

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

Донецкий национальный университет

На правах рукописи

Чертопалов Сергей Васильевич



УДК 539.2; 538.9; 535.3; 620.3

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ  
ПЛЁНОК НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность: 01.04.07 – физика твёрдого тела

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Бажин Анатолий Иванович,

д.ф.-м.н., профессор

Донецк – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
РАЗДЕЛ 1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФУЛЛЕРИТА И МЕТАЛЛОФУЛЛЕРИТА И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	15
1.1. Строение фуллерена и кристаллическая структура фуллерита .....	15
1.2. Методы получения фуллеритовых тонкопленочных покрытий .....	18
1.3. Особенности структуры фуллеритовых плёнок на подложках разной природы .....	21
1.3.1. Рост фуллеритовых плёнок на полупроводниковых подложках. ....	21
1.3.2. Рост фуллеритовых плёнок на проводящих и диэлектрических подложках. ....	25
1.4. Влияние субслоя на структуру фуллеритовых плёнок .....	31
1.5. Влияние облучения на структуру и свойства фуллеритовых пленок.....	32
1.6. Электронная структура и люминесценция фуллеритовых плёнок .....	36
1.7. Легирование фуллеритовых пленок.....	39
1.8. Влияние структуры на оптические свойства фуллеритовых плёнок.....	43
1.10. Постановка задачи.....	46
РАЗДЕЛ 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ .....	48
2.1. Установка для получения фуллеренсодержащей сажи .....	48
2.2. Получение фуллеритовых и металл-фуллеритовых тонких плёнок.....	49
2.3. Методы исследования структуры фуллеритовых пленок.....	52
2.3.1. Метод рентгенофазового анализа.....	52
2.3.2. Метод электронномикроскопического и электронографического анализа. ....	53
2.4. Метод исследования оптических свойств .....	57
2.4.1. Ионно-фотонная эмиссия, ионolumинесценция и радикало- рекомбинационная люминесценция. ....	57
2.4.2. Спектры пропускания, отражения и поглощения. ....	60

2.5. Методы определения вольт-амперных характеристик тонкоплёночных солнечных элементов.....	61
РАЗДЕЛ 3 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТОВОГО ПОКРЫТИЯ.....	63
3.1. Влияние подложки на структуру фуллеритовых покрытий.....	63
3.1.1. Фуллеритовые пленки $C_{60}$ , полученные на поверхности NaCl.....	63
3.1.2. Фуллеритовые пленки $C_{60}$ , полученные на поверхности аморфного стекла.....	69
3.1.3. Влияние кристаллографической ориентации подложки сапфира $Al_2O_3$ на фазовый состав и структуру фуллеритовых пленок. ....	73
3.1.4. Влияние состояния поверхности титана на структуру фуллеритовых пленок.....	77
3.2. Влияние температуры подложки и скорости осаждения на фазовый состав и структуру фуллеритовых пленок.....	87
3.3. Влияние отжига фуллеритовых пленок $C_{60}$ на их фазовый состав и структуру.....	90
3.4. Оптические свойства фуллеритовых пленок .....	94
3.4.1. Влияние подложки на оптические свойства пленок $C_{60}$ .....	94
3.4.2. Влияние температуры подложки и отжига на оптические свойства пленок $C_{60}$ . ....	98
3.5. Влияние структурного совершенства фуллеритовых пленок $C_{60}$ на их оптические свойства .....	102
3.6. Выводы .....	106
РАЗДЕЛ 4 ЛЕГИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРИТОВ МЕТАЛЛАМИ .....	109
4.1. Легирование пленок $C_{60}$ при термическом испарении меди .....	109
4.2. Легирование пленок $C_{60}$ при искровом испарении меди .....	114
4.3. Структура и оптические свойства композитных пленок Al- $C_{60}$ .....	115
4.4. Структура и оптические свойства композитных пленок Au: $C_{60}$ .....	118
4.5. Структура и оптические свойства композитных пленок Ag- $C_{60}$ .....	123

4.6. Выводы .....	127
РАЗДЕЛ 5 ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ ИОНАМИ НИЗКИХ И СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНОК.....	128
5.1. Влияние вида бомбардирующих ионов на коэффициент распыления фуллеритовых плёнок.....	129
5.2. Люминесценция фуллерита при бомбардировке ионами средних и низких энергий .....	132
5.3. Трансформация тонкой структуры и двойникование при облучении ионами .....	143
5.4. Влияние облучения на фуллереновые $C_{60}$ , $CuC_{60}$ и многослойные плёнки $C_{60}/Ti/C_{60}/Ti$ .....	146
5.5. Выводы .....	151
РАЗДЕЛ 6 ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ...	153
6.1. Гетероструктуры на основе фуллеренов и полимеров.....	154
6.1.1. Зависимость вольт-амперных характеристик от материала катода.	154
6.1.2. Влияние отжига на вольт-амперные характеристики структуры стекло\ITO\PEDOT:PSS\P3HT:PCBM[ $C_{60}$ ]\CaAl.....	159
6.2. Структура и свойства фотодиода на основе барьера Шоттки – стекло\ITO\PEDOT:PSS\ $C_{60}$ \Al .....	161
6.3. Выводы .....	164
ВЫВОДЫ .....	165
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	167
Приложение А .....	186

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ГП (ГПУ) – гексагональная плотноупакованная (решетка)

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка)

ИЛ – ионолюминесценция

ИФЭ – ионно-фотонная эмиссия

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

ПК – простая кубическая (решетка)

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РРЛ – радикало-рекомбинационная люминесценция

РЭМ – растровая электронная микроскопия

$C_{60}$  – молекула фуллерена, состоящая из шестидесяти атомов углерода

ЩГК – щелочно-галогидный кристалл

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Актуальность исследований физических явлений, которые осуществляются в тонких фуллеритовых пленках и структурах, связана с существующей большой перспективой широкого применения этих новых материалов в качестве покрытий.

Одно из важных направлений, где могут найти применение фуллеритовые пленки – это полупроводниковая электроника. Уже проведены успешные попытки использования фуллерена в транзисторах, фотоэлементах, светодиодах, солнечных элементах, сенсорах и приборах нелинейной оптики. Объединение высоких электродонорных и электроакцепторных характеристик фуллеренов обусловлено их замкнутым строением, что приводит к *sp*-гибридизации  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей между атомами углерода в молекуле. При конденсации фуллереновые молекулы  $C_{60}$  могут выстраиваться в молекулярные кристаллы (фуллерит), и в зависимости от температуры могут иметь ПК, ГЦК или ГПУ структуры. Для использования фуллерита в электронике необходимо глубокое понимание физической сути разных процессов, которые происходят как в объеме, так и на границе раздела материалов.

В литературных источниках рассмотрены методы конденсации фуллеренов и проанализированы типы их кристаллической структуры, однако, к сожалению, в большинстве научных работ отдельно проводится анализ типов кристаллической структуры и изучаются характерные оптические свойства фуллерита. В этих работах или рассматривается его кристаллическая структура, или исследуются оптические свойства. При взаимодействии поверхности фуллерита с атомами активных газов, например с радикалами водорода, при рекомбинации атомов водорода в молекулу выделяется значительная энергия (около 4,48 эВ), которая больше чем ширина запрещенной зоны для фуллерита (1,8 – 2,0 эВ). Как следствие, прохождение реакции на поверхности фуллерита может сопровождаться возбуждением электронной подсистемы (люминесценция, разогрев, проводимость) и ядерной подсистемы кристалла (разогрев, эмиссия

ионов и атомов с поверхности). Это дает возможность допустить, что в процессе рекомбинационных реакций в тонком приповерхностном слое проходит генерация радиационных дефектов. Подобные дефекты должны появляться в приповерхностном слое при воздействии на поверхность низкоэнергетичного корпускулярного излучения.

Таким образом, необходимо четкое понимание зависимости оптических и электрических свойств фуллерита  $C_{60}$  от степени его структурного совершенства, а также понимание того, как воздействует на молекулярный порядок, структуру и свойства этого материала ионное облучение и радикалы тепловых энергий.

Недостаточно изученным является вопрос о легировании фуллерита атомами металлов и связи кристаллической структуры с электрическими и оптическими свойствами, а также создания на основе фуллерита и металлофуллеритов гетеропереходов, так как на основе таких полупроводниковых материалов возможно создание гибких тонкопленочных структур, которые имеют большую площадь поверхности.

Таким образом, из вышесказанного следует, что тема диссертации, в которой исследовано влияние состава и структуры фуллереновых пленок на их физико-химические свойства, является актуальной.

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Научные исследования были выполнены на кафедре нанофизики (физики твердого тела и физического материаловедения) физико-технического факультета Донецкого национального университета согласно с координационным планом научно-исследовательских работ кафедры в рамках научно-исследовательских тем: 00-1вв/32 «Физико-химические свойства фуллереновых плёночных покрытий» (№ госрегистрации 0100V005076) – (исполнитель), 03-1вв/32 «Разработка ионно-лучевой технологии осаждения защитных плёнок и покрытий и исследования их свойств» (№ госрегистрации 0103U003367) – (исполнитель), 06-1вв/32 «Оптимизация структурообразования и свойств нанокристаллических многокомпонентных плёнок при ионно-плазменном распылении» (№ госрегистрации 0106U001949) – (исполнитель), 09-1вв/32 «Получение

нанокристаллических функциональных плёнок на основе фуллеренов, боридов и нитридов переходных металлов ионно-плазменными методами» (№ госрегистрации 0109U001654) – (исполнитель), проект УНТЦ Uzb136J «Получение и технология защитных плёнок и покрытий, полученных при ионной имплантации, и исследование их свойств» – (исполнитель), проект Ф38/5 ГФФИ «Наноструктуры на основе фуллерен-металлофуллереновых гетеропереходов: получение, структурные, транспортные и фотоэлектрические свойства» (№ госрегистрации 0111U005554) – (ответственный исполнитель).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является решение научной задачи, которая заключается в установлении физических закономерностей структурообразования фуллеритовых пленок при вариации их состава и условий получения, а также в определении роли дефектов кристаллической структуры в формировании оптических свойств этих пленок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Уточнить механизм формирования фуллеритовых пленок на основании изучения влияния скорости осаждения, температуры и типа подложки на структуру фуллеритовых пленок, на формирование двойников роста и дефектов упаковки в пленках.

2. Установить взаимосвязь оптических свойств фуллеритовых пленок с их структурным состоянием и определить природу поглощения ими видимого излучения в длинноволновой области спектра. Установить связь между дефектами структуры и оптическими свойствами тонкопленочных покрытий используя методы электронной просвечивающей микроскопии и оптической спектроскопии.

3. Исследовать структуру и оптические свойства композитных металл-фуллеритовых пленок ( $\text{AgC}_{60}$ ,  $\text{AlC}_{60}$ ,  $\text{AuC}_{60}$ ,  $\text{CuC}_{60}$ ) с целью получения наночастиц металла в фуллеритовой матрице.



4. Исследовать влияние ионного облучения на кристаллическую структуру и оптические свойства фуллеритовых и металлофуллеритовых плёнок при их облучении ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{H}^+$  средних энергий ( $3 \div 25$  кэВ).

5. Экспериментально исследовать природу и кинетику радикало-рекомбинационной люминесценции фуллерита при возбуждении атомарным водородом и установить её механизм.

**Объект исследований:** факторы, которые влияют на процесс формирования структуры и свойства фуллереносодержащих плёнок и их трансформацию под внешним воздействием.

**Предмет исследований:** влияние состава и условий получения на процессы структурообразования фуллеритовых плёнок, а также влияние ионного облучения на трансформацию структуры и дефектообразование. Связь дефектов структуры с оптическими свойствами тонкопленочных фуллеритовых покрытий.

**Методы исследований:** получение тонкопленочных фуллеритовых покрытий и металлофуллеритовых покрытий терморезистивным методом в вакууме, рентгено- и электронография для определения фазового состава и структуры пленок, просвечивающая и растровая электронная микроскопия для изучения морфологии и степени дефектности пленок; оптическая интерференционная микроскопия для контроля толщины пленок; оптическая спектрометрия, ионно- и радикало-рекомбинационная люминесценция для изучения оптических свойств пленок.

**Научная новизна полученных результатов** заключается в том, что в диссертационной работе впервые были получены такие научные результаты:

1. Впервые зарегистрирована хемилюминесценция фуллерита (фуллеритовых пленок, осажденных на  $\text{NaCl}$ ) при возбуждении атомарным водородом и установлен её механизм. Спектры хемолюминесценции и кинетика спектров свидетельствуют о том, что хемолюминесценция является радикало-рекомбинационной люминесценцией (РРЛ). Показано, что спектры ионолюминесценции и РРЛ имеют одинаковые полосы излучения:  $\lambda_1 = 635$  нм и  $\lambda_2 = 730$  нм. Первая линия  $\lambda_1$  соответствует процессам адсорбции водорода на

фуллерите и его химическим преобразованием (переходы между LUMO и HOMO орбиталями фуллеренов с химически присоединенной C-H связью), а за линию  $\lambda_2$  – отвечают экситоны, автолокализованные на двух атомах  $C_2$  с локальным геометрическим искривлением каркаса молекулы  $C_{60}$ . Релаксация возбуждения молекулы водорода на поверхности фуллерита возможна при трансформации колебательной энергии в энергию электронного возбуждения центра свечения.

2. На основании анализа данных о влиянии скорости осаждения, температуры и типа подложки на структуру фуллеритовых пленок уточнен механизм формирования фуллеритовых пленок, который отличается от известных ранее учетом влияния подложки на образование двойников роста и дефектов упаковки плёнок, концентрация которых при данных условиях осаждения зависит от типа подложки. Установлено, что образование двойников роста и микродвойниковых прослоек в фуллеритовых пленках обусловлено сравнительно низкой температурой подложки, высоким пересыщением пара, существенными отличиями термических коэффициентов расширения плёнки и подложки, а также малой величиной модуля сдвига фуллерита.

3. Обнаружена трансформация структуры фуллерита  $C_{60}$  при его облучении ионами аргона с энергией 3 – 4 кэВ и дозами  $10^{18} - 10^{19}$  ион·м<sup>-2</sup>, которая заключается в разупорядочении структуры  $C_{60}$ , проявляющемся в образовании дислокационных петель внедрения и повышении количества дефектов упаковки.

4. Установлено, что природа поглощения света фуллеритовыми плёнками в длинноволновой области спектра связана с их структурным совершенством. Определены энергии электронных переходов, которые отвечают за формирование этой части спектра. Показано, что увеличение степени совершенства пленок увеличивает энергию низкоэнергетических электронных переходов. Экспериментально установлено, что зависимости коэффициента поглощения квантов от содержания аморфной фазы в фуллеритовых плёнках  $\alpha(E_1) = f(D_A)$ , а также от плотности дислокаций  $\alpha(E_2) = f(\rho)$  имеют линейный характер.

5. Установлено, что при одновременном осаждении металла (Cu, Ag, Au, Al) и фуллерена  $C_{60}$  формируются нанокристаллические пленки, которые состоят из кристаллитов металла и фуллерита  $C_{60}$ , причем молекулы фуллерена способствуют уменьшению размера кристаллитов металлов, что дает возможность получения мелкодисперсных частиц металлов, на которых наблюдалось поверхностное резонансное плазмонное поглощение.

**Практическая ценность полученных результатов** заключается в том, что они способствуют более глубокому пониманию физических основ формирования фуллеритовых и металл-фуллеритовых тонкопленочных структур. Экспериментально показана возможность создания наночастиц металла в фуллеритовой матрице, которые проявляют поверхностное плазмонное резонансное поглощение. Их можно использовать как активные поглощающие слои для тонкопленочных солнечных элементов.

РРЛ и низкоэнергетическая ионолюминесценция – эффективные методы для наблюдения *in situ* за преобразованиями фуллеренов как в процессе их взаимодействия с возбуждающими частицами, так и при разных предварительных действиях на образец. Благодаря использованию этих методов можно получать информацию о состоянии поверхности образца и о процессах, которые происходят на поверхности. Полученные результаты могут быть использованы для решения как фундаментальных, так и прикладных задач в области физики фуллеритовых пленок.

Показана возможность создания фотоприемников и фотопреобразователей на основе фуллерита и производных фуллерена  $C_{60}$ .

Результаты работы могут быть использованы для прогнозирования изменений кристаллического состояния и оптических свойств фуллеритовых и металлофуллеритовых пленок и использованы для нужд микро- и наноэлектроники при разработке новых твердотельных устройств.

Материалы диссертации использованы в учебном процессе кафедры нанофизики Донецкого национального университета при подготовке специалистов и магистров по направлению подготовки 04020301 физика.

**Личный вклад соискателя.** Все приведенные в диссертации результаты были получены автором при сотрудничестве с научным руководителем и другими соавторами научных публикаций по теме диссертации на кафедре нанофизики Донецкого национального университета.

Автором были проведены эксперименты по изучению образования фуллеритовых пленок, фазового состава и структуры на монокристаллической подложке NaCl(001) [1, 2], на поликристаллических подложках металлов Cu, Ti [2, 3, 5, 11, 12], на аморфном стекле [6, 20, 22, 24, 30], на монокристаллах сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [26], проведен анализ дефектности фуллеритовых пленок, осажденных на разные подложки [9]. Определена зависимость структуры фуллеритовых пленок от остаточного давления в рабочей камере [13, 14], от времени отжига в вакууме [3, 13]. Изготовлены молекулярный источник для фуллеренов и искровой источник для металлов, используя которые были получены металлофуллеритовые композиты CuC<sub>60</sub> [15, 21] и TiC<sub>60</sub> [23, 28]. Проведен анализ структуры и оптических свойств пленок, которые были облучены ионами аргона и водорода [1, 2, 4, 7, 12, 15, 23, 28], а также совместно с группой профессора Стырова В. В. исследована ионолюминесценция и радикало-рекомбинационная люминесценция [4]. Личный вклад соискателя заключается в проведении поиска и анализа информации в литературе по поставленной теме диссертации, в выполнении экспериментальных исследований и их математической обработке, в истолковании экспериментальных данных и обобщении полученных результатов. Личный вклад соискателя складывался из: участия в обсуждении постановки задач исследований; разработки технологии и методики получения покрытий и структур солнечных элементов, а также исследований кристаллической структуры и свойств полученных плёнок. Автор принимал непосредственное участие в подготовке научных работ к публикации. Электронномикроскопические измерения проводились совместно с М.С. Ткаченко и В.А. Глазуновой, а анализ и обсуждения – совместно с А.Н. Троцан и А.И. Бажиным.

**Апробация результатов диссертационной работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на таких научных конференциях, симпозиумах и семинарах:

VIII, IX, XI Международных конференциях по физике и технологии тонких пленок, Ивано-Франковск (Украина), 2001, 2003, 2007; 15-й, 16-й, 18-й Международных конференциях «Взаимодействие ионов с поверхностью», Звенигород (Россия), 2001, 2003, 2007; Международной научно-технической конференции «Тонкие плёнки и слоистые структуры», Москва (Россия), 2002; Международном симпозиуме «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Минск (Беларусь), 2004, 2006; IX, X Международных конференциях «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», Киев (Украина), 2005, 2007; Международных научно-технических школах-конференциях «Молодые учёные – науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Москва (Россия), 2006, 2008; Международной конференции «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів», Львов (Украина), 2006; 12th Israel Materials Engineering Conference IMEC-2006, Beer Sheva (Israel), 2006; International Conference “Junior Euromat 2006”, Lausanne (Switzerland), 2006; Международной конференции «Мезоскопические явления в твёрдых телах», Донецк (Украина), 2007; European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Nürnberg (Germany), 2007; 7-th International Conference on “Electronic processes in organic materials”, Львів (Україна), 2008; XV, XVI Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва (Россия), 2008, 2009; Международном семинаре «Взаимодействие атомных частиц и кластеров с поверхностью твердого тела», Запорожье (Украина), 2008; III, V Международных научных конференциях «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», Харьков (Украина), 2009, 2011, V украинской научной конференции по физике полупроводников, Ужгород (Украина), 2011.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 31 научную работу, из которых 9 статей и 22 – публикации материалов и тезисов научных конференций и семинаров.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 разделов, списка использованной литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 166 страниц печатного текста и содержит 68 рисунков, 13 таблиц, список использованных источников в количестве 174 наименований. Полный объём диссертации составляет 188 страниц.

## РАЗДЕЛ 1

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФУЛЛЕРИТА И МЕТАЛЛОФУЛЛЕРИТА И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В данном разделе проанализированы литературные источники о строении фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Рассмотрены методы получения фуллеритовых тонкопленочных фуллеритовых покрытий и их кристаллическая структура, а также процессы адсорбции фуллеренов на подложки разной природы. Проанализированы литературные данные об электронной структуре фуллеренов и фуллерита, а также о влиянии облучения на физические свойства фуллеритовых пленок. Обозначены вопросы и направления, которые в литературе рассмотрены недостаточно и выполнена постановка задач диссертационной работы.

#### 1.1. Строение фуллерена и кристаллическая структура фуллерита

Фуллерены представляют собой устойчивые многоатомные кластеры углерода. Термин «фуллерен» берет свое начало от имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, который применял похожие элементы каркаса для строительства зданий.

