочатку була здійснена геометрична оптимізація, тобто операція знаходження мінімумів на поверхні потенціальної енергії, і таким чином встановлено рівноважні структури комплексів фуллеренів з металом, для яких було визначено енергетичні характеристики та розподіл зарядів. Підтвердженням правильності розрахунку з використанням вказаного програмного пакета в процедурі геометричної оптимізації є відсутність уявних частот коливань. Для всіх розрахованих комплексів кількість уявних частот дорівнювала нулю. Розрахунки коливних частот методом Гартрі-Фока мають систематичні похибки внаслідок нехтування електронними кореляціями, що проявляється у зсуві частот на 10–12% відносно експериментальних значень. Енергія зв'язку визначалася за формулою  $E_{\text{зв}} = E_{\Sigma} - E$ , де  $E_{\Sigma}$  — сума енергій фрагментів оптимізованої структури комплексу,  $E$  — повна енергія (кДж/моль).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенова дифрактограма пошарової плівки у вихідному стані (рис. 1, крива 1) характеризується присутністю максимумів ГЦК-ґратниці фуллериту та інтенсивними максимумами цини, що відповідають тетрагональній сингонії, параметри ґратниці якої дорівнюють  $a = 0,56$  нм та  $c = 0,32$  нм, що властиве полікристалічним зразкам  $\beta$ -цини ( $a = 0,583$  нм,  $c = 0,3181$  нм). Параметер ґратниці  $C_{60}$  відповідає значенню  $a = 0,147$  нм, яке є збільшеним у порівнянні з параметром, характерним для монокристалічних зразків ( $a = 0,142$  нм) [8]. Параметри ґратниці для кристалів дорівнюють  $a = 0,56$  нм та  $c = 0,32$  нм. Разом з тим, вигляд дифракційної картини вказує на присутність у шарі фуллериту значної частки аморфної фази, і тому плівки фуллеритів можна представити як вкраплення дрібнодисперсних кристалітів в аморфну матрицю.

Вже в процесі осадження має місце дифузія атомів Sn у ґратницю фуллериту, в першу чергу в октаедричні та тетраедричні міжвузловинні пори ГЦК-ґратниці. Саме внаслідок міграції атомів цини параметер ГЦК-структури фуллериту зростає, що також супроводжується спотворенням ґратниці. Про це свідчить поява асиметрії для всіх дифракційних максимумів кубічної фази  $C_{60}$ . У випадку довготривалого відпалу дифракційна картина значно змінюється. При



**Рис. 1.** Зображення Рентгенової дифракції для двошарової плівки  $C_{60}$ -Sn у вихідному стані осадження (1) та після її відпалу при  $T = 473$  К упродовж 10 годин (2). На вставці показано розклад піків в області кутів  $2\theta = 19$ – $26^\circ$  на окремі компоненти для відпаленої плівки.

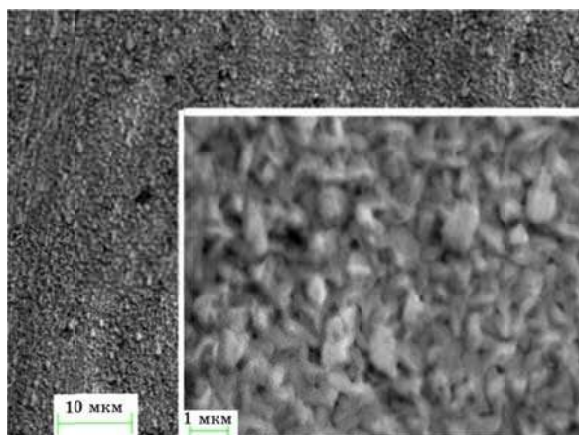
цьому спостерігається суттєве зростання інтенсивності дифракційних піків кристалічної фази  $\beta$ -цини, а також розщеплення максимумів, що відповідають структурі C<sub>60</sub>. Очевидно, що така картина можлива при формуванні одношарової плівки, в якій виникають кристаліти значних розмірів цини та встановлюється однорідний розподіл атомів Sn у ґратниці фуллеритів. Якщо на поверхні розділу фаз C<sub>60</sub> і Sn взаємодія між молекулами та атомами обмежується малою кількістю приповерхневих шарів C<sub>60</sub> [9], то легування фуллеритів атомами, що дифундують в їх міжвузловинний простір, може призводити до формування полімеризованих фаз. Їх виникнення супроводжується ускладненням дифракційної картини внаслідок накладання інтерференційних піків, властивих різним фазам. До таких фаз можуть належати ГЦК-фаза фуллеритів, а також орторомбічна (O), тетрагональна (T), стиснена ГЦК-структури [10].

Розгляд окремих компонент дифракційних піків (вставка на рис. 1) показує, що легування атомами Sn сприяє утворенню полімеризованої орторомбічної фази з параметрами ґратниці  $a = 0,123$  нм,  $b = 0,154$  нм,  $c = 0,164$  нм. У створенні такої фази основну роль відіграють втілені атоми цини. За наявності великої кількості гранул кристалів Sn додаткову роль в об'єднанні молекулі C<sub>60</sub> також відіграє хемічна взаємодія фуллеренів з атомами Sn на поверхні металічних наноструктур.