Если говорить о формах фуллерена, то попытки рассмотрения их строения были предприняты ещё во времена Платона, Архимеда, Леонардо, Кеплера и Дюрера [33]. Так, например, Альбрехт Дюрер разработал и впервые опубликовал в своей книге «*Underwerweysung der Messung*» модели плоских разверток, из которых можно собрать различные многогранники, в том числе и усеченный икосаэдр. В 1973 году Д. Бочвар и Е. Гальперн, основываясь на квантово-химических расчетах, показали [32], что замкнутый полиэдр из атомов углерода в форме усеченного икосаэдра должен иметь замкнутую электронную оболочку и высокую энергию связи. К сожалению, на тот момент они не смогли найти экспериментаторов, способных подтвердить их предположения. В 1985 году Гарольд Крото, Ричард Смолли и Роберт Кёрл с сотрудниками обнаружили в

масс-спектре продуктов разложения графита при облучении лазером интенсивный пик с массой 720 а.е.м., который и объяснял присутствие молекул фуллерена  $C_{60}$ . Согласно теореме Леонарда Эйлера о соотношении между числом вершин, рёбер и граней выпуклого многогранника ((число вершин) – (число рёбер) + (число граней) = 2), должны иметь двенадцать пятиугольников и произвольное число шестиугольников. В этом случае можно получить ряд кластеров с числом атомов  $N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84$  и т. д. Наибольший интерес представляет высокосимметричный фуллерен  $C_{60}$  (рис. 1.1 а) из-за его высокой стабильности. Его каркас состоит из двенадцати правильных пятиугольников (пентагонов) и двадцати немного искаженных шестиугольников (гексагонов). В структуре  $C_{60}$  химические связи между атомами углерода могут быть двух типов (рис. 1.1 б): одинарная связь (C-C) представлена ребром, разделяющим шестиугольник и пятиугольник ((5,6)-связь, 0,145 нм); двойная связь (C=C) представлена ребром между двумя шестиугольниками ((6,6)-связь, 0,139 нм).

Структура молекулы фуллерена  $C_{60}$  хорошо моделируется высокосимметричной структурой усеченного икосаэдра с замкнутой поверхностью без объемного заполнения. Каждый атом углерода одновременно принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику, чему способствует и строение электронной оболочки  $s^2p^2$  атома углерода (рис. 1.1 б). В рамках таких представлений радиус молекулы  $C_{60}$  составляет приблизительно 0,35 нм.

Структура молекулы  $C_{70}$  достаточно хорошо моделируется поверхностью эллипсоида вращения, также образованной из пятиугольников (расположенных, в частности, в полярных областях) и шестиугольников, вершины которых с находящимися там атомами углерода соединяются тремя группами связей. Высота этого эллипсоида, т.е. расстояние между двумя пятиугольниками, находящимися на противоположных полюсах, для молекулы без вращения составляет примерно 0,78 нм, а диаметр экватора эллипсоида не превышает 0,67 нм.



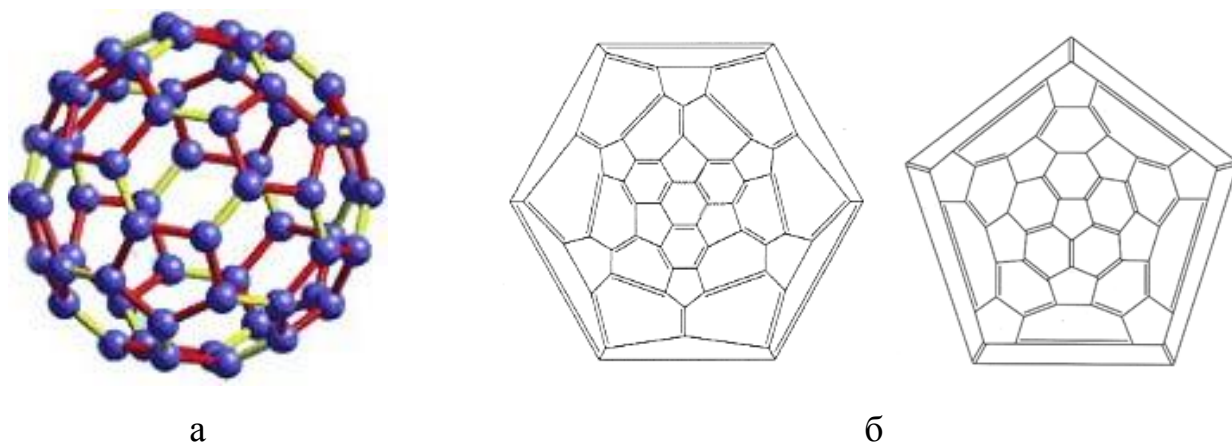


Рис. 1.1. Вид молекулы (а) и диаграммы Шлегеля (б) для фуллерена  $C_{60}$  [120]

Прорыв в исследовании фуллеренов произошел в конце 1990 года благодаря разработке группами Вольфганга Крёмера и Дональда Хафмана относительно простого способа синтеза фуллеренов  $C_{60}$ , высших фуллеренов и углеродных трубок в макроскопических количествах [34]. Метод заключается в использовании дугового разряда между двумя графитовыми стержнями в атмосфере гелия. После этого открытия работы по фуллеренам стали публиковаться в геометрической прогрессии. Стало возможным получать пленочные структуры из фуллеренов, а также монокристаллы миллиметровых размеров. Фуллеренами принято называть изолированные молекулы  $C_n$ , фуллерены в конденсированном (твердотельном) состоянии – фуллеритами, допированные или интеркалированные фуллериты – фуллеридами.

Фуллерит  $C_{60}$  – это молекулярный кристалл, связанный силами Ван-дер-Ваальса. Он характеризуется небольшой энергией связи и в нем наблюдаются фазовые переходы при относительно невысоких температурах. Так, при температуре  $T \geq 260$  К молекулы  $C_{60}$  образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку (рис. 1.2 а) либо гексагональную решетку (ГП) со свободно вращающимися молекулами, имеющими сферическую форму [35], тогда как при температуре ниже 260 К – это вращение частично затрудняется и в результате фазового перехода первого рода, структура переходит в простую кубическую

(ПК) (рис. 1.2 б) с одной молекулой в одной единичной ячейке [36]. При  $T \leq 90$  К движение молекул полностью прекращается.

Кристаллы и пленки  $C_{60}$  обладают полупроводниковыми свойствами, а легирование их атомами щелочных металлов приводит к появлению металлической проводимости и даже переходу в сверхпроводящее состояние при сравнительно высоких (18 – 33 К) критических температурах [37–39].

В отличие от  $C_{60}$  молекула  $C_{70}$  обладает более низкой симметрией. В твердой фазе молекула  $C_{70}$  образует гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку.

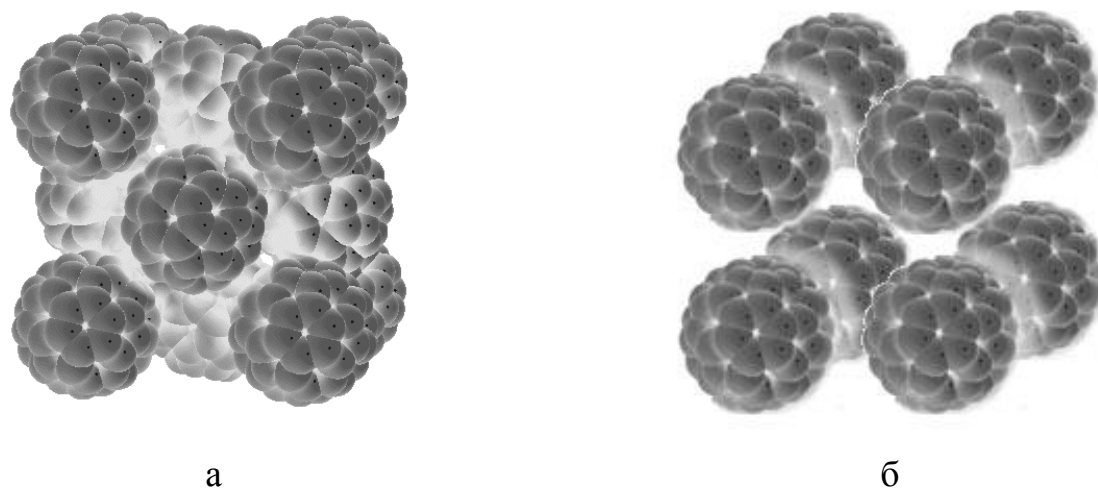


Рис. 1.2. Гранецентрированная (а) и простая (б) кубические структуры фуллерита  $C_{60}$  [171]

## 1.2. Методы получения фуллеритовых тонкопленочных покрытий

В настоящее время большинство существующих и предполагаемых применений фуллеренов связаны с их взаимодействием с поверхностями твердых тел или же с их использованием в виде тонких пленок. В связи с этим анализ кристаллической и электронной структуры фуллереновых покрытий, а также исследование механизма роста пленок и их характеристик представляются весьма актуальными задачами физики твердого тела.

В настоящее время фуллеритовые кристаллические пленки получают многими методами: вакуумной сублимации [40–44], сублимации в замкнутой градиентной печи [45], горячей стенки [46], лазерного [47] и струйного осаждения, молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [48], а также методом квазизамкнутого объема [50]. В этих работах кристаллические пленки были сформированы на слоистых подложках либо с подходящим структурно-геометрическим фактором (слюда [42], MoS<sub>2</sub> [48]), либо при специальной обработке подложки с большим рассогласованием решетки [49]. Формирование пленок, структура которых определяется слабыми Ван-дер-Ваальсовскими силами, предъявляет особые требования к созданию равновесных условий конденсации, обеспечивающих рост в энергетически выгодных направлениях. Требования равновесности могут быть выполнены при получении пленок термическим испарением в вакууме, а также с использованием замкнутых и квазизамкнутых испарительных камер, в которых пленка конденсируется при большой упругости давления паров и малой разнице температур подложки и испарителя.

Сравнительная характеристика параметров фуллереновых пленок, полученных различными методами приведена в таблице 1.1.

Как видно из таблицы 1.1, скорости роста лежат в интервале от 0,1 до 2000 Å/мин. Увеличение температуры испарителя ведет к резкому возрастанию скорости роста пленок по закону

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp(-E_a/kT), \quad (1.1)$$

где  $E_a$  – энергия активации процесса конденсации пленок, которая равна 1,9 эВ [50]. Это значение близко к энергии активации испарения фуллерена, полученного из зависимости давления насыщенных паров C<sub>60</sub> от температуры [51], что свидетельствует о полном переносе испаряемого вещества на подложку. Увеличение температуры подложки уменьшает скорость роста, так как при высоких температурах возрастает вероятность реиспарения.

Оптимальным физико-технологическим условием роста пленок фуллерита отвечают низкие значения пересыщения паровой фазы и значительная скорость конденсации в условиях интенсивного реиспарения.

Таблица 1.1

**Сравнительная характеристика параметров фуллереновых пленок, полученных различными методами**

Метод получения	Параметры процесса конденсации			Параметры пленок		Литературная ссылка
	$P_0$ , Торр	$t_n$ , °C	$\nu$ , Å/мин	Подложки	Размер кристаллитов $d$ , мкм	
Вакуумная сублимация	$10^{-6}$		5–20	Стекло	0,01	[40]
– .. –		20	15	Si, SiO <sub>2</sub>	0,03 аморфная	[41]
– .. –	$10^{-6}$	100	15	NaCl, Слюда	0,01 0,05	[42]
– .. –	$10^{-6}$	240	5	KI(001)	0,3	[43]
– .. –	$10^{-6}$	20	20	Si(100)	0,02	[44]
МЛЭ	$10^{-9}$	200	0,1	Слюда, NaCl, MoS <sub>2</sub>	0,4 0,2 1	[48]
Сублимация в замкнутой градиентной печи	$6 \cdot 10^{-7}$	200	7	Стекло	1	[45]
«Горячая стенка»	$10^{-7}$	140	1,3	Слюда	0,05–0,1	[46]
МКЗО	$10^{-7}$	200–300	20–2000	Si(100)	0,5–1	[50]

В методах вакуумной сублимации из открытых источников конденсация ведется из молекулярного пучка кластеров при высоких пересыщениях паровой фазы ( $10^5 - 10^7$ ); максимальная температура подложки, при которой наблюдается рост пленки, не превышает 200 °C. Используя метод квазизамкнутого объема (МКЗО) [50] пленка конденсируется при условиях, близких к равновесным, при большой упругости давления паров и малых ( $10^2 - 10^3$ ) пересыщениях, т.е. при малой разнице температур подложки и испарителя. При высокой температуре

подложки рост пленки сопровождается интенсивным обменным взаимодействием растущего конденсата и паровой фазы с одновременной рекристаллизацией при коалесценции зародышей, отжигом дефектов, диффузией адсорбированных атомов и молекул на поверхности подложки.

Также рядом авторов выполнены работы по выращиванию объемных фуллеритовых кристаллов [49, 52–58].

### **1.3. Особенности структуры фуллеритовых плёнок на подложках разной природы**

Анализ публикаций по проблеме структурообразования в фуллеритовых пленках показал существенную зависимость структуры и механизма роста плёнок не только от физико-технологических условий, но и от типа подложки.

#### **1.3.1. Рост фуллеритовых плёнок на полупроводниковых подложках.**

В настоящее время изучены и изучаются начальные процессы роста пленок, а именно процесс адсорбции фуллеренов на различных подложках (металлы, полупроводники, диэлектрики). Так, в работе [59] при помощи сканирующей туннельной микроскопии / спектроскопии (СТМ / СТС) изучалось взаимодействие фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с поверхностями полупроводников (Si(111), Si(100)) и благородных металлов (Cu(111), Ag(111)), для которых параметры поверхностных решеток достаточно близки к параметрам решеток  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в их объемных фазах, что важно для регулярного роста пленок фуллеренов.

В настоящее время существуют модели: димерная модель поверхности Si(100) –  $2 \times 1$  [60] и DAS-модель Такаянаги для поверхности Si(111) –  $7 \times 7$  [61]. Согласно этим моделям на поверхности Si(100) –  $2 \times 1$  каждый поверхностный атом кремния, участвующий в образовании димеров, имеет одну оборванную связь, а на поверхности Si(111) – каждый атом Si расположенный в угловой дырке, адатом Si и оставшийся атом Si также имеют по одной оборванной связи. Авторы работы [59] считают, что благодаря высокой плотности оборванных

связей следует ожидать значительного взаимодействия поверхности кремния с фуллеренами.

При адсорбции  $C_{60}$  на Si(100) в работе [59] наблюдалось следующее: большинство молекул  $C_{60}$  адсорбируются беспорядочно, но устойчиво, и располагаются в ложбинках между рядами димеров, не отдавая никакого предпочтения краям ступеней или зародышеобразованию и росту островков на дефектных участках и вдоль ложбинок, где они распределены также беспорядочно. Анализ СТМ результатов показал, что на начальной стадии адсорбции расстояние между ближайшими соседями составляет приблизительно 12 Å, что существенно превышает теоретические значения 10,9 Å для положения (В) (рисунок 1.3) и 9,6 Å для положения (В') и позволяет предположить, что взаимодействие между соседними молекулами  $C_{60}$  носит характер отталкивания.

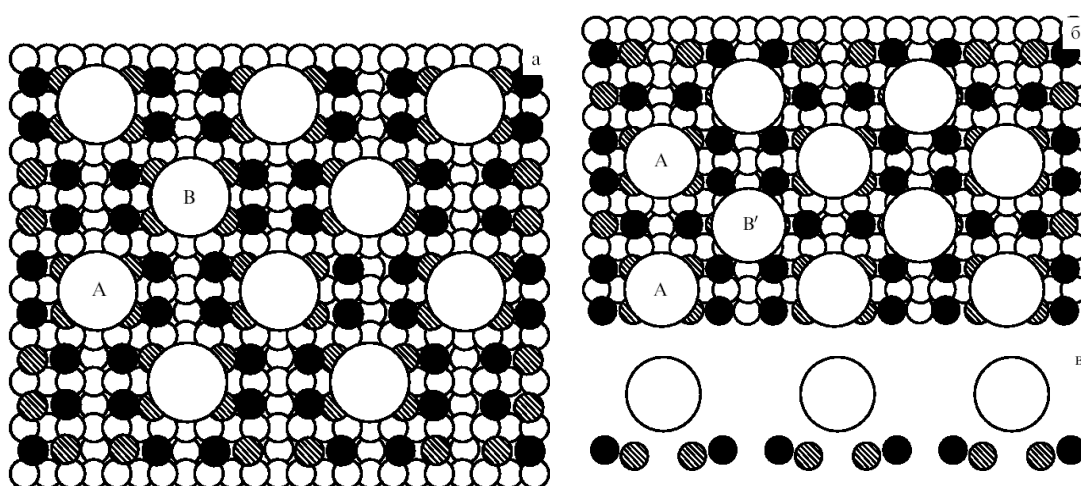


Рис. 1.3. Геометрическая модель адсорбции  $C_{60}$  на поверхности Si(100)–2×1: сплошные и заштрихованные кружочки изображают асимметричные димеры кремния, причем сплошные кружочки – это атомы Si, находящиеся в верхнем положении. На начальной стадии адсорбции молекулы  $C_{60}$  занимают участки А, В и В', а при монослойном покрытии они образуют локальные упорядочения со структурами: (а) с (4×4) и (б) с (4×3); (в) вид сбоку [59]

Если считать, что расстояние между ближайшими соседями в ГЦК кристалле фуллерена  $C_{60}$  при комнатной температуре составляет 10,0 Å, то приведенное выше большее значение расстояния между ближайшими соседями означает, что имеет место перенос заряда от атома Si подложки к молекуле  $C_{60}$ .

Сильное взаимодействие первого слоя с подложкой приводит к сжатию адсорбированного слоя. Рост пленки при комнатной температуре происходит по механизму Странского-Крастанова.

Молекулы  $C_{60}$  вращаются в объеме ГЦК кристалла со скоростью порядка  $10^9$  об·с<sup>-1</sup> при комнатной температуре. При адсорбции  $C_{60}$  на поверхность Si(100), наблюдались внутримолекулярные структуры в виде трех или четырех полосок для каждой молекулы  $C_{60}$  и можно ожидать, что происходило подавление вращения  $C_{60}$  в первом слое, ввиду сильного взаимодействия с подложкой.

При адсорбции  $C_{60}$  на поверхности Si(111) также проявляется сильное взаимодействие поверхности с молекулами  $C_{60}$ . Изображения отдельных молекул  $C_{60}$  не являются одинаковыми по высоте, а на характеристиках СТС можно было наблюдать различную плотность состояний, что отражало различия в локальных свойствах подложки и характере связи. Поверхность Si(111) с элементарной ячейкой  $7 \times 7$  хорошо описывается DAS-моделью Такаянаги [61] и на каждой половине элементарной ячейки находятся четыре практически эквивалентных участка для адсорбции  $C_{60}$ , каждый из которых окружен тремя атомами Si. По данным работы [59], среди четырех возможных участков молекулы  $C_{60}$  наиболее часто (приблизительно 80% случаев) выбирают тот, который обладает наивысшей симметрией (в данном случае тройной) и в центре которого не находится оставшийся Si атом. Благодаря своему большому диаметру (7,1 Å) на одной половине элементарной ячейки может адсорбироваться только одна молекула  $C_{60}$ , а значит, в элементарной ячейке  $7 \times 7$  может разместиться не более двух таких молекул.

Из статистического анализа полученных результатов [59] следует, что более предпочтительной для молекул  $C_{60}$  оказывается та половина элементарной ячейки, которая содержит дефект упаковки (56 % случаев), нежели другая, в которой он отсутствует (30 %). Иногда молекулы  $C_{60}$  занимали угловые вакансии (7 % случаев). Тот факт, что молекулы  $C_{60}$  предпочитают занимать те половинки ячеек, которые содержат дефект упаковки, свидетельствует о значительном переносе заряда от подложки к адсорбату, так как эти половинки ячеек

оказываются энергетически более выгодными и отличаются большей плотностью состояний вблизи уровня Ферми [61, 62]. Адсорбция молекул  $C_{60}$  на поверхности Si(111) –  $7 \times 7$  также приводила к прекращению их вращения при комнатной температуре.

Авторы работы [59] полагают, что существенную роль в формировании поверхностной связи играет ориентация адсорбированной молекулы, т. е. условие, какой частью она повернута к подложке, так как именно эта характеристика определяет анизотропию потенциала взаимодействия. Если молекула  $C_{60}$  ориентирована так, что один из ее пятиугольников оказывается обращенным в сторону поверхности Si(111), то на СТМ-изображении она должна проявить симметрию пятого порядка относительно оси  $z$  (нормаль к Si- подложке). В случае если в сторону поверхности обращен один из ее шестиугольников, тогда молекула  $C_{60}$  должна проявить тройную симметрию, однако в экспериментальной работе [55] не наблюдался ни один из этих случаев. На СТМ-изображениях отдельных молекул наблюдалась [59] лишь двойная симметрия (рис. 1.4), что может быть объяснено единственным образом: один из атомов углерода, составляющих молекулу  $C_{60}$ , должен располагаться в центре участка с тройной симметрией и содержащих три атома Si, а около каждого атома углерода должно быть расположено три ближайших соседних атома углерода, разделенных углами  $120^\circ$  или  $180^\circ$  (соответственно для шестиугольника или пятиугольника). Что касается внутренней структуры самих рядов на рис. 1.4, то её происхождение может быть связано с усилением электронного туннелирования вокруг участков с  $\pi$ -образной двойной углеродной связью.