Варто відмітити появу нових дифракційних піків в інтервалі кутів  $2\theta = 32-34^\circ$ , які відсутні як для ґратниці C<sub>60</sub>, так і для кристалів Sn. Не виключено, що вони належать до новоутвореної фази, обумовленої наслідком взаємодії між атомами Sn і молекулами C<sub>60</sub>.

Дійсно, як видно із зображення сканівної електронної мікроскопії (рис. 2), а також з даних хемічної аналізи, у процесі відпалу зразка має місце інтенсивна дифузія цини у верхній шар фуллериту. Ця дифузія супроводжується створенням гранульованої одношарової плівки C<sub>60</sub>-Sn, в якій спостерігається розподіл кристалітів різних розмірів, розміщених між кристалітами C<sub>60</sub>.

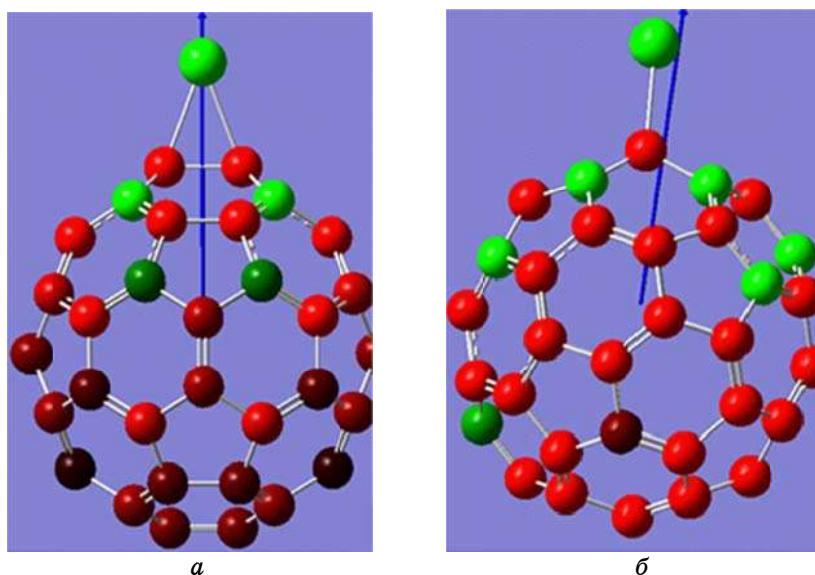
Поява таких кристалітів пояснюється дислокаційним механізмом, джерелом енергії для якого є наявність внутрішніх механічних напруг [11]. Межі кристалітів є потенційними областями взаємодії молекул фуллеренів з атомами цини. Крім кристалітів Sn та C<sub>60</sub>, СЕМ-зображення також характеризуються значною часткою розмитих областей, які з'являються внаслідок інтенсивної дифузії атомів цини в кристалічну ґратницю фуллериту. Така дифузія атомів Sn підтверджується результатами хемічної аналізи в різних точках її поверхні. Можна припустити, що легування плівок фуллеритів атомами цини внаслідок їх термічної активації супроводжується утворенням хемічно зв'язаних комплексів Sn із C<sub>60</sub>. Їх поява відбувається як результат перерозподілу електронної густини між компонентами такого комплексу.



**Рис. 2.** Зображення СЕМ для відпаленої двошарової плівки  $C_{60}$ -Sn на підкладці Si(100) (температура відпалу  $T = 473$  К, час відпалу  $t = 10$  год., напруга  $U = 20$  кВ, збільшення в 3000 разів, на вставці — збільшення в 30000 разів).

Відомо що, кожен атом вуглецю в молекулі фуллерену має два одинарні зв'язки (на межі п'ятикутників та шестикутників) та один подвійний зв'язок (на грані між двома шестикутниками), що можуть вступати в хемічну взаємодію з іншими елементами. Розрахунки показали, що чотиривалентний атом цини може приєднуватися до молекулі  $C_{60}$  як до подвійного, так і одинарного зв'язків (рис. 3). При передачі заряду атом цини стає позитивно зарядженим. У випадку приєднання атома цини до фуллерену на межі шестикутників вісім атомів вуглецю заряджаються позитивно, решта стають негативно зарядженими. Залежно від розміщення атомів вуглецю, величина заряду розподіляється нерівномірно, але симетрично. У випадку приєднання цини на межі шестикутник-п'ятикутник розподіл заряду асиметричний: 9 атомів вуглецю заряджені позитивно, решта негативно. Величина перенесеного заряду в обох випадках відрізняється несуттєво і становить: для комплексу  $C_{60}$ -Sn(6, 6) — 0,977 та для  $C_{60}$ -Sn(5, 6) — 0,972.

Поява розподілу зарядів на різних атомах системи  $C_{60}$ -Sn призводить до виникнення дипольного моменту, величина якого становить 6,1024 Деб та 5,8617 Деб для випадків (6, 6)- і (5, 6)-зв'язків відповідно. Видно, що при несиметричному розподілі зарядів на атомах вуглецю має місце зменшення величини дипольного моменту та зміна його напрямку. При приєднанні атома цини до молекулі  $C_{60}$  енергія комплексу  $C_{60}$ -Sn(6, 6) дорівнює  $E = -8255,7338$  а.о. і є меншою, ніж сумарна енергія його компонентів. Для системи  $C_{60}$ -Sn(5, 6) енергія дорівнює  $E = -8255,6956$  а.о. Енергія зв'язку для комплексу  $C_{60}$ -Sn(6, 6) становить  $E_{зв} = 511,363$  кДж/моль, а для



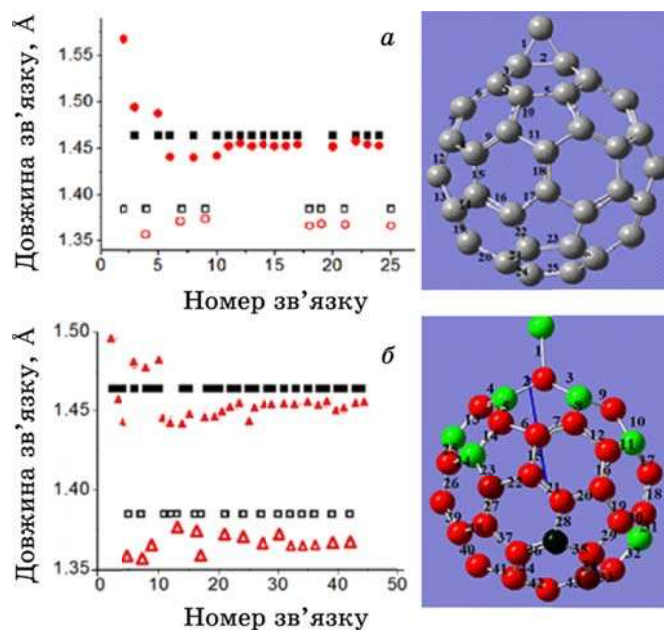
**Рис. 3.** Комплекси молекул  $C_{60}$  з атомом цини  $C_{60}$ -Sn у випадку приєднання атома Sn: до зв'язку (6-6) (а), до зв'язку (5-6) (б).

комплексу  $C_{60}$ -Sn(5, 6) вона дорівнює  $E_{зв} = 512,48$  кДж/моль. Видно, що в обох випадках спостерігаються високі значення енергії зв'язку, при яких утворюються стабільні комплекси  $C_{60}$ -Sn із встановленням хемічної взаємодії між атомами Sn і молекулою  $C_{60}$ .

Перенесення заряду та перерозподіл електронної густини на молекулі  $C_{60}$  призводить до зміни довжин зв'язків між атомами вуглецю. На рисунку 4 показано позначення різних зв'язків у молекулі  $C_{60}$  для комплексів  $C_{60}$ -Sn(6, 6) і  $C_{60}$ -Sn(5, 6), а також довжини цих зв'язків. Так, для комплексу  $C_{60}$ -Sn(6, 6) в околі приєднання атома Sn довжина зв'язку 1 дорівнює  $2,21 \text{ \AA}$ , а для менш симетричного комплексу  $C_{60}$ -Sn(5, 6) вона більша і становить  $2,22 \text{ \AA}$ .

В околі приєднаного зв'язку розірваний подвійний зв'язок для  $C_{60}$ -Sn(6, 6) становить  $1,567 \text{ \AA}$  та  $1,61 \text{ \AA}$  для  $C_{60}$ -Sn(5, 6).

Видно, що довжини подвійних та одинарних зв'язків для обох комплексів із зростанням віддалі від місця приєднання Sn до самого зв'язку зменшуються. Більш узгоджено це відбувається для симетричного комплексу. Найбільш суттєві відмінності для довжин зв'язків у молекулі  $C_{60}$  спостерігаються для комплексу  $C_{60}$ -Sn(5, 6), особливо в околі хемічного зв'язку з атомом цини. Водночас, при зростанні номера зв'язку має місце складна поведінка довжин обох типів зв'язків у розглянутих комплексах, а їх величини відрізняються від довжин зв'язків у молекулі  $C_{60}$ . Так, в комплексі  $C_{60}$ -Sn(6, 6) довжини перших двох подвійних зв'язків перевищують до-



**Рис. 4.** Номери зв'язків в комплексах  $C_{60}\text{-Sn}(6, 6)$  (а) та  $C_{60}\text{-Sn}(5, 6)$  (б), а також довжини одинарних та подвійних зв'язків в молекулі  $C_{60}$  (■, □) і комплексах  $C_{60}\text{-Sn}(6, 6)$  (●, ○) (в),  $C_{60}\text{-Sn}(5, 6)$  (▲, △) (г), відповідно. Справа — введені позначення нумерації зв'язків.

вжини аналогічних зв'язків в молекулах  $C_{60}$ . Довжини всіх інших зв'язків менші за довжини цих же зв'язків у фуллерені. Разом з тим, зменшення довжин подвійних зв'язків з низькими номерами є більш суттєвим.