В работе [50] при помощи рентгеновской дифракции (излучение  $Cu-K_\alpha$ ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) также изучался рост пленок фуллеренов на кремнии. Так, на обработанных водородом поверхностях кремния наблюдается слабое взаимодействие с подложкой, и физическая адсорбция приводит к росту поликристаллических пленок (111), в то время как на кремнии, покрытом естественным окислом, происходит химическая адсорбция, которая подавляет упорядочение первых монослоёв, и в тех же условиях формируются



аморфные пленки. При увеличении температуры подложки от 200 °С до 265 °С на подложках окисленного Si наблюдается заметное проявление кристаллической фазы фуллерита с пиками (111), (220) и (311), и видно присутствие поликристаллической фазы с преимущественной ориентацией (111) параллельно подложке (РЭМ).

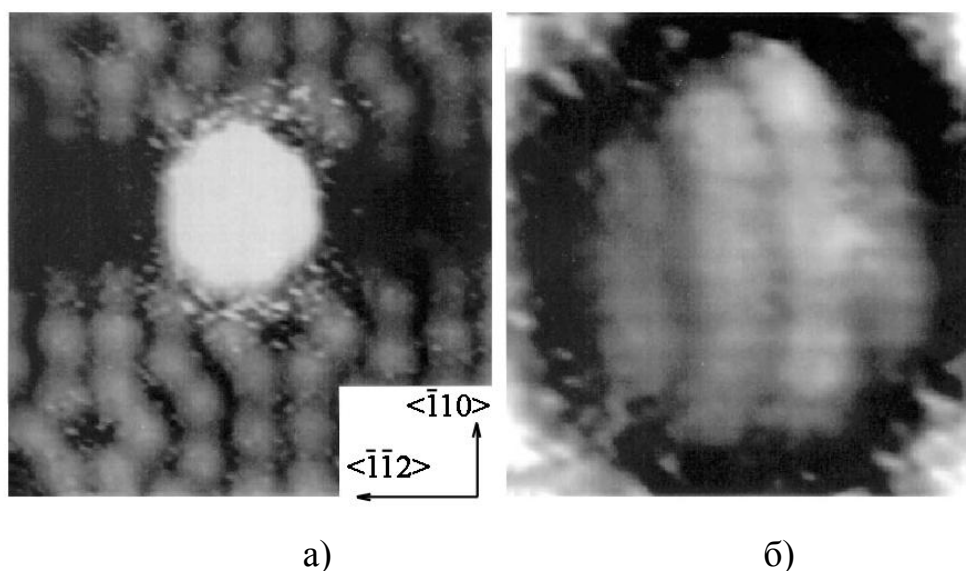


Рис. 1.4. Одиночная молекула  $C_{60}$ , расположенная на участке с тройной симметрией поверхности  $Si(111) - 7 \times 7$  (а). Некоторые детали ее внутренней структуры (б) [59]

Методом оже-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучалась адсорбция фуллерена на поверхность  $Si(100)$  при комнатной температуре [63]. Рост пленки фуллерита (при комнатной температуре) идет по механизму, близкому к механизму Странского-Крастанова, с образованием кристаллитов поверх монослойного покрытия. Занимаемая кристаллитами доля площади слабо зависит от времени экспозиции и составляет 50 – 60 %.

**1.3.2. Рост фуллеритовых плёнок на проводящих и диэлектрических подложках.** Большое количество работ касается пленок, осажденных на ЩГК, в то же время особенного внимания заслуживает взаимодействие  $C_{60}$  с металлами для функциональных покрытий в электронике, а также для антикоррозионных и антифрикционных покрытий.

Поскольку поверхности благородных металлов достаточно инертны, целесообразно было использовать именно их в качестве подложек для исследования начальных стадий роста пленок фуллеренов. Так, молекулы  $C_{60}$  образуют упорядоченные плотноупакованные структуры на поверхностях Au(111) [64] и Ag(111) [65, 66].

В то же время было обнаружено, что на поверхности некоторых металлов может возникнуть весьма сильная химическая связь с фуллеренами. Так, Кук с сотрудниками [67, 68] исследовали адсорбцию  $C_{60}$  на поверхности Au(100). Выбор поверхности Au(100) был интересен тем, что благодаря ее реконструкции  $5 \times 20$  (вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  каждый пятый ряд атомов оказывается приподнятым примерно на  $1,0 \text{ \AA}$ , а вдоль направления  $\langle \bar{1} 10 \rangle$  через каждые  $18 \div 20$  периодов присутствует дислокация) ожидалось, что свободное вращение молекул  $C_{60}$  должно прекратиться. Было показано, что молекулы  $C_{60}$  предпочитают оседать на участках с дислокациями и на кромках граней, а монослой  $C_{60}$  образует соразмерные  $n \times 14,4 \text{ \AA}$  ( $n$  – целое число) сверхструктуры. При этом молекулы  $C_{60}$  в этих реконструированных областях оказываются сильно сжатыми вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , так что расстояние между ближайшими соседями уменьшается до  $8 \text{ \AA}$ , что почти на  $2 \text{ \AA}$  меньше расстояния между молекулами в объемной фазе  $C_{60}$  ( $10,0 \text{ \AA}$ ). Благодаря этому напряжению, распределение плотности заряда вокруг молекул  $C_{60}$  может быть искажено.

Принимая во внимание, что структура поверхностей кристаллов Au(111) и Ag(111) (а это структура  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ ) имеет такую же постоянную решетки, как и расстояние между ближайшими молекулами в объемной фазе  $C_{60}$  ( $10,0 \text{ \AA}$ ), Альтман и Колтон исследовали рост пленок  $C_{60}$  на этих подложках [64 – 66]. Детальное исследование начальной стадии адсорбции показало, что молекулы фуллеренов предпочитают занимать участки на краях ступеней и могут образовывать хорошо упорядоченный монослой. В результате на поверхности Au(111) преобладают две упорядоченные сверхструктуры: 1) слой с единичной ячейкой  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} - R30^\circ$ ; 2) слой с периодичностью  $38$  постоянных решетки Au

с той же самой ориентацией, как и поверхность Au(111) –  $1 \times 1$ . На поверхности Ag(111) наблюдалось подобное же, но более сильное, чем, в случае системы  $C_{60}/Au(111) - 1 \times 1$ , взаимодействие с молекулами  $C_{60}$ . В некоторых случаях наблюдались также внутримолекулярные структуры и их корреляция с адсорбционной геометрией, однако подробности образования самих реконструкций, их стабильность и расположения там молекул  $C_{60}$  не исследовались.

В работе [59] исследовалась адсорбция молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на поверхностях Cu(111) –  $1 \times 1$  и Ag(111) –  $1 \times 1$ .

Поверхность Cu является химически более активной, чем поверхности Ag и Au, и, следовательно, более удобной для изучения каталитических реакций и поверхностных структур. Более того, поверхность Cu(111) – это почти идеальная подложка для роста пленок  $C_{60}$ , поскольку ее структура близка к структуре фуллерита  $C_{60}$ , а несоответствие решеток мало (около 2%): расстояние между ближайшими соседями в объемном кристалле  $C_{60}$  (10,0 Å) близко четырехкратному расстоянию между ближайшими Cu–Cu соседями (10,2 Å). Медная подложка передает заряд в зону LUMO молекулы  $C_{60}$  и на поверхности Cu(111) может быть достигнута однодоменная эпитаксия со сверхрешеткой ( $4 \times 4$ ) и последовательный, слой за слоем, рост пленки  $C_{60}$ , по механизму Франка-ван дер Мерве. Молекулы  $C_{70}$  проявляют более сильное взаимодействие между адсорбированными молекулами, чем между адсорбатом и подложкой. В этом случае рост происходит по механизму Фольмера-Вебера. Обладая вытянутой формой, молекулы  $C_{70}$  занимают вертикальное положение и продолжают вращение вдоль своих длинных осей.

Рассматривая адсорбцию молекул  $C_{60}$  на поверхностях Ir(111) [69, 70], Re( $10\bar{1}0$ ) [39, 71], Mo(100) [72] и W(100) [73], необходимо заметить, что на вольфраме молекулы фуллерена претерпевают существенную трансформацию уже при комнатной температуре. На кремнии, рении и молибдене при повышенных температурах пленка фуллерита  $C_{60}$  растет по островковому

механизму, тогда как на молибдене (при комнатной температуре), вольфраме, серебре и меди – слой за слоем.

В работе [74] представлена самосогласующаяся реально-пространственная схема расчета энергии взаимодействия между фуллереновыми молекулами и подложкой с атомными поверхностными неровностями. Принималось во внимание взаимодействие отдельной фуллереновой молекулы с разными подложками NaCl(100), графит, C<sub>60</sub>(111). Энергия адсорбции  $E_{ad}$  и высота центра молекулы над поверхностью приведены в таблице 1.2.

Многие исследования закономерностей зарождения и роста тонких плёнок фуллеритов выполнены на плёнках, осаждённых на ЦГК, по ряду причин. В случае ЦГК, во-первых, легко получить чистую поверхность подложки сколом по плоскости {001}; во-вторых, легкость отделения плёнки от подложки растворением последней в воде обеспечивает возможность детального электронно-микроскопического исследования структуры и дефектности пленок фуллерита; в-третьих, тот факт, что ЦГК – изоляторы и стабильны в широком диапазоне температур, позволяет изучать электрические свойства пленок. Кроме того, благодаря прозрачности ЦГК можно изучать оптические свойства фуллеритов в широком спектральном интервале.

Таблица 1.2

**Энергия адсорбции  $E_{ad}$  и высота центра молекулы над поверхностью  $h$  [74]**

Молекула / подложка	$E_{ad}$ , мэВ	$h$ , Å
C <sub>60</sub> / графит	968	6,55
	955	6,56
C <sub>60</sub> / C <sub>60</sub> (111)	813	
C <sub>60</sub> / NaCl (001)	416	6,44
	372	6,63
	405	6,49

Механизм роста тонких фуллеритовых C<sub>60</sub> пленок на щелочно- галоидных подложках рассматривается в работах [53, 75–77]. Параметр решетки NaCl ( $a = 0,564$  нм) меньше не только параметра решетки фуллерита C<sub>60</sub> ( $a = 1,42$  нм), но и диаметра самой молекулы (0,7 нм). Несмотря на это, в параметрах решетки

фуллерита  $C_{60}$  и  $NaCl$ , в данной системе пленка–подложка имеются благоприятные кристаллографические соотношения для эпитаксиального роста пленок [78]. Так, два периода решетки  $C_{60}$  с точностью до 1% равны пяти периодам решетки  $NaCl$ , а две диагонали решетки фуллерита  $C_{60}$  в пределах 2% соответствуют семи периодам решетки  $NaCl$ . Поэтому в конденсированных пленках фуллерита  $C_{60}$  можно ожидать либо параллельную ориентацию, либо 45°-ную. Механизм роста пленки [76]: пар  $\rightarrow$  неупорядоченное (аморфное) состояние  $\rightarrow$  упорядоченное состояние ( $\Pi \rightarrow K_\beta \rightarrow K_\alpha$ ).

Используя зависимость скорости роста пленки и скорости поверхностной миграции от обратного значения температуры подложки  $T_n$ :

$$v = A \cdot \exp(-\Delta E/RT),$$
 где  $A$  – предэкспоненциальный фактор,  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж / моль·К), можно найти энергию активации для роста кристалла  $\Delta E_{growth}$  и энергию поверхностной диффузии  $\Delta E_{diff}$ . Из экспериментальных данных [75], найдя тангенс угла наклона, можно найти  $\Delta E_{growth}$  и  $\Delta E_{diff}$ , соответственно (таблица 1.3).

Противоречивость экспериментальных результатов и неоднозначность представления о механизме формирования, анализ которых приведен в [53, 75, 79–81], свидетельствует о существенных затруднениях при получении высококачественных пленок фуллерита  $C_{60}$  на ЩГК. Некоторые авторы связывают эпитаксиальный рост  $C_{60}$  на ЩГК с соответствием решеток пленки и подложки [75, 79]. Показано [75], что для эпитаксиального роста фуллерита молекулы  $C_{60}$  должны располагаться вдоль оси [310] плоскости (001) ЩГК. Поверхность пленки является плоскостью (111).

Таблица 1.3

**Энергия активации для роста кристалла  $\Delta E_{growth}$  и энергия поверхностной диффузии  $\Delta E_{diff}$  для различных подложек [75]**

	KCl	KBr	NaCl	Слюда
$\Delta E_{growth}$ , кДж / моль	6,16	6,99	9,45	10,82
$\Delta E_{diff}$ , кДж / моль	10,54	3,74	7,54	8,78

Напротив, в работах [53, 80, 81], показано, что соответствие решеток фуллерита и ЩГК не может быть реальным аргументом для высокого качества пленок  $C_{60}$ ; так как ряд экспериментальных данных свидетельствует о постоянстве параметра решетки  $C_{60}$  в пленках, полученных на разных ЩГК. В качестве главного фактора рассматривается характер взаимодействия на межфазной границе пленка – подложка. Слабое взаимодействие между  $C_{60}$  и ЩГК, которое позволяет молекулам  $C_{60}$  свободно мигрировать по поверхности подложки, по мнению авторов этих работ, способствует росту монокристаллических пленок.

В работе [80] отмечается, что из-за сравнительно низкого потенциала ионизации  $C_{60}$  возможно более сильное электростатическое взаимодействие  $C_{60}$  с ЩГК, чем с другими подложками, поэтому ориентация зерен  $C_{60}$  на ЩГК хаотична, что приводит к формированию мелкозернистых поликристаллических пленок  $C_{60}$ , особенно в случае подложки NaCl.

Слабое взаимодействие на межфазной границе  $C_{60}$  – ЩГК определяет как наиболее вероятный механизм роста пленки механизм Фольмера-Вебера, что допускает зарождение пленок путем образования островков. Согласно [82], тонкие пленки, которые растут по такому механизму, часто характеризуются морфологической, ориентационной, структурной и субструктурной неоднородностями, наличие которых приводит к невоспроизводимости многих физических свойств.

Основной причиной таких неоднородностей может быть состояние поверхности подложки.

Кроме того, механизм роста пленки в значительной степени определяет типы дефектов фуллеритовых плёнок, их природу и механизм образования. В случае роста по механизму Фольмера-Вебера основными дефектами пленки являются мало- и большеугловые границы зерен, границы двойников, дислокации и дефекты упаковки. Накоплен большой экспериментальный материал о формировании дислокаций и дефектов упаковки в фуллеритах, однако тонкая

структура фуллеритовых пленок, которая включает указанные дефекты, изучена недостаточно, особенно двойникование в  $C_{60}$  [42, 75, 80, 83].

#### 1.4. Влияние субслоя на структуру фуллеритовых плёнок

Пленки  $C_{60}$  с высоким совершенством текстуры были получены только на слоистых подложках с подходящим структурно-геометрическим фактором, например на слюде [50, 84, 85]. Использование метода квазизамкнутого объема позволило получить в пленках фуллерита  $C_{60}$  высокосовершенную текстуру  $\langle 111 \rangle$  на подложках из слюды. Характерная полуширина кривой качания отражений (111) пленки составляла  $0,25 - 0,5^\circ$ , а значение пикового коэффициента отражения излучения  $Fe-K_\alpha$  достигало 12 % и было близко к теоретическому значению для фуллеренов [85]. При выращивании пленок на аморфных подложках авторам [50] удалось получить пленку фуллерита с текстурой (111), однако размер зерен не превышал нескольких микрон.

Для получения текстурированных пленок на неориентированных подложках на поверхность часто наносят подслоем поверхностно-активных веществ (сурфактантов), например висмута, сурьмы, мышьяка и т.д. Известна реализация в пленках фуллерена  $C_{60}$  текстуры  $\langle 111 \rangle$  с размером зерна до 2 мкм, при оптимальной толщине сурьмы – 0,5 нм, при осаждении со скоростью 0,6 нм/мин при  $T = 443 - 458$  К [86, 87]. В качестве сурфактанта для фуллереновых пленок более предпочтителен висмут, имеющий больший атомный радиус и, следовательно, меньший коэффициент диффузии в фуллерит и подложку. Согласно [88], на начальной стадии роста висмута наблюдается объединение димеров  $Bi_2$  в линейные цепочки, которые должны способствовать формированию текстуры зарождения в пленках  $C_{60}$ . Используя  $Bi$  в качестве подслоя с эффективной толщиной от 0,5 до 4 нм получены фуллеритовые пленки с размером зерна  $\sim 20$  мкм и обнаружена текстура зарождения с осью  $\langle 110 \rangle$  [88].

### 1.5. Влияние облучения на структуру и свойства фуллеритовых пленок

Присутствие потоков быстрых атомных частиц в ядерной и космической технике, а также использование ионной, атомной, электронной бомбардировки в микроэлектронной технологии и современных методах анализа структуры материалов делают актуальной задачу исследования распыления и модификации структуры материалов, свойств и поверхностной морфологии фуллереновых пленок и фуллеритовых композитов.

Исследование взаимодействия ускоренных атомных частиц с фуллеренами немногочисленны и посвящены таким проблемам, как модификация структуры при облучении ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией  $E = 2$  кэВ [89]; процессы ионно-фотонной эмиссии при облучении низкоэнергетичными ионами водорода и гелия [90]; эмиссия многоатомных кластеров с поверхности фуллеридов при бомбардировке ионами  $\text{Cs}^+$  с энергией  $E = 16,5$  кэВ [91]; каналирование быстрых ионов в фуллеритовых кристаллах [92]; трибологические свойства облученных фуллеритовых пленок [93, 94], приводящие к уменьшению коэффициента трения и повышению стойкости; фототрансформация пленок  $\text{C}_{60}$  под воздействием излучения He–Cd лазера, приводящая к соединению  $\text{C}_{60}$  и кислорода  $\text{C}_{60}\text{O}_{13,8}$  и  $\text{C}_{60}\text{O}_6$  [95]; влияние ультраслабого ионизирующего облучения на магнитоэластический эффект в монокристаллах  $\text{C}_{60}$  [96], приводящий к гашению чувствительности пластичности фуллерита  $\text{C}_{60}$  к действию магнитного поля, а также его временному разупрочнению в результате облучения ультрамалыми ( $<0,1$  сГу) дозами  $\beta$ - и  $\gamma$ - радиации.

В работе [97] изучались бомбардированные ионами H, He, C и Ar с энергиями между 60 и 600 кэВ и дозами в диапазоне от  $1 \cdot 10^{12}$  до  $5 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  плёнки, осажденные на кремниевые подложки. Анализ ионной модификации проводили при помощи рамановской спектроскопии (комбинационное рассеяние). Авторы наблюдали корреляцию процесса аморфизации с осажденной ядерной энергией; тогда как электронные энергетические потери приводили к полимеризации  $\text{C}_{60}$ .



Как показано в работе [98], ионное облучение ионами  $\text{Xe}^+$   $E = 25$  кэВ с низким флюенсом в диапазоне  $5 \cdot 10^{11}$  и  $10^{12}$   $\text{Xe} \cdot \text{см}^{-2}$  приводит к одновременному распылению и уплотнению. Наблюдается большой коэффициент распыления  $Y = 1,5 \cdot 10^4$  С/ион и он уменьшается до 5 С/ион при распылении аморфного углерода при достижении дозы  $10^{15}$   $\text{Xe} \cdot \text{см}^{-2}$ . Повышение энергии ионов Хе до 320 кэВ приводит к развалу молекул  $\text{C}_{60}$  [99]. Проводились измерения зависимости сопротивления пленки, как функции ионной дозы облучения. При ионном ударе, при данных параметрах [99], происходит полный развал молекулы  $\text{C}_{60}$ . Эта дезинтеграция разобцает 60 атомов углерода, которые рассеиваются среди остающихся неповрежденных  $\text{C}_{60}$  сфер и дают увеличение прыжковой проводимости между изолированными атомами углерода.

Измерения твердости и модуля Юнга тонких пленок  $\text{C}_{60}$ , толщиной 70 нм, осажденных на кремниевых подложках, до и после облучения проводили авторы работы [100]. Ионное облучение приводило к увеличению твердости от 1,3 ГПа для чистого образца до 10 ГПа после облучения для ионов  $\text{Vi}^+$  с энергией 800 кэВ. Модули Юнга увеличиваются от 60 до 150 ГПа. Твердость увеличивается коррелируя с ионным флюенсом и энергией ионов, при этом происходит разрушение молекул  $\text{C}_{60}$ , что ведет к структурной модификации пленки.

Рассматривая в качестве бомбардирующих ионов молекулу  $\text{C}_{60}$ , в работе [101] изучено влияние ионов  $\text{C}_{60}^+$  на эпитаксиально выращенные кристаллические фуллеритовые мишени при начальной кинетической энергии 275 эВ, как функция угла падения. Рассеянные ионы исследовали при помощи скоростного селективного время-пролетного масс-спектрометра при фиксированном угле рассеяния  $140^\circ$ . Вместе с рассеянными неповрежденными ионами  $\text{C}_{60}^+$  авторы наблюдали тяжелые ионы от  $\text{C}_{100}^+$  до  $\text{C}_{130}^+$ , которые возникали в реактивных процессах (сплав, коалесценция). Распределение скорости падающих ионов  $\text{C}_{60}$  показывает ряд процессов – от приближенно упругих до полностью неупругих. Во время облучения металлов высокоэнергетичными фуллереновыми пучками МэВ-ных энергий [102], наблюдаются разрушения, заключенные внутри цилиндра диаметром  $\sim 20$  нм.