Як відомо, молекула  $C_{60}$  має високу симетрію, яка дуже чутлива до впливу навіть незначних зовнішніх чинників. Підсилення міжмолекулярної взаємодії та утворення хемічного зв'язку повинно приводити до порушення симетрії, що можна виявити за допомогою спектрів КРС та інфрачервоного (ІЧ) вбирання [8]. Відомо, що зі 176 колибних мод молекулі  $C_{60}$  лише 46 є активними. Висока симетрія молекулі призводить до виродження колибних мод, які для коливань типу  $(a_u, a_g)$ ,  $(f_{1g}, f_{1u}, t_{2u}, t_{2g})$ ,  $(g_g, g_u)$  є відповідно нуль-, три-, чотирократно виродженими, а коливання типу  $h_g$  є п'ятикратно виродженими; тому спектр КРС для плівок  $C_{60}$  характеризується 10 активними колибними модами, два з яких  $A_g(1, 2)$ , та вісім коливань типу  $H_g$ . У спектрі ІЧ-вбирання для цих плівок активними є чотири колибні моди  $F_u(1-4)$ . У випадку зниження симетрії має місце не лише зняття виродження, а також поява раніше мовчазних мод, обертонів, накладання різних мод, у тому числі поява в спектрі КРС коливань, активних в ІЧ-спектрі і, навпаки, виникнення при ІЧ-вбиранні мод,



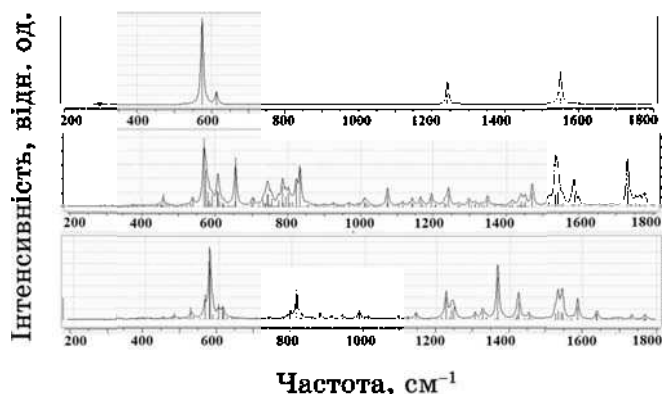


Рис. 5. Розраховані спектри ІЧ-вбирання для молекулі  $C_{60}$  (а), комплексів  $C_{60}$ -Sn(5, 6) (б) та  $C_{60}$ -Sn(6, 6) (в).

властивих КРС спектру. Розрахунки дійсно показують присутність у спектрі ІЧ-вбирання фуллеритів  $C_{60}$  чотирьох активних коливань  $F_u(1-4)$  (рис. 5). Частоти ліній цих коливних мод зміщені відносно експериментальних частот на величину від 2 до 12%.

При утворенні комплексів  $C_{60}$ -Sn симетрія молекулі  $C_{60}$  знижується. Як видно з рис. 5, це проявляється в розщепленні активних коливних мод  $F_u(1-4)$ , а також у появі багатьох нових коливань у спектрі ІЧ-вбирання.

Дійсно, крім максимумів ІЧ-вбирання, обумовлених коливаннями атомів Sn, в обох спектрах з'являється цілий набір піків, які не властиві для ізолюваних молекул  $C_{60}$  і фуллеритів. На відміну від дії кристалічного поля, яке у фуллеритах призводить до незначного пониження симетрії молекул  $C_{60}$ , і, як наслідок, до слабкого розщеплення коливних мод, приєднання важкого атома Sn значно знижує молекулярну симетрію, що проявляється в суттєвому розщепленні піків вбирання та збагаченні коливних спектрів для обох комплексів. Присутність багатьох максимумів вбирання, що вказує на появу коливань нових типів, свідчить про складну нелінійну взаємодію коливань молекулі з електронною та коливною підсистемами фуллеренів, яка викликана породженням комплексів  $C_{60}$  з атомами Sn.

Якщо не зважати на деякий зсув між розрахованими і експериментальними значеннями частот, що має місце внаслідок обмеженості квантово-хімічних обчислень при застосуванні методи Гартрі-Фока, в якому нехтуються електрон-електронними кореляціями, то з рис. 5. для комплексу  $C_{60}$ -Sn(5,6) видно не лише піки коливних мод  $F_u(1-4)$  біля відповідних положень 527, 577, 1183, 1428  $cm^{-1}$ , а також ряд додаткових інтенсивних максимумів вбирання біля частот 800, 1225, 1240, 1370, 1530, 1550, 1570  $cm^{-1}$  і цілого набору малоінтенсив-

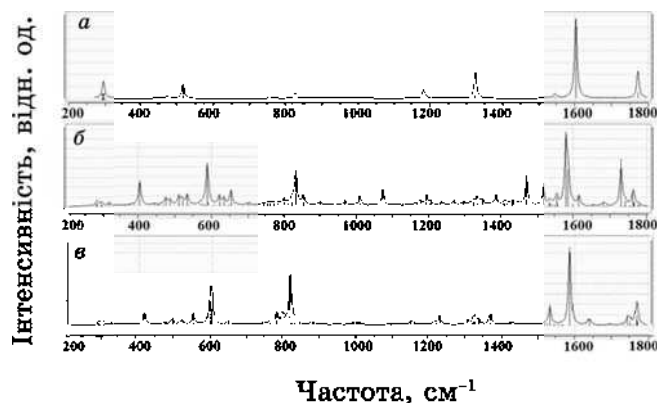


Рис. 6. Розраховані спектри КРС для молекулі  $C_{60}$  (а), комплексів  $C_{60}$ -Sn(5, 6) (б) та  $C_{60}$ -Sn(6, 6) (в).

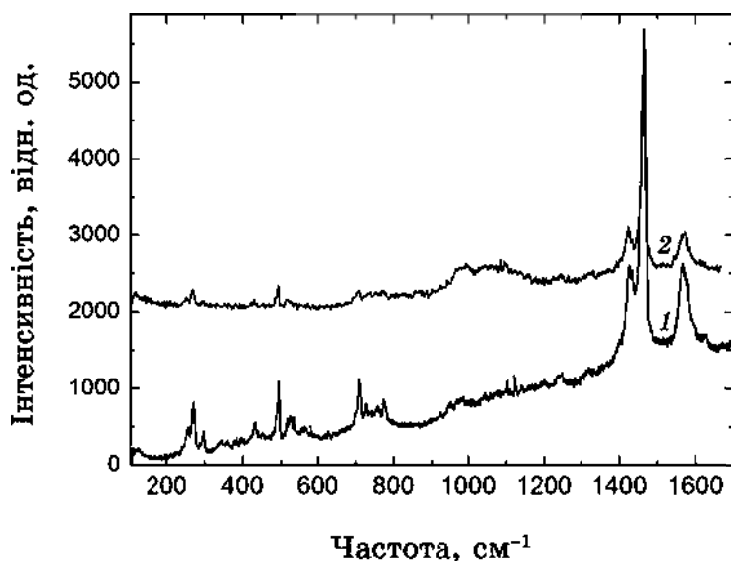
вних піків. Вигляд коливного спектру при ІЧ-вбиранні ще більше ускладнюється для асиметричного комплексу  $C_{60}$ -Sn(5, 6). Значні відмінності для розглянутих комплексів вказують на різний вплив одного і того ж ліганду на втрату симетрії молекулою  $C_{60}$  і, як наслідок, на різний характер нелінійної взаємодії коливань. Разом із тим, частоти власних коливань атомів цини, приєднаних до одинарних зв'язків, зміщуються по відношенню до аналогічних частот для більш симетричного комплексу  $C_{60}$ -Sn(5, 6) на незначну величину, і їх значення дорівнюють 70,33, 107,92 та 167,3  $\text{см}^{-1}$ .

Аналогічно коливний спектр, активний у КРС, показує на присутність не лише властивих йому 10 коливних мод для  $C_{60}$ , а й на їх розщеплення і виникнення для обох комплексів нових коливних мод, у тому числі мод  $F_u(1, 2)$ , які спостерігаються при ІЧ-вбиранні (рис. 6).

Для симетричного комплексу  $C_{60}$ -Sn(6-6) приєднання атома призводить до значного розщеплення коливної моди  $H_g(4)$ , до сильного зростання інтенсивності коливань  $H_g(8)$ . Водночас, коливні моди  $A_g(1, 2)$ ,  $H_g(1-3, 5, 7)$  мають малі значення інтенсивності або відсутні. Крім того, виникають додаткові сильно інтенсивні коливання, які у спектрі ізольованих молекул  $C_{60}$  відсутні. У спектрі несиметричного комплексу  $C_{60}$ -Sn(5-6), навпаки, інтенсивні лінії пригнічуються, але інтенсивність інших ліній, наприклад,  $H_g(5)$ ,  $A_g(2)$ , зростає. Як і у випадку інфрачервоного вбирання, приєднання атома Sn до молекулі  $C_{60}$  в результаті зниження симетрії останньої призводить до виникнення нелінійної взаємодії коливань, що має проявлятися у перебудові коливних і електронних спектрів плівок  $C_{60}$ .

На рисунку 7 наведено експериментальні спектри КРС для плівки  $C_{60}$ -Sn у вихідному стані осадження та після тривалого відпалу.