Исследования зависимости оптических свойств и низкотемпературной электропроводности алмазоподобных пленок углерода от дозы облучения позволяют выделить несколько характерных этапов [103]:

- 1)  $D < 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  – разрушение части нанокластеров;
- 2)  $6 \cdot 10^{12} < D < 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  – уменьшение среднего размера нанокластеров;
- 3)  $6 \cdot 10^{13} < D < 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  – рост размеров нанокластеров;
- 4)  $6 \cdot 10^{14} < D < 1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  – сильное замедление скорости роста нанокластеров;
- 5)  $D > 1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  – генерация и накопление радиационных дефектов в нанокластерах.

Облучение пленок, толщиной 60 – 80 нм, проводили ионами Хе с энергией  $E = 80 \text{ кэВ}$  и дозами в интервале  $6 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Плотность ионного тока не превышала  $2 \text{ мкА/см}^2$ .

Исследования распыления пленок  $C_{60}$  нейтральным пучком аргона [104] показывают, что при бомбардировке пленок  $C_{60}$ , толщиной 100 – 2000 нм, нанесенных термическим методом на подложки GaAs (100) и Si (100) марок АГЧТ-4 и КЭФ-4,5, пучком Ag с энергиями в пределах от 0,1 до 1 кэВ, пленки полимеризуются. Наблюдается постадийное образование блистеров. Увеличение толщины пленки приводит к снижению блистерообразования. Наблюдается пороговый эффект выхода распыления от энергии частиц в области  $E \approx 0,2 \text{ кэВ}$ .

Обобщая эксперименты по ионному облучению фуллеренов [105], можно заключить следующее:

1. При ударе низкоэнергетичными ионами (энергия  $E \sim 1 \text{ кэВ}$ ), или лазерном облучении, свободные фуллереновые молекулы, из которых выпарены два углеродных атома, остаются тем не менее неповрежденными  $C_{60} \rightarrow C_{58} + 2C$ . При последующих ударах базовые процессы повторяются;

2. Анализ радиационного разрушения фуллеренов протонами при повышенных энергиях (около нескольких кэВ) приводит к предположению, что радиационное разрушение в этом случае вызвано процессами переноса электронной энергии.

3. Разрушение при облучении легкими и средне-тяжелыми ионами (~100 кэВ) относится к процессам переноса ядерной энергии.

4. Облучение фуллеренов высокоэнергетичными тяжелыми ионами от МэВ до ГэВ по-видимому поддерживают скорее модель электронного чем ядерного разрушения.

5. Измерения электрической проводимости облученных фуллеритов низко энергетичными ионами, при котором происходит спонтанное разрушение фуллереновых молекул на индивидуальные атомы углерода при ионном ударе, свидетельствовали об увеличении проводимости.

Максимально возможная переносимая энергия  $T_{max}$  от снаряда к атому углерода в фуллереновой молекуле:

$$T_{max} = \gamma \cdot E = 4 \cdot E \cdot M_1 \cdot M_2 / (M_1 + M_2)^2, \quad (1.2)$$

где  $E$  – энергия снаряда,  $\gamma$  – центр масс трансформированной ячейки,  $M_1$  – масса снаряда,  $M_2$  – масса атома углерода. Энергия связи  $E_{связи}$  для углеродного атома входящего в состав молекулы  $C_{60} \sim 7,44$  эВ, следовательно, полная химическая энергия для одной фуллереновой молекулы  $7,44 \times 60 = 444$  эВ.

Электронно-стимулированные изменения спектров элементарных возбуждений фуллерита  $C_{60}$  обнаружены в [106]. Они проявляются в уменьшении энергии  $\pi$ -плазмона, ширины запрещенной зоны, энергии перехода НОМО–LUMO и других молекулярных переходов, а также в сглаживании соответствующих особенностей спектров и значительном возрастании квазинепрерывного низкоэнергетичного фона, которое свидетельствует об увеличении проводимости. Наблюдаются «красные сдвиги», которые связаны с обобществлением части  $\pi$ -электронов, образованием химических связей соседних молекул (полимеризацией) и соответствующим увеличением доли  $sp^3$ -гибридизированных электронов. Обнаружена [106] мультипольная структура ( $\sigma + \pi$ ) – плазмона и экситонная особенность, которая проявляет высокую чувствительность к электронному воздействию; может быть использована для

характеризации исходной структуры фуллерита и является индикацией первых признаков полимеризации.

Приведенный анализ публикаций, посвященных ионному облучению фуллеритов  $C_{60}$ , свидетельствует о том, что основное внимание уделялось воздействию тяжелых высокоэнергетичных частиц, вызывающих аморфизацию и полимеризацию фуллерита, значительно меньше внимания уделено воздействию ионов невысоких энергий, а трансформация тонкой структуры фуллерита остается практически неизученной.

### 1.6. Электронная структура и люминесценция фуллеритовых плёнок

Еще до экспериментального открытия фуллерита авторы работы [32], используя метод молекулярных орбиталей Хюккеля, получили результат о полностью заполненной зоне НОМО (рис. 1.5 а). Также на этом рисунке представлены результаты расчетов плотности состояний, используя теорию функционала плотности (DFT) [121, 122]. Диаграмма энергетических уровней изолированной молекулы  $C_{60}$  схематически показана на рис. 1.5 б. Колебательные состояния, связанные с каждым электронным состоянием, лежат выше соответствующего безколебательного уровня на энергию  $E$ , равную целому числу квантов энергии колебаний. Запрещенные по соображениям симметрии переходы между основным состоянием и первым возбужденным синглетным состоянием могут происходить только при участии фононов (при колебании  $C_{60}$ ). Энергия электронных переходов (НОМО–LUMO) фуллерена и фуллерита лежит в оптическом диапазоне. Обозначения уровней  $a$ ,  $t$ ,  $g$  и  $h$  соответствуют кратностям вырождения 1, 3, 4 и 5, а индексы  $g$  и  $u$  относятся к четной и нечетной симметрии волновой функции (рис. 1.5). Сведения об области энергий вокруг уровня Ферми, несмотря на многочисленные исследования электронной структуры фуллерита  $C_{60}$ , противоречивы. Зонная структура фуллерита  $C_{60}$  с ГЦК-решеткой похожа на зонную структуру отдельной молекулы  $C_{60}$ . В конденсированном состоянии зазор НОМО–LUMO уменьшается вследствие перекрытия волновых функций соседних

молекул. Рассчитанная зонная диаграмма в твердотельном состоянии показана на рис. 1.6. Наблюдается дисперсия в энергии пяти  $h_u$ -вычисленных валентных зон и трех  $t_{lu}$ -вычисленных зон проводимости. Вычисления показывают, что твердотельный  $C_{60}$  в ГЦК-решетке является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ.

Оптика фуллеренов в одинаковой степени зависит как от внутримолекулярных, так и от межмолекулярных электронных процессов. Первые приводят к возникновению экситонов Френкеля, вторые – к экситонам с переносом заряда, когда два заряда расположены на различных молекулах. Энергия экситона с переносом заряда оценивается по формуле:

$$E_s = I - A - 2P + C(r), \quad (1.3)$$

$$C(r) = -e^2/r - \Delta P(r),$$

где  $I = 7,62$  эВ – потенциал ионизации;  $A = 2,65$  эВ – сродство к электрону;  $P$  – энергия поляризации, т. е.  $2P$  – энергия поляризации, создаваемая парой бесконечно удаленных зарядов, погруженных в кристалл,  $C(r)$  – энергия кулоновского взаимодействия;  $\Delta P(r)$  – изменение поляризационной энергии в результате сближения зарядов на конечное расстояние  $r$ . Для фуллерена  $C_{60}$  существует два состояния с переносом заряда:  $(1/2, 1/2, 0)$  и  $(1, 0, 0)$  – с расстоянием между электроном и дыркой 1,001 и 1,415 нм, соответственно [37].

В работе [123] рассмотрена эволюция спектров поглощения  $C_{60}$  при переходе из молекулярного в твердотельное состояние. В газовой фазе наблюдается только пик поглощения 3,76 эВ ( $h_g \rightarrow t_{lu}$ ), при увеличении концентрации молекул появляется плечо на 3,54 эВ, которое может быть следствием либо близкого расположения уровней  $h_u$  и  $h_g$ , либо расщепления уровней  $h_g$  и  $t_{lu}$ , при больших концентрациях возникает широкая зона при энергиях меньше 3 эВ.

К настоящему времени имеется ряд работ, в которых обнаружена и исследована люминесценция тонких пленок  $C_{60}$  при возбуждении светом [107–112], ВУФ-ондуляторным излучением [113], ускоренными ионами [114].

Наблюдались два пика фотолюминесценции (ФЛ) фуллерита  $C_{60}$  при  $\lambda_{max} = 827$  нм (1,50 эВ) и  $\lambda = 743$  нм (1,67 эВ) [108]. По данным [111] спектр ФЛ твердых пленок фуллерита содержит полосу с  $\lambda_{max} = 734$  нм (1,688 эВ) с плечом  $\lambda = 725$  нм (1,71 эВ). В полимеризованных пленках при возбуждении зеленым лазером при  $T = 77$  К наблюдалась полоса ФЛ с  $\lambda_{max} = 745$  нм (1,665 эВ), которая при аморфизации пленки смещалась к  $\lambda_{max} = 732$  нм (1,695 эВ) [112]. Как следует из литературных данных, в зависимости от типа возбуждения и температуры наблюдаемые пики могут смещаться на величину около 0,2 эВ.

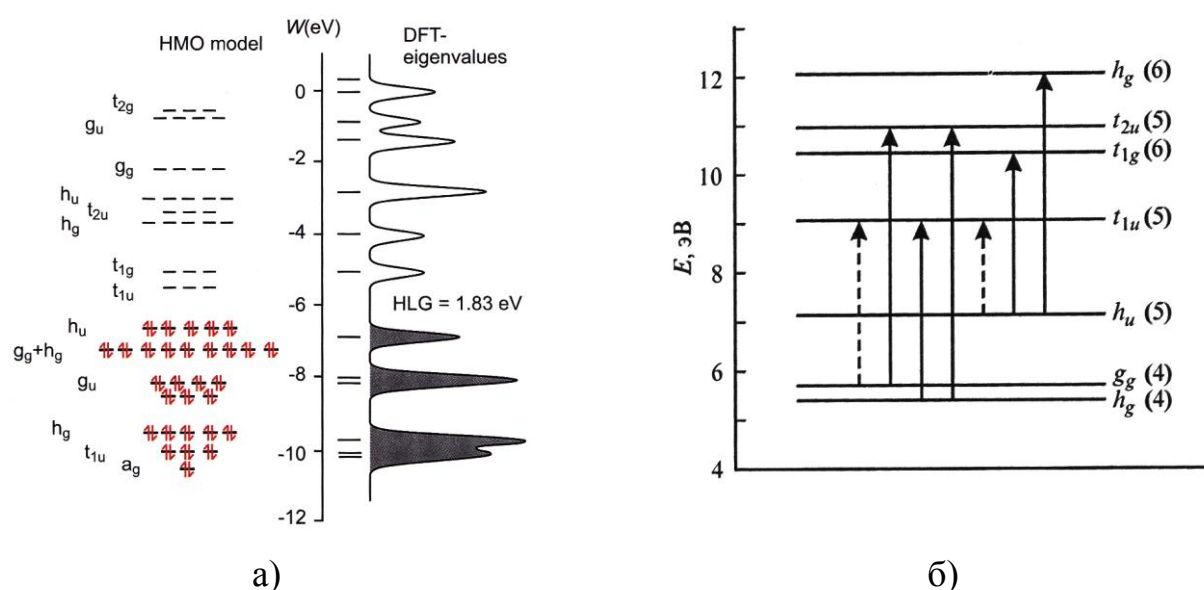


Рис. 1.5 Распределение по энергиям 60  $\pi$ -электронов изолированной молекулы (а) и диаграмма энергетических уровней изолированной молекулы  $C_{60}$  [37, 121]

Существует несколько взглядов на природу люминесценции  $C_{60}$  в конденсированном состоянии. Согласно [115], люминесценция возникает на дефектах (поверхность, границы зерен), приводящих к локальному искажению симметричной молекулы  $C_{60}$  и увеличению излучательного  $t_{1u} \rightarrow h_{1u}$  – перехода, запрещенного в дипольном приближении. Согласно другим работам (см. [109, 113] и ссылки там), люминесценция обусловлена локализацией нейтральных возбуждений (экситонов) на двумерном каркасе молекулы  $C_{60}$ . По мнению

авторов [111], возможность локализации обеспечивается наличием относительно слабых  $\pi$ -связей, входящих в состав двойных связей между атомами углерода.

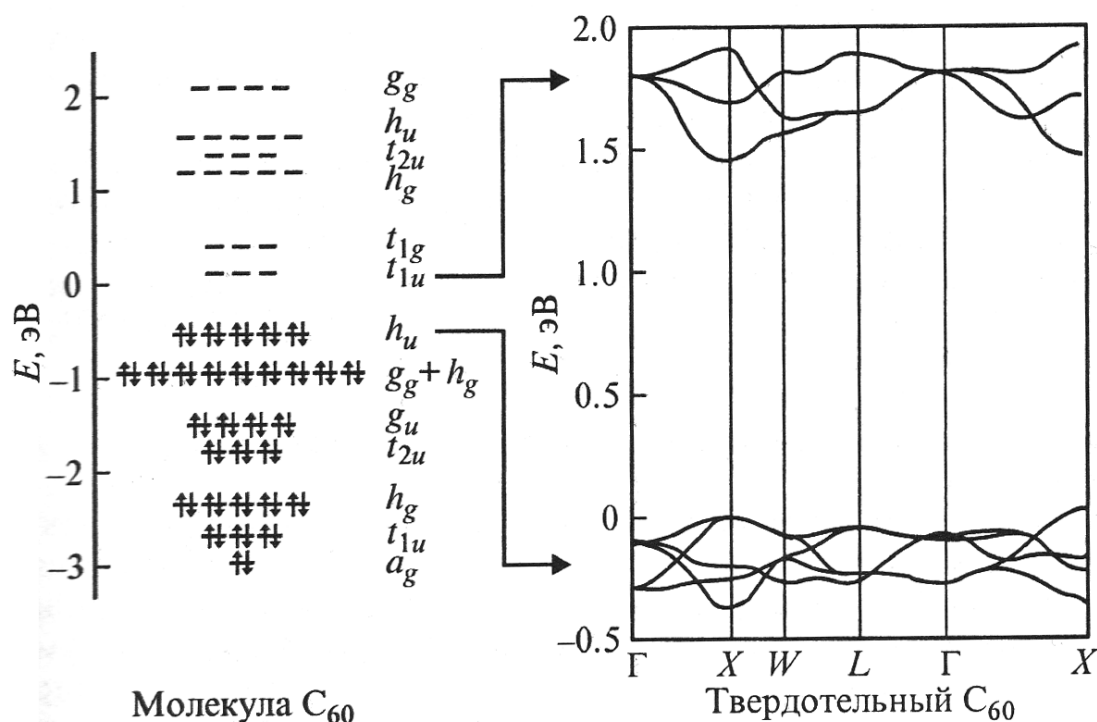


Рис. 1.6. Распределение по энергиям 60  $\pi$ -электронов изолированной молекулы (а) и зонная диаграмма энергетических уровней ГЦК фуллерита  $C_{60}$  [37]

### 1.7. Легирование фуллеритовых пленок

Идея управления свойствами фуллеритов путем введения в них металла не нова. Так, в начале 90-х годов легирование (допирование) фуллеренов щелочными металлами привело к открытию сверхпроводимости в металлофуллеритах. Более того, свыше 15 лет назад была высказана идея легирования фуллерена металлами для создания фуллереновых  $p-n$  переходов и барьеров Шоттки [116] для их использования в углеродных солнечных фотоэлементах. Реализовать идею легирования фуллеренов для получения фуллеренов  $n$ -типа по аналогии с кремнием, по-видимому, не удалось.

Следует отметить, что в последнее время большое внимание уделяется уникальным свойствам металлических наночастиц, у которых в видимом и ультрафиолетовом диапазонах электромагнитного излучения наблюдается поверхностное резонансное плазмонное поглощение вследствие коллективных колебаний свободных электронов [150]. Плазмонный резонанс на малых частицах находит применение для биосенсоров и различных лабораторий на чипе (*lab-on-a-chip sensors*).

Сочетание свойств фуллеренов и металлических наночастиц в одном объекте может открыть новые возможности для создания оптоэлектронных устройств, работающих в пико- и фемтосекундных временных диапазонах.

Несмотря на многочисленные исследования электронной структуры и оптических свойств фуллерита  $C_{60}$ , сведения об области энергий вокруг уровня Ферми остаются противоречивыми [146, 151–153]. Вычисления показывают, что  $C_{60}$  с ГЦК-решёткой – прямозонный полупроводник с минимумом энергетической щели в точке  $X$  зоны Бриллюэна. Значения ширины запрещённой зоны, полученные разными методами, колеблются в интервале 1,43...2,35 эВ [146, 151–153].

Кулоновское взаимодействие между молекулами составляет 1,6 эВ, что должно приводить к возникновению экситонов Френкеля в районе 1,5 – 2,0 эВ.

По сравнению с молекулой фуллерена в фуллеритах из-за понижения симметрии и наличия кристаллического поля наблюдаются сдвиг и расщепление вырожденных электронных уровней. Оптика фуллеренов в одинаковой степени зависит как от внутримолекулярных, так и от межмолекулярных электронных переходов.

Существует сильная корреляция между кристаллической структурой плёнок на основе  $C_{60}$  и их оптическими и электрическими свойствами, однако объяснения этому пока нет.

Анализ литературных данных затруднён в связи с тем, что во многих работах вместе с оптическим поглощением, фотопроводимостью, проводимостью



или иными физическими параметрами не анализируется структура плёнок, что приводит к большому разбросу экспериментальных данных.

Структура металл-фуллеритовых пленок зависит от многих факторов (соотношения концентраций металла и фуллерена, подложки, температуры, скорости осаждения и др.) и может меняться от аморфной до кристаллической с определенной ориентацией относительно подложки. Так, в работе [154] исследована микроструктура пленок Al-C<sub>60</sub>, полученных совместным осаждением металла и фуллерена на подложку NaCl, и установлено влияние соотношения компонентов и температуры подложки на состав и морфологию пленок. При соотношении Al:C<sub>60</sub> = 3:1 формируется поликристаллическая пленка твердого раствора Al в C<sub>60</sub>, размер кристалликов которой зависит от температуры подложки, увеличиваясь с ее ростом. При большом соотношении Al:C<sub>60</sub> = 12:1 в пленке наблюдаются мелкие кристаллиты и фуллерена, и алюминия. Авторы работы [155] показали, что на подложках GaAs с разной ориентацией наблюдается ориентированный рост чистых фуллеритовых пленок, а в системе Al-C<sub>60</sub> пленки имеют аморфную структуру. Характер спектров поглощения пленок Al-C<sub>60</sub> зависит от соотношения компонентов в пленке и температуры.

Интерес к пленкам Al-C<sub>60</sub> обусловлен возможностью их применения в качестве анодов в светодиодах, поскольку установлено значительное (практически в 15 раз) повышение эффективности светодиодов при замене алюминиевого анода на Al-C<sub>60</sub> [156].

Авторы работы [157] установили критический размер скопления атомов Ag, при котором становится возможным образование химического соединения в системе Ag-C<sub>60</sub>. Основываясь на экспериментальных данных работ [37, 156], в которых показано, что связи молекул C<sub>60</sub> с металлами устанавливаются через перенос заряда от металла к незаполненной молекулярной орбитали молекулы C<sub>60</sub>. Авторы работы [154] утверждают, что между адсорбированными атомами Ag и молекулами C<sub>60</sub> нет химической связи. Перенос заряда от Ag к C<sub>60</sub> становится эффективным для группы атомов Ag, размер которой больше критического, т.е. больше 4 нм.

Дифракционная картина пленок Ag–C<sub>60</sub> в исходном состоянии указывает на присутствие фуллеритов C<sub>60</sub> и Ag. Одновременно наблюдается присутствие большого количества дополнительных слабых пиков в интервале дифракции фуллеритов, что свидетельствует о метастабильном состоянии их структуры. Только при длительном отжиге кристаллическая структура фуллеритов приближается к ее равновесному состоянию. При этом кристаллическая фаза, которая соответствует Ag, почти исчезает. Можно полагать, что при таком отжиге происходит миграция атомов серебра в объем фуллеритовой фазы. Параметр решетки после отжига системы Ag–C<sub>60</sub> для ГЦК структуры возрастает до 1,434 нм, что превышает соответствующий параметр для фуллеритов (1,414 нм). Это указывает на интеркаляцию атомов Ag, которые размещаются в пустотах ГЦК решетки фуллеритов.

При внедрении примесных атомов в результате отжига авторами работы [157] установлена существенная трансформация спектров оптической проводимости  $\sigma(E)$ . Если в исходном состоянии она формируется металлической пленкой, то с отжигом появляются пики межзонных переходов. Положения этих максимумов и общий характер зависимости  $\sigma(E)$  заметно отличаются от аналогичной зависимости как для чистых фуллеритов C<sub>60</sub>, так и для наблюдавшихся в системы Cu–C<sub>60</sub>. Имеет место образование широкой примесной полосы вблизи 1,75 эВ. Величина оптической проводимости при отжиге уменьшается. Резкое отличие электронной структуры пленок Ag–C<sub>60</sub> от чисто фуллеритовых наблюдается при различиях в их кристаллической структуре. Это указывает на особенности структурно-фазовых превращений, имеющих место в данной системе и, соответственно, на возможные изменения в характере межмолекулярного взаимодействия.

Анализ спектра рамановского рассеяния позволил авторам работы [117–119] утверждать, что структура колебаний при легировании фуллеритов атомами серебра непостоянна, чего также не наблюдается в фуллеритах и системах с медью. Такие изменения авторы связывают с сильными искажениями кристаллической решетки фуллеритов при внедрении атомов Ag в октаэдрические

и тетраэдрические пустоты ГЦК решетки, а также с взаимодействиями между атомами серебра и фуллеренами.

Таким образом, имеющийся обширный экспериментальный материал по структуре и оптическим свойствам металл-фуллеритовых пленок свидетельствует о возможности формирования широкого спектра фаз (смеси компонентов, твердые растворы на основе фуллеренов и химические соединения) и структур (от аморфных до эпитаксиальных), которые существенно влияют на свойства. В то же время отсутствует информация об общих закономерностях формирования металл-фуллеритовых пленок, знание которых позволяло бы управлять их структурой и свойствами. Для выявления таких закономерностей необходимы дальнейшие исследования систем металл–C<sub>60</sub>.

### **1.8. Влияние структуры на оптические свойства фуллеритовых плёнок**

Ряд веществ можно получить как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Рентгенографические и электронографические исследования показывают, что во многих аморфных веществах расположение атомов, ближайших к данному, почти то же, что и в соответствующем кристалле. Об этом говорят как о сохранении ближнего порядка при переходе в аморфное состояние.

Опыт показывает, что значения ширины запрещенной зоны в том и другом состояниях довольно близки друг к другу. Отсюда следует, что основную роль в определении энергетического спектра этих материалов играет ближний порядок. Подробный анализ экспериментальных данных приводит к выводу о существовании двух типов неупорядоченных полупроводников: А и В.

В полупроводниках типа А, как и в чистых кристаллах, наблюдается порог коэффициента поглощения света. При этом пороговая энергия фотона  $\hbar\omega_m$  близка к ширине запрещенной зоны, определенной по температурной зависимости статической электропроводности  $\sigma$ . Последняя в широком интервале температур описывается обычным экспоненциальным законом с энергией активации, близкой к  $\hbar\omega_m/2$ .

У полупроводников типа В имеется хвост коэффициента поглощения света. Как и в сильно легированных кристаллических материалах, он удовлетворительно описывается выражением:

$$\gamma = C \exp\left(-\frac{E_g - \hbar\omega}{E_0}\right). \quad (1.4)$$

Здесь  $C$  – сравнительно медленно меняющаяся функция частоты,  $E_0$  – величина размерности энергии.

Статическая электропроводность таких полупроводников при достаточно высоких температурах зависит от температуры по такому же экспоненциальному закону, что и в полупроводниках типа А.

Поглощение света с частотой меньше пороговой естественно связать с наличием хвостов плотности состояний в запрещенных зонах материалов типа В. Полная концентрация уровней на хвостах, меняясь от вещества к веществу и от образца к образцу, часто оказывается довольно большой – до  $10^{19} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . При этом в ряде материалов ни сам факт наличия рассматриваемых уровней, ни их концентрация не зависят существенным образом от состава и концентрации специально введенной примеси. Зато имеется сильная зависимость от условий приготовления образца: образцы одного и того же материала, будучи по-разному приготовлены, могут принадлежать как к типу А, так и к типу В. Первое обычно имеет место для пленок, подвергнутых достаточно длительному отжигу, второе – при отжиге меньшей длительности. Отсюда следует, что особенности полупроводников типа В могут быть связаны с наличием всякого рода случайных структурных дефектов в образце. Число их может быть столь большим, что влияние специально вводимой примеси не сказывается.

Случайное поле, создаваемое структурными дефектами, приводит, в принципе, к тем же следствиям, что и поле примесных ионов в сильно легированных полупроводниках. В частности, в достаточно глубоких потенциальных ямах могут возникать дискретные уровни, отвечающие локализованным состояниям электронов. Эти уровни называют флуктуационными [115].

Несмотря на многочисленные исследования электронной структуры  $C_{60}$ , сведения об области энергий вокруг уровня Ферми остаются противоречивыми. Вычисления показывают, что  $C_{60}$  в ГЦК-решётке – прямозонный полупроводник [116]. Значения ширины запрещённой зоны, полученные разными методами, колеблются в интервале 1,43...2,35 эВ.

Кулоновское взаимодействие между молекулами составляет 1,6 эВ, что должно приводить к возникновению экситонов Френкеля в районе 1,5 – 2,0 эВ.

По сравнению с молекулой фуллера в фуллеритах из-за понижения симметрии и наличия кристаллического поля наблюдаются сдвиг и расщепление вырожденных электронных уровней. Оптика фуллеренов в одинаковой степени зависит как от внутримолекулярных, так и от межмолекулярных электронных переходов.

В многочисленных работах, начиная с 1991 года, в спектрах оптического поглощения наблюдали плавно спадающие зависимости  $\alpha(E)$  в области энергий ниже фундаментальных переходов, которые называют «хвостом» Урбаха, а также подзонным поглощением на дефектах. Относительно причины появления хвостов поглощения нет единого мнения. В работе [117] отмечается, что присутствие «хвоста» Урбаха обычно связывают со структурным несовершенством образца, с наличием большого количества дефектов, которые вызывают появление хвостов плотности состояний в запрещённой зоне. В таком случае урбаховский хвост поглощения в кристаллах должен быть меньше, чем в плёнках. Однако экспериментальные результаты противоречивы: наблюдаются и обратные эффекты.

В работе [117] обнаружено, что длительная экспозиция плёнок на воздухе не отражается на наклоне «хвоста» Урбаха. На основании этого экспериментального факта авторы сделали вывод, что «хвост» Урбаха является свойством, присущим самому материалу  $C_{60}$  и не связанным с влиянием примесей (кислорода).

Авторы [117–119] считают, что рассмотрение тонкого строения края оптического поглощения возможно только с учётом экситонных эффектов.

Необходимо учитывать, как электронно-дырочные возбуждения без переворота спина (синглетные экситоны), так и триплетные, для которых энергии, лишённые обменного взаимодействия, лежат немного ниже.

Существует сильная корреляция между кристаллической структурой плёнок  $C_{60}$  и их оптическими и электрическими свойствами, однако объяснения этому пока нет.

Анализ литературных данных затруднён в связи с тем, что во многих работах вместе с оптическим поглощением, фотопроводимостью, проводимостью или иными физическими параметрами не анализировалась структура плёнок, что приводит к большому разбросу экспериментальных данных.

### **1.10. Постановка задачи**

Как следует из данных, приведенных в литературном обзоре, во многих работах вместе с оптическим поглощением, фотопроводимостью, проводимостью или иными физическими параметрами не анализировалась структура плёнок, что приводит к большому разбросу экспериментальных данных, поэтому необходимо проведение исследований как оптических свойств, так и атомной структуры фуллеритовых плёнок для установления взаимосвязи оптических свойств фуллеритовых плёнок с их структурным состоянием и выявления природы поглощения в длинноволновой области спектра видимого излучения.

Для решения научной задачи, которая заключается в установлении физических закономерностей структурообразования фуллеритовых пленок при вариации их состава и условий получения, а также в определении роли дефектов кристаллической структуры в формировании оптических свойств этих пленок, были поставлены **следующие задания:**

1. Уточнить механизм формирования фуллеритовых пленок на основании изучения влияния скорости осаждения, температуры и типа подложки на структуру фуллеритовых пленок, на формирование двойников роста и дефектов упаковки в пленках.

2. Установить взаимосвязь оптических свойств фуллеритовых пленок с их структурным состоянием и определить природу поглощения ими видимого излучения в длинноволновой области спектра. Установить связь между дефектами структуры и оптическими свойствами тонкопленочных покрытий, используя методы электронной просвечивающей микроскопии и оптической спектроскопии.

3. Исследовать структуру и оптические свойства композитных металл-фуллеритовых пленок ( $\text{AgC}_{60}$ ,  $\text{AlC}_{60}$ ,  $\text{AuC}_{60}$ ,  $\text{CuC}_{60}$ ) с целью получения наночастиц металла в фуллеритовой матрице.

4. Исследовать влияние ионного облучения на кристаллическую структуру и оптические свойства фуллеритовых и металлофуллеритовых пленок при их облучении ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{H}^+$  средних энергий ( $3 \div 25$  кэВ). Выявить основные закономерности и проанализировать механизмы формирования деформационных двойников в фуллеритовых пленках  $\text{C}_{60}$  при облучении ионами аргона невысоких энергий ( $3 - 4$  кэВ).

5. Экспериментально исследовать природу и кинетику радикало-рекомбинационной люминесценции фуллерита при возбуждении атомарным водородом и установить её механизм.

## РАЗДЕЛ 2

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данном разделе описана методика получения фуллерен содержащей сажи, а также методика получения фуллеритовых и метал-фуллеритовых тонкопленочных покрытий терморезистивным методом в вакууме. Описаны методы: рентгенодифрактометрический, электронографический и электронно-оптический, которые использовались для анализа кристаллической структуры и морфологии пленок.

Детально описаны методы исследований оптических свойств фуллеритовых пленок. К данным методикам относятся метод ионолюминесценции при возбуждении пленок ионами средних и низких энергий, метод ионно-фотоной спектроскопии и метод радикало-рекомбинационной люминесценции, которые проводятся в вакууме. Для расчетов спектров оптического поглощения проводили съемку относительного оптического пропускания подложек\пленок на воздухе, используя спектрофотометры.

Приведена методика измерения ВАХ полученных гетероструктур в темновом режиме и при освещении симулятором солнца АМ 1,5.

#### **2.1. Установка для получения фуллеренсодержащей сажи**

Получение фуллереновой сажи (вакуумно-дуговым методом) проводилось на установке, спроектированной и изготовленной на кафедре физики твердого тела и физического материаловедения, по аналогии с установкой, предложенной в работе [34]. Схема установки приведена на рис. 2.1. В откачиваемом цилиндре из нержавеющей стали располагаются два графитовых электрода, длиной 50 мм и диаметром 6 мм, закрепленных держателем. Электроды подключены к блоку питания. Разряд осуществляется в атмосфере буферного газа, в качестве которого в данном случае используется гелий при давлении 50 – 70 Торр, напряжении – 20 – 50 В и токе разряда – 100 – 120 А. В данной конструкции используется



водяное охлаждение. Полученная в результате дугового разряда углеродная сажа счищается со внутренней стороны медного цилиндра-вкладыша. За один час работы образуется около 2,5 г наработанного углеродного материала.

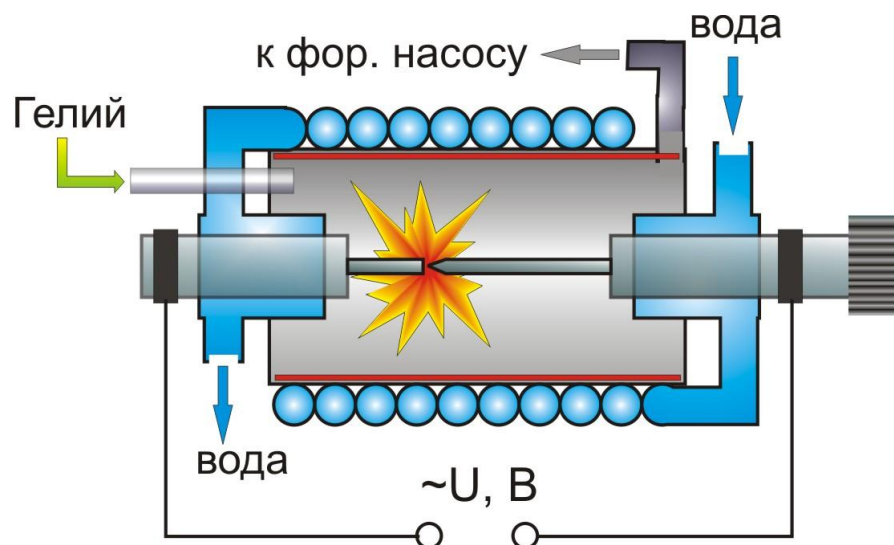


Рис. 2.1. Схема установки по получению фуллереновой сажи вакуумно-дуговым методом (по аналогии с [34])

## 2.2. Получение фуллеритовых и металл-фуллеритовых тонких плёнок

В работе использовался фуллерен, который был предоставлен Д. М. Щуром (ИПМ НАНУ) (смесь  $C_{60}$  – 84% и  $C_{70}$  – 14%, высшие фуллерены – 2%), а также фуллерен  $C_{60}$  (99,9% Sigma-Aldrich),  $C_{70}$  (99%, Sigma-Aldrich) и фуллеренсодержащая сажа, произведенная на кафедре ФТТ и ФМ ДонНУ.

Пленки  $C_{60}$  получали путем термического испарения фуллереновой сажи в установке ВУП-5М при давлении  $\sim 2 \div 5 \cdot 10^{-5}$  Торр. При этом использовались два вида испарителя, приведенные на рис. 2.2. Для испарителя 2 (рис. 2.2) примерно 20 мг сажи закладывали в ячейку, изготовленную из нержавеющей стали и имеющую сопло диаметром 2 мм. Ячейку с сажой предварительно прогревали при температуре 200 °С в течение часа в рабочей вакуумной камере ВУП-5М с целью обезгаживания и очистки сажи от лёгких компонент. Подложку располагали на

расстоянии 10 мм от сопла источника молекулярного потока, который был направлен нормально к поверхности подложки.

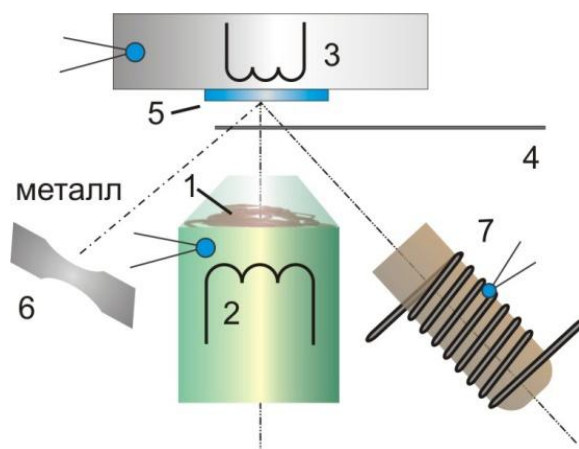


Рис. 2.2. Схема установки для получения фуллеритовых пленок (1 – фуллереновая сажа, 2 – испаритель сажи с нагревателем и термопарой, 3 – подложкодержатель с нагревателем и термопарой, 4 – заслонка, 5 – подложка, 6 – испаритель металлов, 7 – испаритель органических веществ)

Было также сконструировано поворотное устройство и испаритель для органических веществ 7. Поворотное устройство позволяет перемещать образцы к различным испарителям в одном вакуумном цикле, что обеспечивает возможность создания многослойной структуры без оксидных слоёв и работать одновременно с шестью образцами, что существенно сокращает время получения образцов.

Следует отметить, что испаритель 7 (рис. 2.2) является более эффективным и менее инерционным, чем испаритель 2. Этот испаритель был изготовлен из кварцевой трубки в виде пробирки, которая вставлялась в вольфрамовый нагреватель. Кварцевая пробирка с нагревателем помещалась в защитный экранирующий от излучения кожух, изготовленный из стали с медными вставками. Расстояние от испарителя 7 до подложки составляло от 4 до 8 см.

При получении фуллеритовых плёнок температура испарителя составляла 460 °С. С помощью сопла фуллереновый поток направлялся на подложку, нагретую до температуры 160 – 200 °С. Выбор температуры подложки (160 °С)

обусловлен стремлением обеспечить необходимую подвижность молекул  $C_{60}$  на поверхности подложки и в то же время предотвратить ресублимацию фуллеренов. В качестве подложек использовали:

- а) свежие сколы кристалла NaCl по поверхности (001), полученные в воздухе;
- б) сколы кристалла NaCl по поверхности (001), обработанные водной полировкой;
- в) титановые подложки (титан марки ВТ1–00 с текстурой прокатки (0001)[ $10\bar{1}0$ ]), пластины размерами  $18 \times 15 \times 1$  мм, которые подвергали шлифовке и полировке, которые чередовались с травлением для снятия наклепанного слоя;
- г) пластины  $SiO_2$  и Si;
- д) предметное, покровное стекло и фотопластинки;
- е) монокристаллы сапфира  $Al_2O_3$  с плоскостями (110)<sub>A</sub>, (300)<sub>B</sub>, (006)<sub>C</sub>;
- ж) монокристаллы с ориентацией (100), (110), (111) и поликристаллы меди;
- з) прозрачная проводящая поликристаллическая плёнка ITO.

Титановые подложки подвергались обезжириванию и промывке в дистиллированной воде и спирте. Их делили на две партии, одну из которых подвергали химическому травлению в 5%-ном водном растворе плавиковой кислоты, для очистки поверхности от оксидов и активизирования, а другую – оставляли для вылеживания в течение одной недели с целью образования естественного окисла. Наличие окисла на поверхности подложки ослабляет взаимодействие в системе  $C_{60}$ –Ti. Скорость осаждения плёнок при использовании испарителя 2 (рис. 2.2) составляла  $\sim 0,5$  нм/мин, а время осаждения – 15 – 60 мин. После осаждения пленок часть композитов  $C_{60}/NaCl$  подвергали отжигу при температуре  $160^\circ C$  в течение 15 – 60 минут. Толщина осаждённого слоя измерялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Металлические плёнки получали вакуумным методом двумя способами. Первый способ – терморезистивное (термическое) осаждение, при испарении из танталовых лодочек или испарителя, изготовленного из вольфрамовой проволоки в зависимости от испаряемого материала. Для достижения меньшей скорости

осаждения плёнок применяли искровой испаритель. Искровой испаритель состоял из двух пластинок металла, которые при помощи двигателя замыкались и размыкались. При замыкании образовывался искровой разряд, который поддерживался подсоединенным блоком питания через RC цепь.

### 2.3. Методы исследования структуры фуллеритовых пленок

**2.3.1. Метод рентгенофазового анализа.** Рентгеновский фазовый анализ проводили при помощи дифрактометров ДРОН – 4, ДРОН – 2 и RINT Ultima III/PCf. Съёмку дифрактограмм проводили по схемам Брэгга-Брентано, по схеме  $(\theta - 2\theta)$  и  $2\theta$  (метод скользящего угла для увеличения объема исследуемого материала в пленке). Дифрактограммы были получены в излучении  $\text{Co-K}_\alpha$  и  $\text{Cu-K}_\alpha$ .  $\beta$ -излучение при этом было отфильтровано с помощью фольги из железа и никеля соответственно. На полученных дифрактограммах углы отражений определялись по положению максимальных ординат дифракционных пиков. Для расчета межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$  по углам дифракции  $\theta$  пользовались условием дифракции Вульфа-Брэгга:

$$2 \cdot d_{HKL} = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \theta}, \quad (2.1)$$

по которому  $d_{HKL}$  определяли с точностью  $\pm 0,001$  нм. Для идентификации фаз полученные значения  $d_{HKL}$  сравнивались с известными литературными данными [124, 125].

При индицировании веществ пользовались методикой, описанной в [126].

Ошибку определения параметра  $a$  вычисляли для различных линий согласно следующему выражению:

$$\Delta a = a \cdot \text{ctg} \theta \cdot \Delta \theta, \quad (2.2)$$

где  $\Delta \theta = \frac{1}{200} \cdot \frac{\varepsilon h}{dI/d\theta}$ ,  $\varepsilon = 1/\sqrt{mR_c}$ , где  $m$  – скорость счета (имп/сек),  $R_c$  –

постоянная интегрирующего прибора,  $I$  – интенсивность дифракционного

максимума,  $h$  – высота от максимума (%),  $\varepsilon$  – относительная ошибка измерений интенсивности.

**2.3.2. Метод электронномикроскопического и электронографического анализа.** Изучение морфологии, структуры и дефектности пленок проводили в электронном микроскопе УЭМВ–100ЛМ при ускоряющем напряжении 75 кВ и JEM–200 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для электронно-оптических исследований фуллеритовые пленки, напылённые на NaCl, отделяли от подложки растворением последней в дистиллированной воде и помещали на поддерживающие медные сетки. Для пленки, осаждённой на титановую подложку, отделение проводили электрохимическим путем. Для этого надрезали необходимый участок пленки размером  $3 \times 3$  мм, а остальную часть образца покрывали парафином. Затем растворяли подплёночный участок подложки в 0,4 % растворе плавиковой кислоты, промывали пленку в дистиллированной воде и помещали ее на поддерживающую медную сетку.

Для проведения электронно-оптического анализа полученные образцы пленки помещали в электронный микроскоп и исследовали в режимах дифракции, микродифракции и в режиме изображения при разных увеличениях.