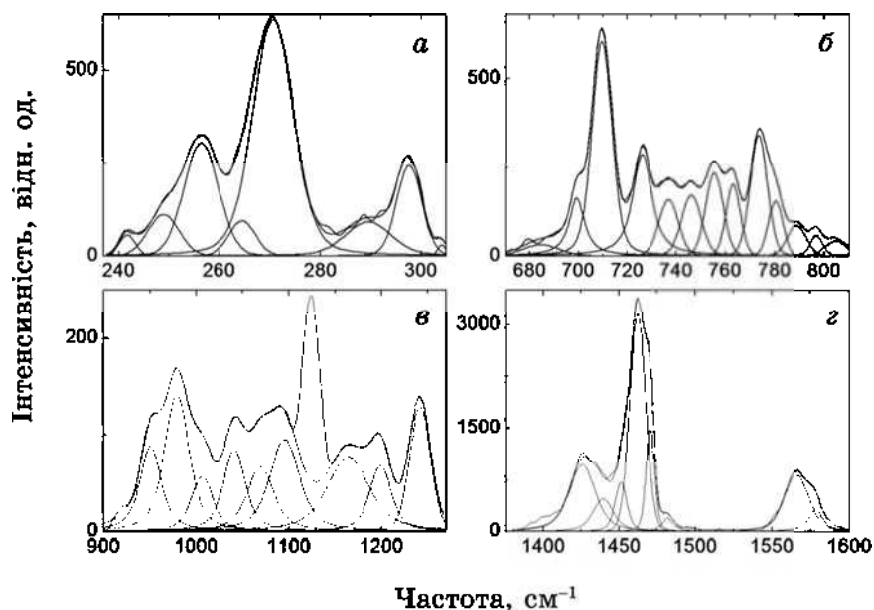
Вихідному стану плівки відповідає крива 1. Вже після осадження шару  $C_{60}$  на шар цини, як і для теоретичного спектру, спостеріга-



**Рис. 7.** Спектри КРС для плівки Sn- $C_{60}$  у вихідному стані (1) та після відпалу (температура відпалу  $T = 473$  К, час відпалу 10 годин (2), підкладка Si(100), довжина хвилі збурення  $\lambda = 514,5$  нм).

ється поява двох додаткових коливань біля коливної моди  $H_g(1)$  ( $272\text{ см}^{-1}$ ) з частотами  $257\text{ см}^{-1}$  та  $298\text{ см}^{-1}$  (деталі див. на рис. 8, а).

В результаті розщеплення ліній коливних мод  $H_g(3, 4)$  подібно до розрахованого спектру, має місце значне ускладнення спектру в інтервалі частот  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$  (рис. 8, б), а також  $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  (рис. 8, в), які також спостерігаються в теоретичному спектрі, виникає багато нових коливань. З іншого боку, суттєво ускладнюється спектр коливань поблизу ліній коливних мод  $H_g(7), A_g(2), H_g(8)$  (рис. 8, г). Відомо, що повносиметрична мода  $A_g(2)$ , яка не розщеплюється, є чутливою до появи в зразках фуллеритів полімерного стану [12]. У випадку виникнення такого стану в околі положення  $1469\text{ см}^{-1}$  з'являються нові коливання. Дійсно, з рис. 8 видно, що спектр поблизу лінії  $A_g(2)$  збагачується додатковими компонентами, присутність яких вказує на полімеризацію фуллеритів, спровоковану їх легуванням атомами цини. Варто звернути увагу на підсилення комбінаційного розсіяння світла, яке має місце для даного зразка, що обумовлено дією поверхневих ефектів, зв'язаних з присутністю в плівці наногранул цини [13]. Таким чином, вже на стадії осадження плівки  $C_{60}$  на плівку Sn відбувається дифузія атомів цини в плівку фуллериту, яка призводить не лише до комплексоутворення  $C_{60}$ -Sn, а також до полімеризації  $C_{60}$ . Оскільки утворення полімерних ланцюгів пов'язано зі втіленням в міжмолекулярний простір атомами Sn, що утворюють хемічні зв'язки з молекулами, то кар-



**Рис. 8.** Розклад коливних смуг спектру КРС на компоненти для плівки Sn-C<sub>60</sub> у вихідному стані до відпалу (підкладка Si(100), довжина хвилі збудження  $\lambda = 514,5$  нм).

тина КРС поєднує зміни як за рахунок появи комплексів, такі і полімерних фаз. Ці зміни відповідно до квантово-хемічних розрахунків включають розщеплення  $H_g$  коливних мод, появу нових коливань, у тому числі  $F_u(1, 2)$ , активних при інфрачервоному вбиранні, а також збагачення спектру поблизу пентагональної пінч-моди  $A_g(2)$ . У спектрі КРС даної ускладненої системи також з'являється додатковий пік поблизу  $120\text{ см}^{-1}$ , що відповідає власним коливанням атомів Sn. Після виконання відпалу даного зразка при  $T = 473\text{ К}$  на протязі 10 годин дифузійні процеси, як відмічалось, призводять не лише до легування фуллериту, а й до формування грануль цини різних розмірів. Для таких зразків у всьому діапазоні частот спектер КРС стає більш розмитим. Водночас, у ньому зберігаються всі основні риси, характерні зародженню комплексів C<sub>60</sub>-Sn та утворенню полімерних станів. Максимум лінії коливної моди  $A_g(2)$  зміщується в бік менших частот на  $6\text{ см}^{-1}$ , що також є ознакою виникнення полімерних фаз і спостерігається у випадках полімеризації фуллеритів різними методами [14]. Крім того, видно, що основні компоненти смуги на  $1469\text{ см}^{-1}$  з'являються біля положень  $1466\text{ см}^{-1}$  і  $1461\text{ см}^{-1}$ , які відповідають коливанням димерів і коливанням ланцюгів при встановленні орторомбічної структури [15].