При больших увеличениях на участке образца, который одновременно наблюдался и фотографировался на фотопластинку в просвечивающем электронном микроскопе, наблюдались две типичные ситуации [127, 128]. Первая – при сравнительно небольшом увеличении на картине имелось множество кристаллов. Так как эти кристаллы были разориентированными, то в режиме дифракции были получены типичные кольцевые электронограммы. Вторая ситуация возникает при введении в электронном микроскопе селекторной диафрагмы, которая ограничивает диаметр электронного пучка, позволяя тем самым получать дифракционные картины от одного или нескольких кристаллов в исследуемой пленке. В результате возникают точечные микроэлектронограммы.

Фазовый анализ проводился согласно методике, описанной в [126].

Межплоскостные расстояния были вычислены из приближенного соотношения

$$d_i = \lambda L / r_i, \quad (2.3)$$

практически точного при малых углах отражения.

Таким образом, был рассчитан последовательный ряд достаточно точных экспериментальных значений  $d_i$ , который затем сравнивался с данными других авторов для фуллеритов [55, 57, 76, 80, 125]. После этого проводилась идентификация фазы, от которой была получена электронограмма.

Для определения ориентировки кристаллов полученной пленки был проведен анализ точечных микроэлектронограмм.

Для определения дифракционной постоянной  $C$  электронного микроскопа предварительно была получена тонкая пленка алюминия, известные межплоскостные расстояния которой дали возможность достаточно точно определить величину  $C$  из соотношения:

$$d_i = C / r_i. \quad (2.4)$$

При этом погрешность  $\Delta C$  определяли по формуле:

$$\Delta C = \Delta d \cdot r + d \cdot \Delta r. \quad (2.5)$$

Величина  $\Delta d$  принималась равной нулю, т.к. значения межплоскостных расстояний в алюминии известны с достаточно высокой точностью. Следовательно,  $\Delta C = d \cdot \Delta r$  где,  $\Delta r = \pm 0,2$  мм.

При расчете погрешности величины  $d_i$  использовалась формула  $\Delta d_i = (\Delta C \cdot r + C \cdot \Delta r) / r_i^2$ . Величина  $\Delta d$  составила  $0,025 \text{ \AA}$ .

При изучении морфологической структуры пленки  $C_{60}$  возникали задачи, решение которых обязательно в подобного рода экспериментах. Первоочередной из них является установление количественных соотношений аморфной и кристаллической фазы в пленке, т.к. этот фактор очень сильно влияет на механические, электрические, оптические и другие свойства получаемого покрытия. Другой важной задачей этих исследований является определение размеров зерен (средний размер, наиболее вероятный размер, минимальный и максимальный размеры). Так как именно эти величины, как правило, характеризуют качество тонкой пленки.

Определение количественного соотношения аморфной и кристаллической фазы проводилось по полученным фотоснимкам образцов с помощью метода секущих [129]. На фотоснимок накладывалась сетка с взаимно перпендикулярными линиями. Общая длина линий составляла  $L = 160$  см. После этого подсчитывалась длина линий  $m$ , приходящихся на аморфную фазу (светлые участки изображения). По формуле  $W_a = \frac{m}{L} \cdot 100\%$  рассчитывалось процентное содержание аморфной составляющей в фуллеритовой пленке. Соответственно, содержание кристаллической фазы находилось по формуле

$$W_K = 100\% - W_a. \quad (2.6)$$

Для определения среднего размера  $D_{cp}$  кристаллических зерен в пленке  $C_{60}$  на сетке, применяемой в предыдущих расчетах, подсчитывалось количество пересечений границ  $n$  зерен с линиями этой сетки. После чего  $D_{cp}$  находилось по формуле:

$$D_{cp} = \frac{W_K \cdot L}{n \cdot 100\%}. \quad (2.7)$$

Наиболее вероятный  $D_v$ , минимальный  $D_{min}$  и максимальный  $D_{max}$  размеры кристаллов определялись из построенной гистограммы в координатах: размер зерен  $D$  и их количество  $k$ .

При изучении дефектности кристаллической пленки важно знать, какой вид будет иметь изображение дислокации при различных ориентировках ее в кристалле. Таких положений может быть три. Первое – дислокации располагаются параллельно поверхности кристалла, второе – когда дислокация наклонена, и третье, когда дислокация перпендикулярна поверхности кристалла.

В первом случае, на электронномикроскопических снимках кристаллических пленок, полученных в светлопольном режиме, дислокации выглядят как темные линии. В некоторых местах, отвечающих пересечению дислокации экстинкционным изгибным контуром, изображения дислокации раздваиваются.

Дислокации, наклоненные к поверхности образца, дают сложные изображения, контраст на которых сильно зависит от дифракционных условий и параметров кристалла. Светлопольное изображение наклонной дислокации представляет собой, как правило, непрерывную извилистую линию. При увеличении параметра отклонения от отражающего положения  $\omega$  изображение дислокации становится прерывистым и уже при  $\omega = \pm 0,5$  представляет собой систему отдельных максимумов, расположенных по одну сторону от истинного положения дислокации. Осцилляции контраста на изображении наклонной дислокации имеют период по глубине, равный экстинкционной длине  $\xi_g$ . Это позволяет оценить по числу осцилляций на дислокации толщину кристалла в долях  $\xi_g$ .

Контраст на электронномикроскопических снимках дислокации, перпендикулярных поверхности возникает из-за поверхностной релаксации деформаций создаваемых дислокацией. Схема смещений, порождаемая поверхностной релаксацией у выхода винтовой дислокации на поверхность кристалла, представлена в [127], где иллюстрируются: 1) деформация решетки у дислокации при отсутствии поверхностной релаксации (а), 2) ее же деформация после поверхностной релаксации (б) и 3) модель поверхностного слоя – кольца вокруг дислокации, на котором показан наклон вертикальных плоскостей в глубине кристалла (в). Контраст для дислокации расположенной перпендикулярно поверхности состоит из темной и светлой областей в виде лепестков, разделенных линией отсутствия контраста. С увеличением  $\omega$  симметрия изображения нарушается.

Если бы эффект поверхностной релаксации отсутствовал, то изображение винтовой дислокации, линия которой перпендикулярна поверхности пленки и параллельна падающему пучку, должно было бы исчезнуть.

Так как в данной работе электронно-микроскопические снимки структуры пленки имели сложные дислокационные скопления, то плотность дислокаций определялась методом секущих. Для этого на снимок накладывали прозрачную сетку прямых линий и подсчитывали число пересечений  $N$  дислокационных



линий с линиями сетки. Плотность дислокации была определена по формуле  $\rho = \frac{2 \cdot N \cdot M}{t \cdot L_s}$ , где  $M$  – увеличение,  $t$  – толщина образца,  $L_s$  – суммарная длина всех линий накладываемой сетки.

## 2.4. Метод исследования оптических свойств

**2.4.1. Ионно-фотонная эмиссия, ионолюминесценция и радикало-рекомбинационная люминесценция.** Ионно-фотонная эмиссия – следствие излучательного снятия возбуждения расплывённых частиц. Выход фотонов  $Y_{ij}$  (или коэффициент ИФЭ) – важнейшая количественная характеристика явления. В экспериментах измеряется коэффициент  $Y_{ij}$ , соответствующий сбору излучения из части ореола, которую «обозревает» оптическая система (рис. 2.3), используя фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84-3. Выход фотонов  $Y_{ij}$  зависит от следующих факторов:

- а) разное время жизни  $t_i$  атомов в различных состояниях возбуждения;
- б) распределение по скоростям;
- в) пространственное распределение свечения ореола на разных длинах волн  $\lambda_{ij}$ .

Для чистых поверхностей  $Y_{ij}$  невелики как для атомных, так и для ионных линий, и в зависимости от типа металла составляют  $10^{-3}$ – $10^{-7}$  фотон/ион. В возбуждённом состоянии отлетает лишь небольшая доля расплывённых частиц.

Эффект изменения интенсивности ИФЭ при покрытии поверхности металла химически активными газами, получивший название «химического эффекта» (ХЭ), наблюдался во многих работах. С напуском кислорода или при переходе от чистой поверхности металла к окислу, наблюдали возрастание как выхода возбужденных атомов металла, так и вторичных однозарядных ионов в основном состоянии. Поскольку коэффициент распыления окисленной поверхности не превышает, а то и ниже, чем чистого металла, то указанное усиление происходит не за счёт изменения распыления, а за счёт изменения эффективности процессов

образования вторичных частиц в различных зарядовых и энергетических состояниях.

Ионы химически активных газов, особенно кислорода, сильно влияют на спектр излучения распылённых частиц. Качественные изменения, наблюдаемые при переходе от бомбардировки металла ионами  $\text{Ag}^+$  или  $\text{K}^+$  к  $\text{O}_2^+$ , соответствуют таковым при переходе от бомбардировки ионами ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) чистой поверхности, покрытой кислородом. Этот вывод справедлив не только для кислорода, но и для других химически активных газов, например F, Cl. Сами же частицы этих газов почти не дают линий в спектрах, тогда как бомбардировка ионами инертных газов, водорода и щелочных металлов сопровождается интенсивным излучением частиц первичного пучка.

В работе [130],  $I$  – интенсивность  $j$ -той линии  $i$ -того элемента, определяется тремя процессами, протекание которых существенно влияет на  $I_{ij}$ . Это а) процесс распыления, который сам по себе обеспечивает наличие потока распылённых атомов; б) процессы, формирующие зарядовое состояние отлетающего атома и возбуждённое состояние уровня, с которого осуществляется наблюдаемый переход; в) процесс снятия возбуждения с излучением наблюдаемого фотона.

$$I_{ij}(t) = Y_i(t) \cdot j_0 \cdot \varepsilon_{ij}(t) \cdot Q(\lambda_j) \quad (2.8)$$

где  $Y_i(t)$  – коэффициент распыления  $i$ -того элемента;  $j_0$  – поток распыляющих частиц;  $\varepsilon_{ij}(t)$  – величина определяющая долю излучающих на длине волны  $\lambda_j$  частиц  $i$ -того вида и определяющая их зарядовое состояние;  $Q(\lambda_j)$  – эффективность регистрирующего устройства. Величины  $Y_i(t)$  и  $\varepsilon_{ij}(t)$  зависят от сорта частиц, условий облучения, а также от изменения поверхностной концентрации элементов мишени от времени.

В качестве источника ионов использовался дуоплазматрон, при помощи которого получали пучок ионов  $\text{Ag}^+$  с энергией  $E = 25$  кэВ и плотностью пучка  $j = 50$  мкА/см<sup>2</sup>. Источник присоединён к промежуточной камере. Откачка этой камеры производится диффузионным насосом. Давление в камере при работающем источнике  $P = 3 \cdot 10^{-5}$  Торр. Большая и малая камеры разделены диафрагмами дифференциальной откачки, которые поддерживают разность

давлений в камерах. Пучок попадает в большую камеру и падает на мишень. В большой камере откачка безмасляная, обеспечивается двумя насосами НМДО-025-1, давление остаточных газов  $P=6 \cdot 10^{-7}$  Торр при включенном источнике ионов. В этой камере расположены: входная диафрагма, цилиндр Фарадея, держатель образцов, печь, термопара. Цилиндр Фарадея снабжен электродами для подавления влияния вторичной электронной и ионной эмиссии с собственных элементов и входной диафрагмы. Спектрофотометр собран на базе монохроматора ЗМР-3 (МДР-12) с ФЭУ-84-3 (ФЭУ-106), работающим в режиме счёта фотоэлектронных импульсов в диапазоне длин волн от 300 (200) до 800 нм.

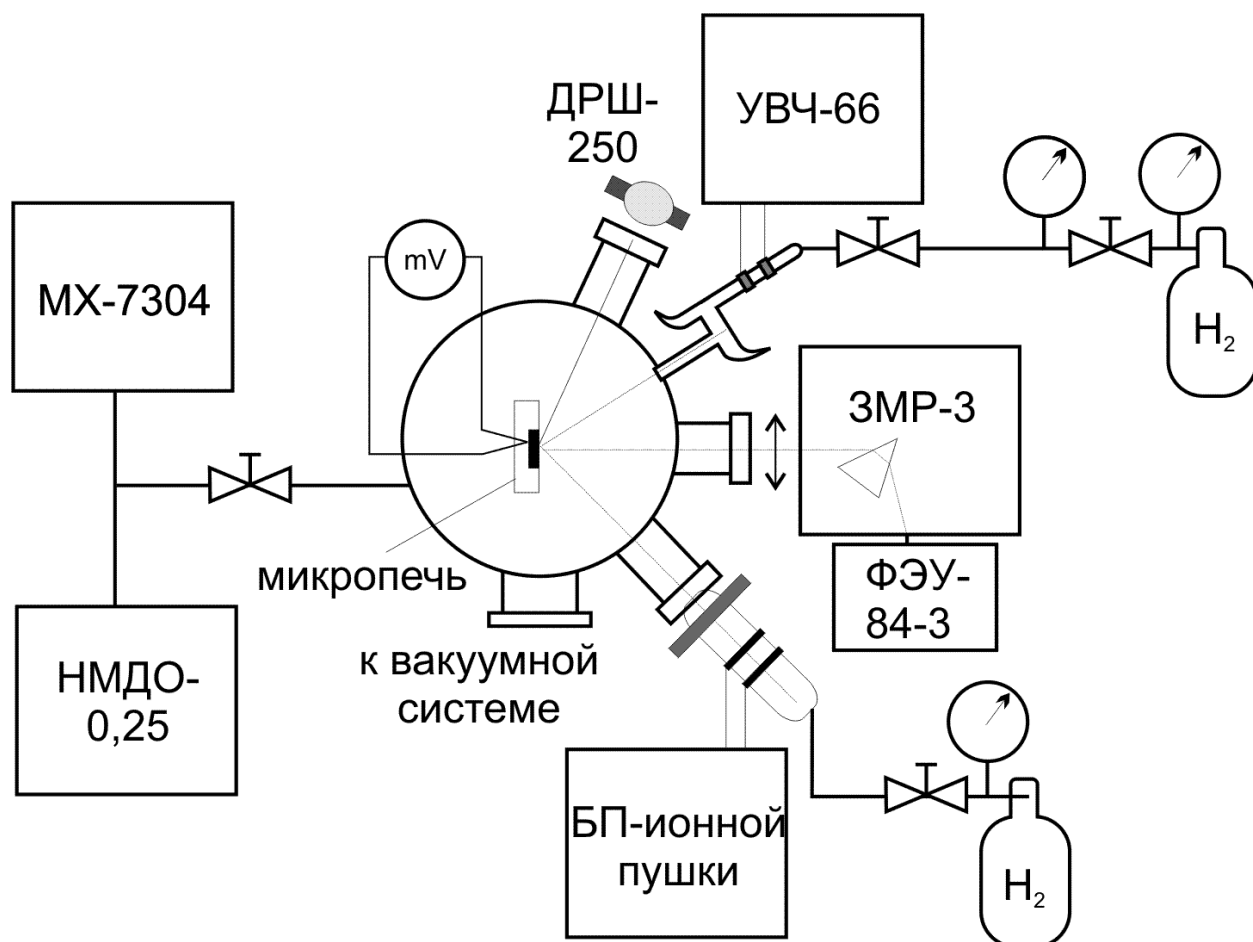


Рис. 2.3. Схема установки для изучения ИФЭ, ИЛ и РРЛ

Калибровка по длинам волн и идентификация спектральных линий проводилась по спектрам ИФЭ чистых элементов. Угол падения пучка в

зависимости от задачи составлял с нормалью к поверхности образца от  $\alpha=0^\circ$  до  $60^\circ$ .

Поверхностная и приповерхностная люминесценция фуллеритовых пленок возбуждалась в интервале температур (120 – 450) К либо атомами водорода тепловых энергий при их рекомбинации на поверхности (РРЛ), либо ионами  $H_2^+$  с энергией до 2,5 кэВ получаемыми с помощью газоразрядной ионной пушки (низковольтная ИЛ). Атомы водорода тепловых энергий получали с помощью высокочастотного газового разряда в трубке Вуда. Атомы диффундировали к образцу на расстояние около 20 см и рекомбинировали на его поверхности.

Облучение образцов проводили, используя лампу ДРШ-250 через кварцевое окно. Анализ остаточных газов проводился с использованием масс-спектрометра МХ-7304.

Изучались спектры и кинетические характеристики люминесценции. Спектры корректировались на спектральную функцию установки (ФЭУ-84-3).

**2.4.2. Спектры пропускания, отражения и поглощения.** Оптические спектры пропускания и отражения снимались при помощи приборов: спектрофотометр СФ-4 с приставкой зеркального отражения ПЗО-1, спектрофотометров SHIMADZU UV-2501, HITACHI 2400. Схема установки СФ-4 с ПЗО-1 приведена на рис. 2.4. Сначала снимались спектры пропускания и отражения эталонных образцов, а затем полученных плёнок. Интенсивности плёнок нормировались на интенсивности эталонов. Коэффициент поглощения для плёнок рассчитывался, исходя из уравнения Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 \cdot (1 - R) \cdot e^{-\alpha d} \quad (2.9)$$

где  $I$  – интенсивность прошедшего света через плёнку,  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина плёнки,  $R = \frac{I_R}{I_0}$  – коэффициент отражения,  $I_R$  – интенсивность отраженного света.

Методика измерения спектров поглощения описана в [131]. Коэффициент поглощения будет равен:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{(1-R)^2}{T} \quad (2.10)$$

Величина  $D = -\lg T$  – называется оптической плотностью образца.

В простейшем случае можно просто пренебречь изменением коэффициента отражения в узкой спектральной области вблизи края полосы поглощения.

Для определения типа оптических переходов и величины ширины запрещённой зоны  $\Delta E_g$  необходимо построить зависимости  $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$  (для непрямозонных переходов) и  $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$  (для прямозонного перехода). Спрямление одной из этих зависимостей укажет на тип оптического перехода, а экстраполяция прямой к  $\alpha = 0$  даст величину  $\Delta E_g$ .

Для выявления возможных электронных переходов экспериментальные спектры оптического поглощения раскладывали на гауссовы составляющие с помощью математических пакетов Origin и Peak Fit. Фуллерит  $C_{60}$  с гранецентрированной кубической решеткой является прямозонным полупроводником. Поэтому ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией линейного участка зависимости  $\alpha^2 = f(E)$  к  $\alpha = 0$ .

## **2.5. Методы определения вольт-амперных характеристик тонкоплёночных солнечных элементов**

Схема установки для измерения ВАХ приведена на рис. 2.5. ВАХ солнечных фотоэлементов измерялись в диапазоне напряжений смещения от  $-2$  В до  $2$  В в темноте и при освещении. Для освещения использовалось излучение галогенной лампы, скорректированное стеклянным фильтром СЗС-5. Интенсивность света на образце составляла  $100 \text{ мВт/см}^2$ . Для измерения подвижности носителей заряда измерялись темновые ВАХ образцов в диапазоне напряжений смещения от  $-0,5$  до  $8-10$  В. ВАХ записывались с шагом  $0,04$  В и скоростью  $0,7$  В/с. Такая скорость была выбрана для того, чтобы в процессе измерения ВАХ можно было пренебречь емкостью образца.

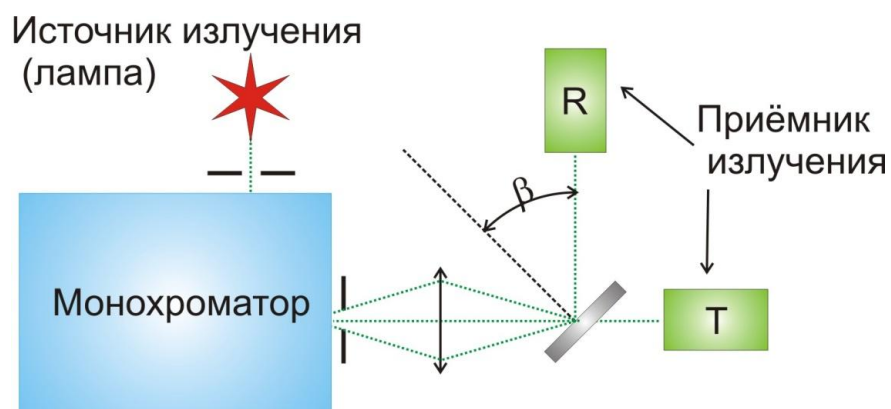


Рис. 2.4. Схема установки для измерения спектров пропускания и отражения

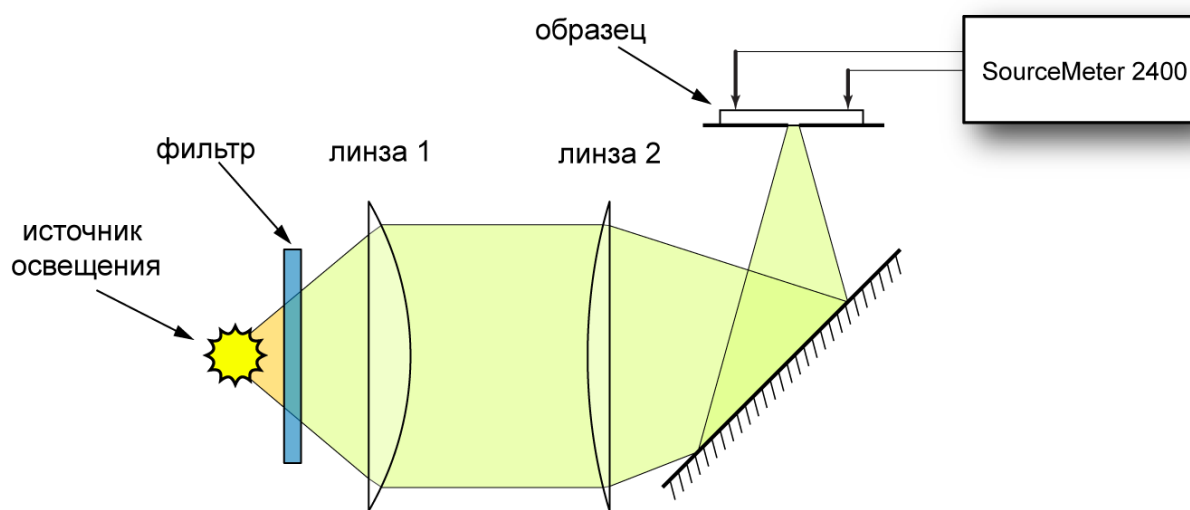


Рис. 2.5. Установка для измерения ВАХ солнечных фотоэлементов

### РАЗДЕЛ 3

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ И ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТОВОГО ПОКРЫТИЯ

Согласно данным, приведенным в подразделе 1.3, механизм роста плёнок в значительной степени предопределяет типы дефектов в фуллеритовых плёнках, их природу и механизм образования. Для уточнения механизма формирования фуллеритовых плёнок были выбраны: диэлектрические подложки – монокристаллы NaCl, монокристаллы сапфира  $Al_2O_3$  с тремя базовыми плоскостями (110)<sub>A</sub>, (300)<sub>B</sub>, (006)<sub>C</sub>, аморфное стекло; металлические подложки – Ti \ TiO<sub>2</sub>, Ti \ TiH<sub>2</sub>. Также проводился анализ влияния скорости осаждения, температуры подложки и отжига на дефектную структуру, формирование двойников роста и дефектов упаковки в фуллеритовых плёнках.

В данном разделе также установлена взаимосвязь оптических свойств фуллеритовых плёнок с их структурным состоянием и определена природа поглощения фуллеритовыми пленками видимого излучения в длинноволновой области спектра.

### 3.1. Влияние подложки на структуру фуллеритовых покрытий

**3.1.1. Фуллеритовые пленки C<sub>60</sub>, полученные на поверхности NaCl.**  
Наиболее вероятный механизм роста фуллеритовой плёнки вследствие слабого взаимодействия на межфазной границе C<sub>60</sub>-ЩГК – механизм Фольмера-Вебера, который заключается в зарождении плёнок путём образования островков.

Согласно [82], тонкие плёнки, которые растут по такому механизму, часто характеризуются морфологической, ориентационной, структурной и субструктурной неоднородностями, наличие которых приводит к неповторению многих физических свойств. Основной причиной таких неоднородностей может быть состояние поверхности подложки.

Кроме того, механизм роста плёнки в значительной степени обуславливает типы дефектов, их природу и механизм образования. В случае роста по механизму Фольмера-Вебера основными дефектами плёнки являются мало- и большеугловые границы зерен, границы двойников, дислокации и дефекты упаковки. Тонкая структура фуллеритовых плёнок, которая включает указанные дефекты, изучена недостаточно, особенно двойникование в  $C_{60}$  [53]. Поэтому, была поставлена задача изучения влияния поверхности подложки NaCl на морфологию, структуру и дефектность плёнок фуллерита  $C_{60}$ .

Параметры при получении плёнок фуллерита  $C_{60}$  были следующими: остаточное давление в камере  $P_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр, температура подложки –  $t_n = 160$  °С, температура испарителя – 460 °С. В качестве подложек использовали кристаллы NaCl, причем, проводили две серии экспериментов, в одной из них подложками были свежие сколы NaCl по поверхности (001), полученные на воздухе, а в другой – сколы, подверженные водной полировке. Скорость осаждения составляла  $\sim 0,5$  нм/мин, а продолжительность – 15–60 минут. После осаждения плёнок часть композитов  $C_{60}/NaCl$  подвергалась отжигу в вакууме при температуре 160 °С в течение 15–60 минут.

На рис. 3.1 приведены электронограммы фуллеритовых плёнок, осажденных на свежий и полированный сколы NaCl. Кольцевая картина для плёнок толщиной  $\sim 50$  нм свидетельствует о том, что плёнки поликристаллические, причем размер кристаллитов в плёнке с полированной поверхностью NaCl больше, чем для кристаллитов на свежем сколе, что проявляется в точечном характере дифракционных колец. Расчет электронограмм показал, что они соответствуют фуллериту  $C_{60}$  с гранецентрированной кубической решеткой, параметр которой составил  $(1,414 \pm 0,002)$  нм, что хорошо согласуется с работами других авторов [55, 76, 80].

Электронно-микроскопические исследования морфологии фуллеритовых плёнок толщиной  $\sim 50$  нм показали, что, будучи сплошными, они состоят из сросшихся островков, соединенных участками плёнки меньшей толщины (светлые области на рис. 3.2) независимо от начального состояния подложки.





Рис. 3.1. Электронограммы фуллеритовых плёнок, сконденсированных на свежий (а) и полированный (б) сколы NaCl

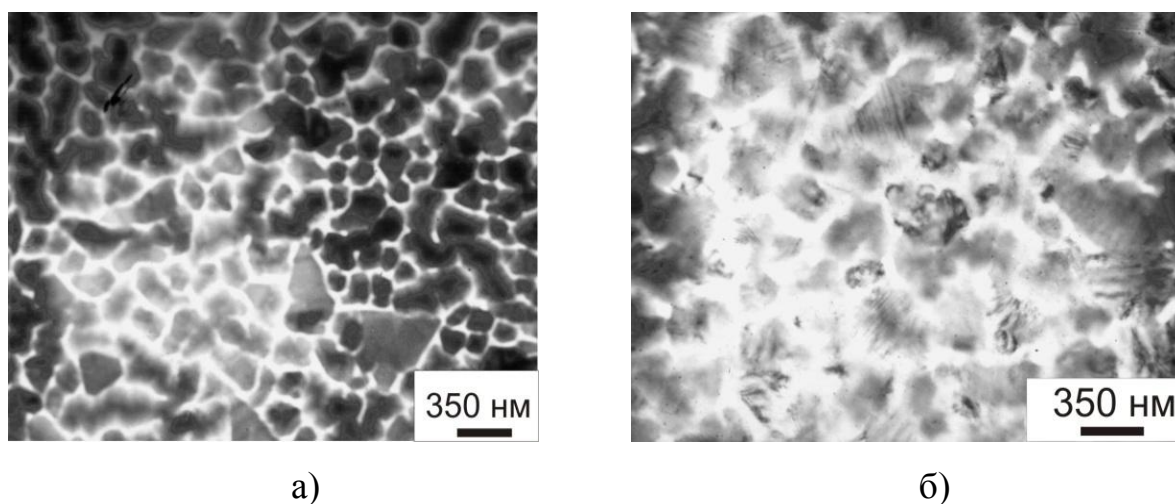


Рис. 3.2. Электронно-микроскопические изображения фуллеритовых плёнок, сконденсированных на свежий (а) и полированный (б) сколы NaCl

Характерной чертой морфологии плёнок, сконденсированных на поверхность свежего скола NaCl, является значительная неоднородность распределения островков по размерам в пределах одного и того же образца, что является следствием неоднородности поверхности подложки. Рядом с хорошо сформированными островками наблюдаются скопления и цепочки маленьких островков, которые располагаются вдоль элементарных выступов скола на поверхности NaCl, подтверждая определяющее влияние дефектов реальной поверхности подложки в кинетике зарождения и роста фуллеритовой плёнки на NaCl.

Анализ последовательных стадий роста  $C_{60}$  показал, что образование сконденсированной фазы начинается с кристаллических островков округлой формы различных ориентаций, среди которых преобладают ориентации  $(110)C_{60}$ ,  $(111)C_{60}$  и  $(112)C_{60} \parallel (001) NaCl$  (рис. 3.3). По мере роста плёнки форма островков приближается к геометрически правильной, что соответствует их ориентации: треугольной, прямоугольной или шестиугольной.

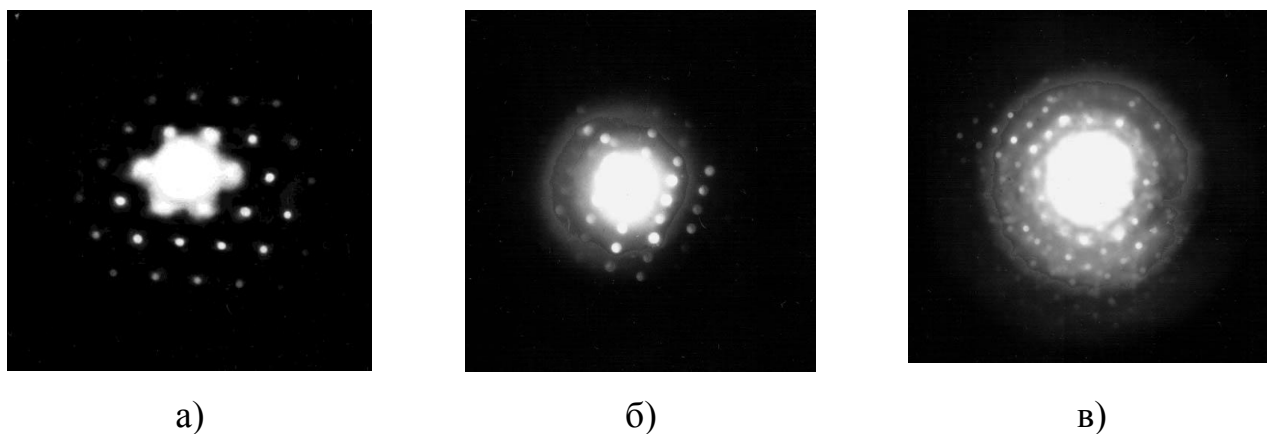


Рис. 3.3. Микроэлектронogramмы от участков фуллеритовой плёнки с ориентациями  $(111)$  (а),  $(112)$  (б) и  $(110)$  (в)  $\parallel (001) NaCl$

Многоориентационное зарождение фуллеритовых плёнок  $C_{60}$  на  $NaCl$  вызывает образование микродвойниковых прослоек, о чём свидетельствует присутствие тяжей на электронограммах (рис. 3.4, а). Характерно, что тяжи наблюдаются только на микроэлектронogramмах от островков, ориентированных  $(011)C_{60} \parallel (001) NaCl$ . Для сравнения с электронограммой на рис. 3.4, б приведено сечение  $(011)$  обратной решетки ГЦК-кристалла, который имеет узлы матрицы и двойника. Как очевидно из сечения обратной решётки, в случае двойникования вдоль плоскости  $(111)$  двойниковые рефлекссы могут либо не совпадать с матричными вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$ , или накладываться на них, причём, наблюдается закономерность чередования таких направлений. Если плоскости двойникования встречаются достаточно часто, то структуру островков можно представить как состоящую из матричных и двойниковых прослоек. Из-за малости размеров двойниковых прослоек рефлекссы двойников размываются и по

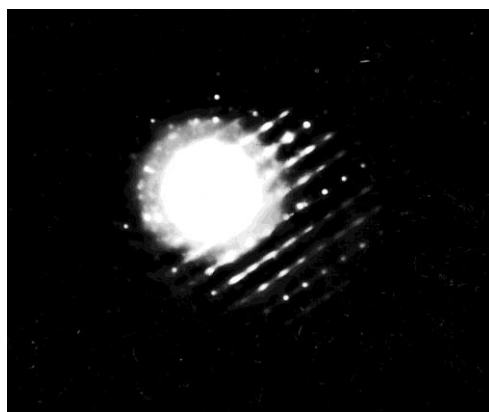
обе стороны от матричных рефлексов возникают тяжи. Характер двойникования в фуллеритовых плёнках, которые сформировались на свежем сколе и на полированной поверхности, одинаковый: плоскость двойникования (111), а двойники имеют ось зоны [011].

Кроме двойников, плёнки содержат большое число дефектов упаковки и дислокаций. Присутствие дефектов упаковки проявляется как в наличии тяжей на электронограммах (рис. 3.4, а), так и в присутствии полосчатого контраста на изображении плёнки (рис. 3.5). Как известно [132], дефект упаковки в ГЦК-кристалле можно рассматривать как прослойку с ГП структурой. Поэтому на рис. 3.4, в, приведена схема, которая показывает влияние одновременного присутствия в плёнке с ГЦК структурой микродвойников и прослоек гексагональной фазы. Из схемы очевидно, что суммарный эффект на электронограмме должен проявляться в наличии тяжей по всем направлениям  $\langle 111 \rangle$ . Плоскости (111) являются не только плоскостями двойникования, а и плоскостями дефектов упаковки. Сравнивая интенсивности тяжей на разных линиях направлений  $\langle 111 \rangle$  (рис. 3.4, а), можно считать, что плотность микродвойников больше плотности дефектов упаковки.

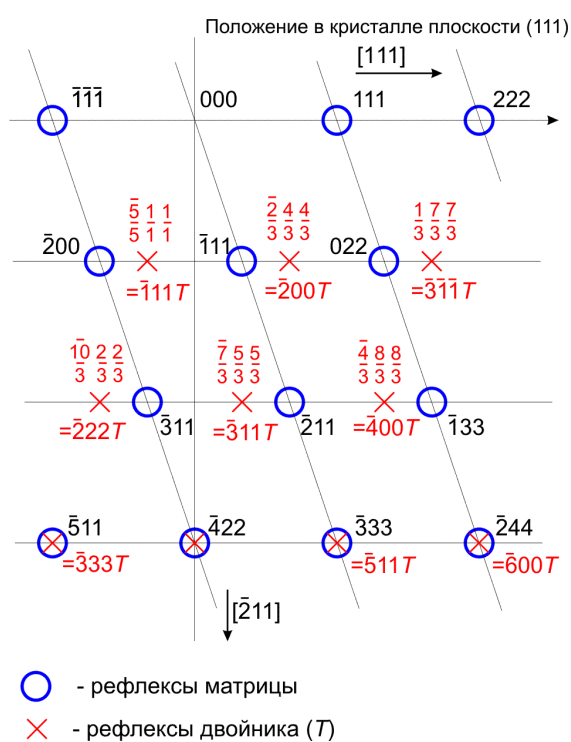
Присутствие муаровых картин на островках значительно расширяет информацию об их тонкой структуре. Присутствие в середине значительных островковых областей, которые отличаются по дифракционному контрасту и направлением муаровых полос, подтверждает, что их происхождение связано с коалесценцией более мелких образований.

Анализ муаровых картин показал, что они, в основном, не содержат лишних линий, а только искривляются и смещаются, что свидетельствует о расположении дислокаций в этих островках в плоскости, параллельной поверхности плёнки.

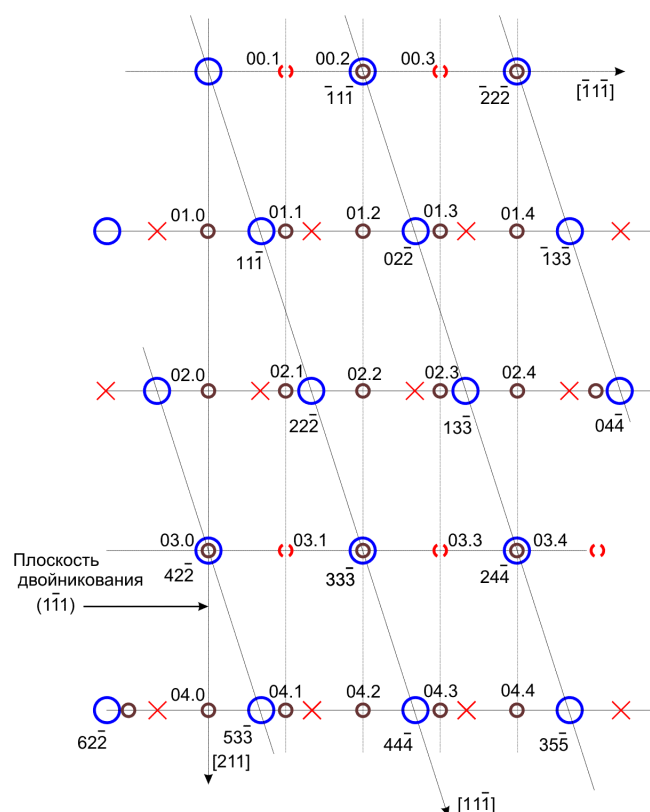
Особенностью распределения дислокаций в фуллеритовых плёнках, выращенных на NaCl, является то, что они располагаются преимущественно скоплениями, а единичные дислокации встречаются редко. Это объясняется особенностями роста фуллеритовых плёнок при участии коалесценции, благодаря чему плотность дислокаций достаточно высокая: на свежем сколе в неоттоженной



а)



б)



в)

Рис. 3.4. Микроэлектронограммы кристалла  $C_{60}$  (110) || (001) NaCl (а), сечение (001) обратной решетки ГЦК-кристалла, который содержит узлы матрицы и двойника (б) и обратная решетка ГЦК-кристалла при присутствии двойников и дефектов упаковки (в) [174]

плёнке она составляет  $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

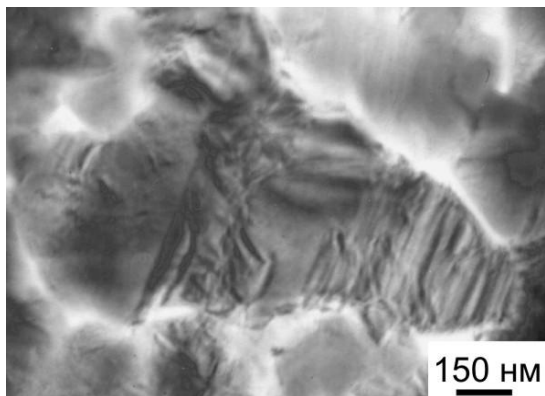


Рис. 3.5. Микроизображение фуллеритовой плёнки, сконденсированной на полированную поверхность NaCl

Также присутствуют дислокационные стенки, которые разбивают островки на фрагменты. На некоторых участках плёнки наблюдаются дислокационные сетки с растянутыми узлами, которые являются изображениями расщепленных дислокаций. Они принадлежат трём семействам дислокаций в одной и той же плоскости скольжения  $\{111\}$ . Каждая полная дислокация расщепляется на две частичные дислокации Шокли по реакции:  $\frac{a}{2}[110] \Rightarrow \frac{a}{6}[121] + \frac{a}{6}[211]$ .

Таким образом, на кинетику зарождения и роста фуллеритовых плёнок  $C_{60}$  на NaCl решающее влияние имеют дефекты поверхности подложки. Водная полировка поверхности скола приводит к уменьшению числа зародышей и более равномерному их распределению, однако не влияет на ориентацию островков.

Установлено, что двойникование при росте фуллеритовых плёнок происходит в островках  $C_{60}$ , ориентированных  $(110)C_{60} \parallel (001)NaCl$ , независимо от состояния подложки, плоскость двойникования –  $(111)$ .

**3.1.2. Фуллеритовые пленки  $C_{60}$ , полученные на поверхности аморфного стекла.** Стекланные подложки размерами  $20 \times 15 \times 2$  мм имели аморфную структуру. Подготовка поверхности включала обезжиривание, промывку дистиллированной водой и очистку раствором этилового спирта.

Фуллеритовые пленки получали термическим испарением фуллеренов  $C_{60}$  из молекулярного испарителя ( $t_{C_{60}} = 460$  °С) в вакууме при остаточном давлении в камере ВУП-5М  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр и осаждением на стеклянные подложки при температурах  $-190$  °С,  $20$  °С и  $160$  °С. Скорость осаждения фуллеренов варьировали в диапазоне  $0,03 \dots 22,4$  нм/с, что позволило получить пленки толщиной от  $45$  нм до  $1360$  нм. При необходимости пленки подвергали отжигу в вакууме ( $2 \cdot 10^{-5}$  Торр) при температуре  $160$  °С в течение  $2 - 4$  часов. Фуллеритовые плёнки осаждали на подложки в течение  $0,5$ ,  $1$ ,  $1,5$  и  $2$  часа. Результаты по влиянию времени напыления и последующего отжига на толщину плёнок приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Зависимость толщины плёнки от времени напыления и отжига**

Время напыления плёнки, час	0,5	1	1,5	2
Толщина плёнки без отжига при $t_{II} = 160$ °С, нм	60	110	170	240
Толщина плёнки после 2-х часового отжига в вакууме при $t_{II} = 160$ °С, нм	45	90	150	202

Типичные микроэлектроннограммы полученных фуллеритовых плёнок приведены на рис. 3.6 (а и в), и рис. 3.7 (а и в). Анализ микроэлектроннограмм показал, что при осаждении фуллеренов с малой скоростью ( $0,03$  нм/с) при всех исследованных температурах на стеклянных подложках образуется аморфно-кристаллическая фуллеритовая пленка, о чем свидетельствует наличие дифракционных колец и диффузного гало (рис. 3.6 а, в, рис. 3.7 а). При медленном ( $0,03$  нм/с) осаждении фуллерена средний размер фуллеритовых кристаллитов составляет  $(320 \pm 20)$  нм,  $(220 \pm 20)$  нм и  $(360 \pm 10)$  нм для подложек с температурами  $t_{II} = -190$  °С,  $20$  °С и  $160$  °С, соответственно. Распределение кристаллитов по размерам описывается законом, близким к нормальному. Кристаллическая фаза является фуллеритом  $C_{60}$  с гранецентрированной кубической решеткой, параметр которой составляет  $a = (1,434 \pm 0,003)$  нм.