Для осажденного зразка інтенсивність компоненти розсіяння,

обумовленої виникненням димерів, перевищує інтенсивність смуги, зв'язаної з коливаннями полімерного ланцюга. Після відпалу внесок димерів зменшується і водночас збільшується частка ланцюгів, що свідчить про зростання ступеня полімеризації фуллеритів.

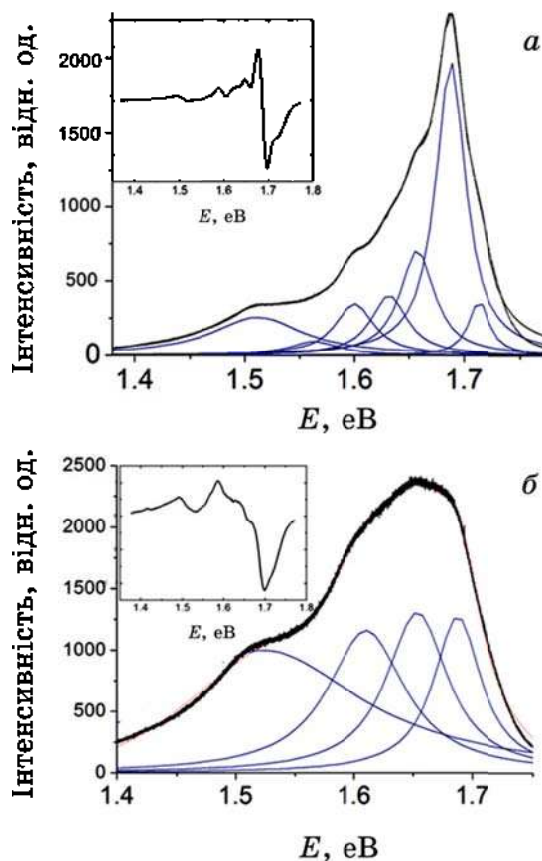
На основі наведених даних аналізу Рентгенової дифракції та КРС можна зробити висновок, що вже у вихідному стані пошарового напорошення плівок має місце сильна взаємодія молекул C<sub>60</sub> з атомами цини, що може реалізуватися у вигляді утворення комплексів або полімеризації молекул C<sub>60</sub> за рахунок перенесення зарядів від атома цини до молекулі C<sub>60</sub> [7, 10].

Складний вигляд коливних спектрів для комплексів C<sub>60</sub>-Sn, а також полімеризація фуллеритів при їх легуванні атомами цини є наслідком не лише нелінійної взаємодії між різними коливаннями, а й аналогічної взаємодії з електронною підсистемою, в результаті якої можлива зміна енергетичної структури електронів, а особливо, характер випромінної рекомбінації фотоіндукованих носіїв заряду.

Відомо, що спектер об'ємної фотолюмінесценції фуллеритів C<sub>60</sub> при низьких температурах розглядається як накладання двох типів люмінесценції [16]. Одна із них описується широкою смугою з максимумом на 1,69 еВ (734 нм) і відповідає переходам з глибокої X-пастки, яку приписують збуреним Френкелевим екситонам зі зниженою симетрією, що делокалізовані між двома сусідніми молекулами. Ці молекули, у свою чергу, розміщені біля вакансії або іншого розупорядкування в кристалі. Структура широкої смуги зв'язана з присутністю різних X-пасток, обумовлених існуванням у сусідньому вузлі дефектів, що призводять до порушень трансляційної симетрії в ґратниці. Такий спектер також спостерігається при кімнатних температурах. При полімеризації плівок крім об'ємної емісії на 1,69 еВ та випромінення, обумовленого X-пастками, з'являється суттєве розширення спектральних смуг і перерозподіл інтенсивності із зростанням її величини в низькочастотному діапазоні [17].

На рисунку 9 наведено спектри фотолюмінесценції для плівок фуллеритів з атомами цини у вихідному стані після напорошення та після довготривалого відпалу. Відповідно до поведінки другої похідної для представлених спектрів можна виділити кілька компонент випромінення. Так для осажденного зразка має місце емісія з максимумами на 1,51, 1,57, 1,6, 1,63, 1,66, 1,69 і 1,72 еВ. Звертає на себе увагу широкий діапазон випромінення для осаджених плівок фуллериту. Для них спостерігається не лише основна компонента емісії, яка зосереджена поблизу положення 1,69 еВ, але також має місце значне випромінення в низькоенергетичному інтервалі.

Така поведінка спектру фотолюмінесценції вказує на виникнення спотворень структури, обумовлених утворенням комплексів C<sub>60</sub>-Sn, димерів та полімерних ланцюгів [17]. Після відпалу тенденція



**Рис. 9.** Спектр фотолюмінесценції для зразка  $C_{60}$ -Sn у вихідному стані (а) та після відпалу  $T = 473$  К протягом 10 годин (б) (підкладка Si(100), довжина хвилі збурення  $\lambda = 514,5$  нм,  $T = 300$  К). На вставках — другі похідні від спектрів фотолюмінесценції.

до розмивання піків, зміщення максимумів у низькоенергетичну область значно зростає. Крім того, відбувається суттєвий перерозподіл інтенсивності смуг. Особливо помітним є розширення смуг поблизу основної смуги люмінесценції і зростання інтенсивності смуги на 1,53 eV.

Як вже зазначалося, такі зміни поведінки спектрів фотолюмінесценції є типовими у випадку полімеризації молекул  $C_{60}$ . Зростання по інтенсивності довгохвильового інтервалу випромінювання вказує на суттєве підвищення кількості глибоких пасток, обумовлених зростанням дефектності плівок при комплексоутворенні та полімеризації  $C_{60}$  за рахунок утворення димерів та ланцюгів, в результаті чого утворюються орторомбічна і можливо, тетрагональна, структури. Зменшення віддалі між молекулами  $C_{60}$  в полімеризо-

ваному стані призводить до зміщення і розщеплення енергетичних рівнів, що супроводжується локалізацією електронних збуджень на низькоенергетичних рівнях [17]. Не виключено, що збільшення концентрації глибоких рівнів призводить до зростання квантового виходу фотолюмінесценції з триплетних станів [18, 19].

Звертає на себе увагу значне збільшення інтенсивності високоенергетичної компоненти випромінювання на 1,72 еВ, що також може свідчити про зростання кількості пасток, розміщених поблизу LUMO, виникнення яких обумовлено збільшенням ступеня полімеризації.

#### 4. ВИСНОВКИ

Осадження двошарових тонких плівок з атомів цини і фуллеритів C<sub>60</sub> вже в процесі напорошення молекул призводить до появи у системі C<sub>60</sub>-Sn полімеризованих фаз. Після довготривалого відпалу двошарових плівок при 473 К відбувається значна дифузія атомів Sn у міжвузловинний простір фуллеритів, а також спостерігається формування ґратниці кристалів Sn різних розмірів. Квантово-хемічні розрахунки вказують на утворення в фуллеритах C<sub>60</sub>, леґованих Sn симетричних комплексів C<sub>60</sub>-Sn(6-6) та несиметричних комплексів C<sub>60</sub>-Sn(5-6). Виникнення таких комплексів призводить до суттєвих змін у коливних спектрах ІЧ-вбирання та КРС. У цих спектрах спостерігається не лише розщеплення F<sub>u</sub> та H<sub>g</sub>-мод, а також поява нових коливних мод, у тому числі F<sub>u</sub>(1, 2) мод у спектрі розсіяння і мод A<sub>g</sub>(1, 2) у спектрі вбирання. Підсилення і резонанс коливних мод вказує на присутність у комплексах C<sub>60</sub>-Sn нелінійної взаємодії між різними коливаннями та між коливною та електронною підсистемами.

Поведінка коливних спектрів, одержаних з КРС та електронних спектрів, визначених з фотолюмінесценції, вказує, що як в осаджених, а ще в більшій мірі у відпалених плівках C<sub>60</sub>-Sn спостерігається полімеризація фуллеритів. Вона характеризується виникненням орторомбічної і тетрагональної структур, які є проявом хемічної взаємодії атомів Sn з молекулами C<sub>60</sub>.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Т. Л. Макарова, *ФТП*, **3**: 257 (2001).
2. J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono et al., *J. Phys. Chem. of Solids*, **65**: 343 (2004).
3. E. Alvarez-Zauco, H. Sobral, E. V. Basiuk et al., *Appl. Surf. Sci.*, **248**: 243 (2005).
4. T. Kunert and R. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 5258 (2001).
5. R. Roding, T. Wagberg, and B. Sundqvist, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**: 355-357 (2004).

6. D. Junzhou, X. Kun, Y. Jun et al., *Solid State Communications*, **84**: 793-798 (1992).
7. G. U. Zhennan, Q. Jiuxin, J. Zhaoxia et al., *Solid State Communications*, **82**: 167 (1992).
8. Л. А. Алешина, А. Д. Фофанов, Р. Н. Осауленко и др., *Кристаллография*, **3**: 428 (2005).
9. Z. Zhao, H. Wang, B. Wang et al., *Phys. Rev. B*, **65**: 235 (2002).
10. M. Nunez-Requeiro, L. Marques, J. L. Hodeau et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**: 278 (1995).
11. Л. В. Баран, Г. П. Окатова, В. А. Ухов, *ФТТ*, **7**: 1336 (2006).
12. A. M. Rao, P. C. Eklund, J.-L. Hodeau et al., *Phys. Rev. B*, **55**: 4766 (1997).
13. T. Zhao, W. Zhao J. Liu et al., *Solid State Communications*, **83**: 789 (1992).
14. J. Winter and H. Kuzmany, *J. of Raman Spectroscopy*, **27**: 373 (1996).
15. K. Esfarjani, Y. Hashi, J. Onoe et al., *Phys. Rev. B*, **57**: 223 (1998).
16. I. Akimoto and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jap.*, **71**: 630 (2002).
17. В. А. Карачевцев, А. Ю. Гламазда, В. А. Пашинская, *ФНТ*, **8**: 923 (2007).
18. W. Zhao, T. Zhao, J. Yue et al., *Solid State Communications*, **84**: 323 (1992).
19. В. В. Кведер, В. Д. Негрин, Э. А. Штейнман и др., *ЖЭТФ*, **113**: 734 (1998).