При нанесении фуллерена с большей скоростью (5 нм/с) на стеклянной подложке даже при комнатной температуре формируются аморфные пленки, о чем свидетельствует наличие на дифракционной картине только диффузного гало (рис. 3.7 в). Установленное повышение степени кристалличности фуллеритовых пленок, осажденных на стекло, с уменьшением скорости осаждения согласуется с данными работы [134].

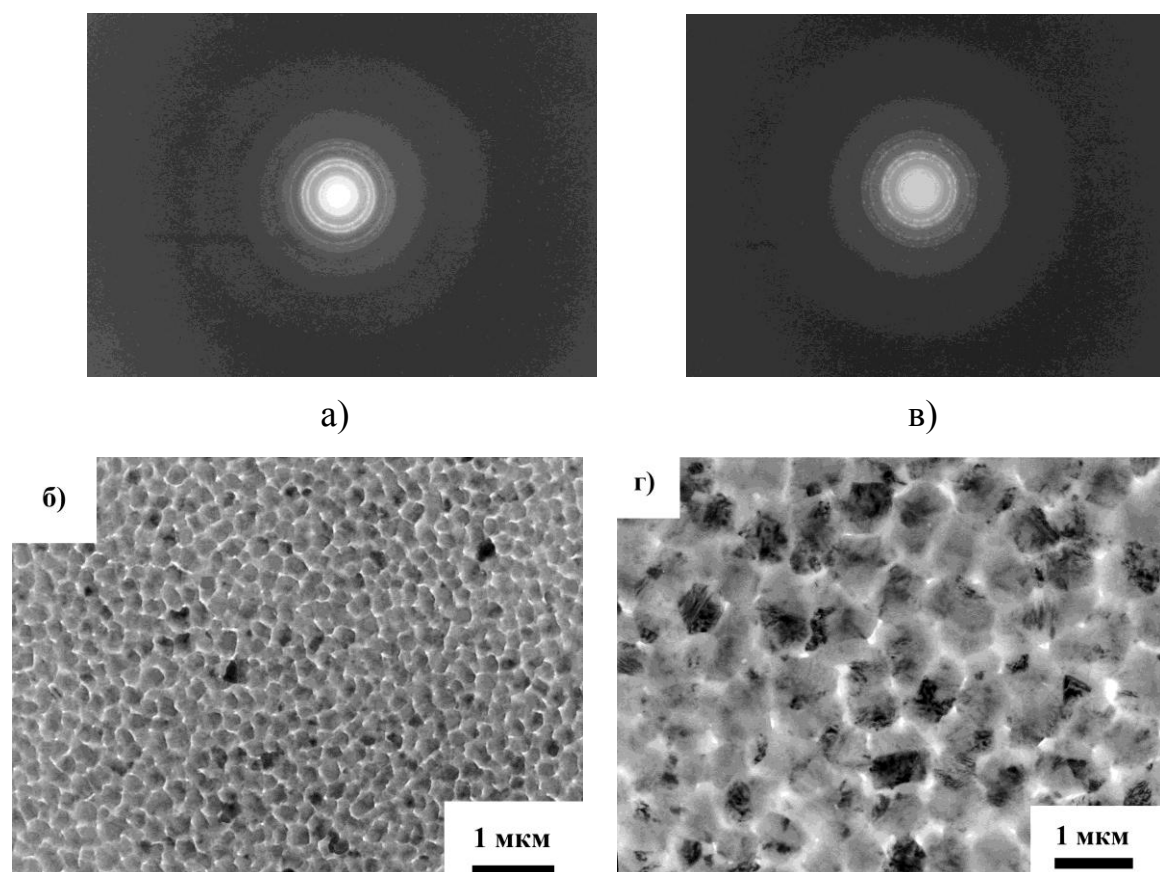


Рис. 3.6. Типичные микроэлектронogramмы и морфология аморфно-кристаллических фуллеритовых пленок в зависимости от температуры подложки при скорости осаждения 0,03 нм/с: а, б – температура подложки  $t_{II} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в, г – температура подложки  $t_{II} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ морфологии аморфно-кристаллических фуллеритовых пленок позволил оценить долю аморфной фазы в них и распределение кристаллитов по размерам. Доля аморфной фазы, оцененная методом секущих, составляет от 20 %

до 9 % в зависимости от температуры нагрева подложки и уменьшается после отжига до 15–7 %.

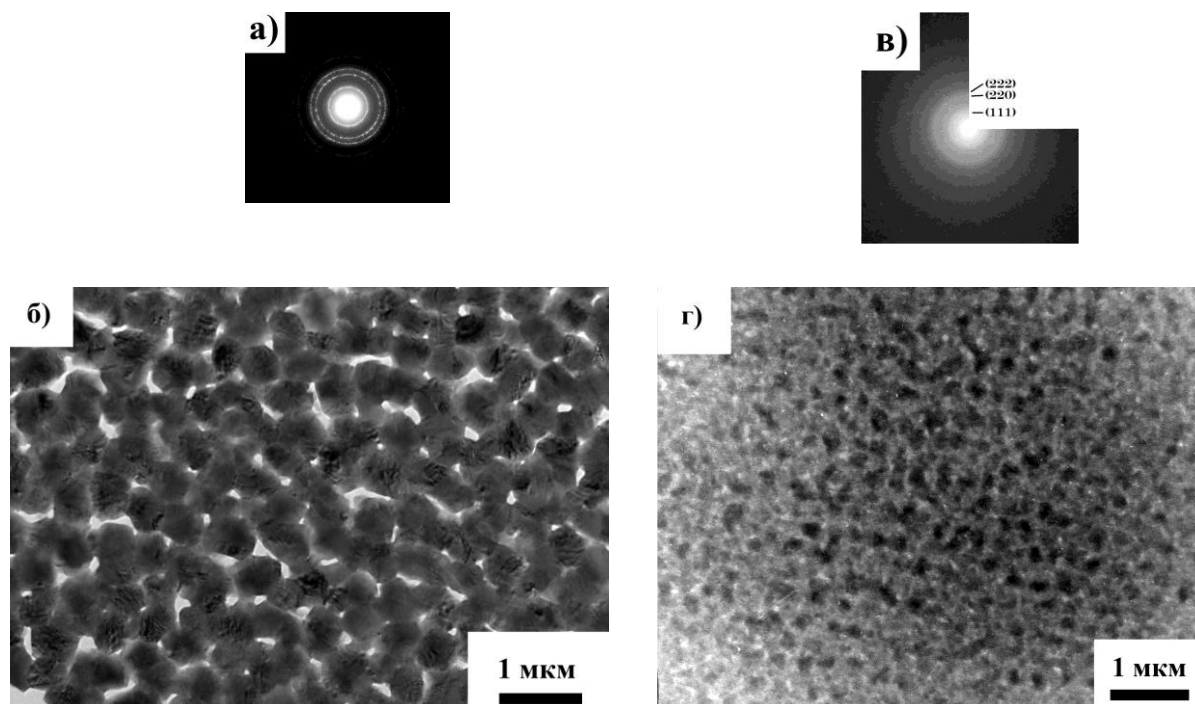


Рис. 3.7. Типичные микроэлектронограммы и морфология фуллеритовых пленок в зависимости от температуры подложки и скорости осаждения: а, б – температура подложки  $t_{\text{П}} = -190$  °С, скорость осаждения 0,03 нм/с, в, г – температура подложки  $t_{\text{П}} = 20$  °С, скорость осаждения 5 нм/с

Формирование аморфно-кристаллической структуры фуллеритовых пленок можно пояснить следующим образом. Согласно [82], для веществ с одноатомным составом пара (например, для металлов) аморфная структура формируется лишь при низких (гелиевых) температурах подложки. Для веществ со сложным составом пара (углерод, германий, кремний) аморфное состояние наблюдается при более высоких температурах, включая комнатные температуры. В фуллеритовых пленках на стекле аморфное состояние формируется в условиях ограниченной подвижности молекул или конденсированных кластеров. Существенным фактором, ограничивающим подвижность фуллеренов при конденсации, является большая масса молекулы  $C_{60}$ . Поэтому есть основание



полагать, что фуллеритовые пленки на стекле формируются по механизму пар – неупорядоченное (аморфное) состояние – упорядоченное состояние. Такой механизм формирования фуллеритовых пленок наблюдали и в работе [76]. При нагреве подложки увеличивается подвижность фуллеренов и создаются условия для кристаллизации пленки.

Дефекты кристаллической фазы пленки представлены дислокациями, дефектами упаковки и двойниками (рис. 3.8). Плотность дислокаций зависит от температуры подложки и лежит в интервале  $1,4 \cdot 10^{11} - 4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , причем более низкая плотность дислокаций соответствует более высокой температуре подложки.

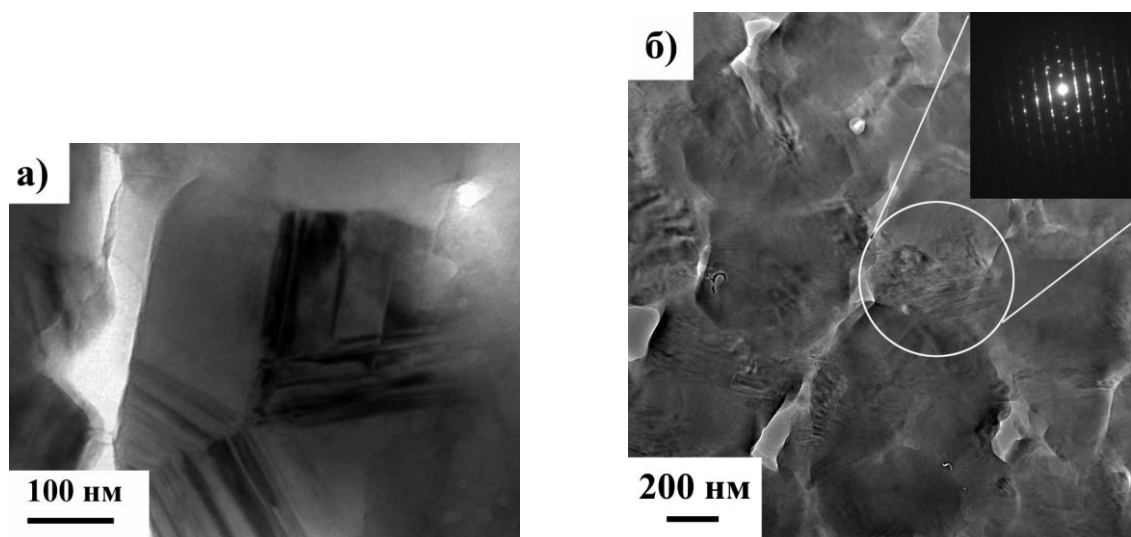


Рис. 3.8. Двойники роста (а) и дефекты упаковки (б) в кристаллитах фуллерита C<sub>60</sub>, полученных на стеклянной подложке

**3.1.3. Влияние кристаллографической ориентации подложки сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на фазовый состав и структуру фуллеритовых пленок.** Для исследования влияния кристаллографической ориентации монокристаллов сапфира Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на фазовый состав и структуру фуллеритовых пленок использовали сапфировые пластины размером 18×15×1 мм с кристаллографическими плоскостями A\_(110), B\_(100) и C\_(001). Перед

установкой в вакуумную камеру подложки подвергались промывке в этиловом спирте. Предварительно сапфировые подложки были проидентифицированы, используя рентгеновскую дифракцию, для установления кристаллографической ориентации.

На рис 3.9 приведены микроэлектронограммы фуллеритовых плёнок, осаждённых на сапфировые подложки. Как видно из рис. 3.9, на микроэлектронограммах присутствуют дифракционные кольца и диффузные гало, что свидетельствует о наличии в плёнках двух фаз фуллерита: кристаллической и аморфной.

Расчёт межплоскостных расстояний и индцирование рефлексов кристаллической фазы плёнки показали, что она является фуллеритом  $C_{60}$  с гранецентрированной кубической решёткой (табл. 3.2). Отсутствие отражения 200 согласуется с данными работ [45–46] и связано с неупорядоченностью в упаковке молекул  $C_{60}$  в плоскостях типа  $\{100\}$ . Среднее значение параметра решётки фуллерита составляет  $(1,430 \pm 0,005)$  нм.

Диффузные максимумы аморфной фазы локализованы в четырёх разных угловых областях, имеющих различную ширину. На электронномикроскопических изображениях (рис. 3.9 г–и) аморфной фазе соответствуют белые участки.

Таблица 3.2

### Идентификация кристаллической фазы фуллеритовых плёнок

№ п/п	$D$ , мм	$D_{HKL}$ , нм	$HKL$	$(a \pm 0,005)$ , нм
1	5,0	0,838	111	1,450
2	8,5	0,493	220	1,395
3	10,0	0,419	222	1,450
4	13,0	0,325	331	1,417
5	14,25	0,294	422	1,440
6	15,0	0,279	333	1,450

В фуллереновых плёнках на сапфире аморфное состояние может быть обусловлено ограниченной подвижностью молекул или конденсируемых кластеров из-за большой массы молекулы  $C_{60}$ . Поэтому можно предполагать, что фуллеритовые плёнки на сапфире формируются по механизму пар – неупорядоченное (аморфное) состояние – упорядоченное состояние. Аморфная фаза проявляется на первых стадиях конденсации с последующей кристаллизацией.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии фуллеритовых плёнок (рис 3.9. г–и) позволило оценить средний размер кристаллитов, долю аморфной фазы и плотность дислокаций методом секущих. Результаты оценки представлены в таблице 3.3.

Как видно из таблицы 3.3, кристаллографическая ориентация подложки существенно влияет на дисперсность плёнки, количество аморфной фазы и дефектность формирующегося фуллерита. Наиболее мелкодисперсная плёнка с весьма незначительной долей аморфной фазы формируется на сапфире с ориентацией (001).

Таблица 3.3

**Влияние кристаллографической ориентации подложки на структуру плёнки**

Ориентация подложки	Средний размер кристаллитов, нм	Доля аморфной составляющей, %	Плотность дислокаций, $см^{-2}$
А (110)	300	3	$4 \cdot 10^7$
В (100)	500	10	$3 \cdot 10^6$
С (001)	200	1	$1,5 \cdot 10^8$

Наиболее крупные менее дефектные кристаллиты формируются на сапфире с ориентацией (100). В то же время при такой ориентации доля аморфной фазы наибольшая.

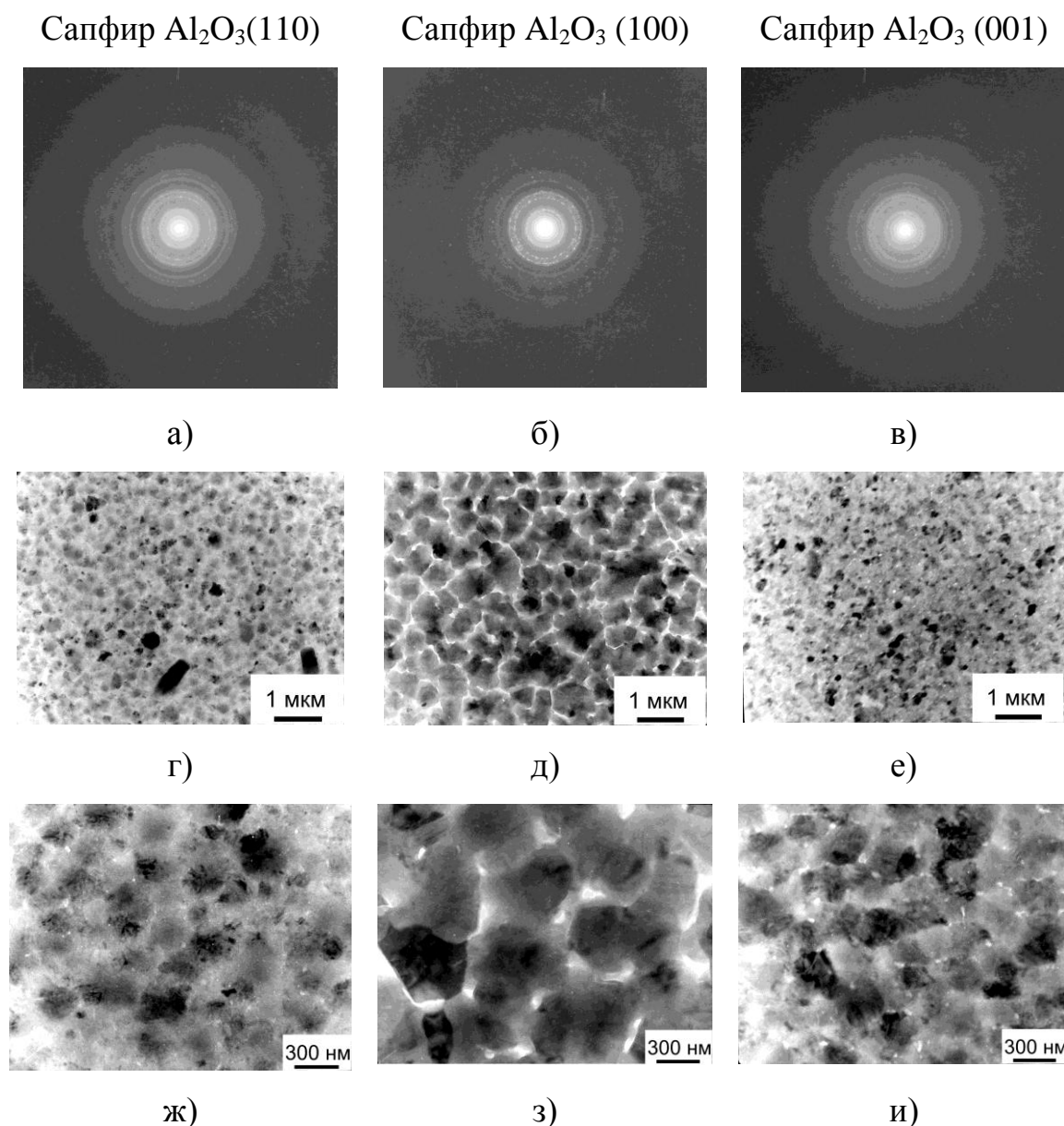


Рис. 3.9. Микроэлектронogramмы (а–в), морфология (г–е, увеличение  $\times 10$  тыс.) и дислокационная структура (ж–и, увеличение  $\times 30$  тыс.) фуллеритовых плёнок на сапфировой подложке с разной кристаллографической ориентацией

Дефекты кристаллической фазы плёнок представлены дислокациями и дефектами упаковки (рис. 3.9 ж–и). Дислокации располагаются как по границам кристаллитов, так и внутри них. Часть кристаллитов разбита дислокационными стенками на фрагменты. Особенно много дислокаций в мелких кристаллитах, где они образуют сетки.

Следует отметить, что при температуре подложки  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  (охлаждение подложки проводилось с помощью жидкого азота) плёнки получались аморфными на подложках со всеми тремя ориентациями.

Таким образом, структурное совершенство фуллеритовых плёнок на сапфире существенно зависит от кристаллографической ориентации сапфира.

**3.1.4. Влияние состояния поверхности титана на структуру фуллеритовых пленок.** При осаждении фуллереновой плёнки на поверхности хрома и титана сообщается об образовании карбидов [41]. Данных о закономерностях зарождения и роста фуллеритовых плёнок на металлических подложках, их морфологических и структурных особенностях в литературе очень мало.

Известно [37], что свеженапыленные фуллеритовые плёнки активно взаимодействуют с кислородом, что приводит к быстрому изменению их электрических и оптических характеристик, причем стабильность плёнок к окислению существенно зависит от их структуры (аморфная, мелко- или крупнокристаллическая пленка). Большие кристаллы фуллерита (несколько миллиметров) стабильны к кислороду. В работе [42] на окисленной поверхности кремния получена фуллеритовая поликристаллическая фаза с преимущественной ориентацией кристаллитов (111) параллельно подложке. Данных о росте фуллеритовых плёнок на покрытых тонкой оксидной пленкой металлов практически нет. В этом плане интересной является титановая подложка, так как растворимость кислорода в титане, а также его реакционная способность высокие. Поэтому сравнивались фуллеритовые плёнки осажденные на окисленную и неокисленную титановую подложку, изучалось влияние состояния подложки на фазовый состав, структуру и дефектность фуллеритовых композитов при помощи электроннооптического и рентгеновского анализа данных композитов.

При получении плёнок температура испарителя составляла  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Фуллереновый поток направлялся нормально к подложке, нагретой до температуры  $t_n = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В качестве подложек использовались полированные пластины титана ВТ1–00 с текстурой прокатки (0001)  $[10\bar{1}0]$ , которые были

химически травлены 5% – раствором плавиковой кислоты и нетравленные с природным оксидом после длительного выдерживания на воздухе. Скорость осаждения составляла  $\sim 0,5$  нм/мин, время осаждения – 90 минут.

Изучение морфологии, структуры и дефектности плёнок проводили при помощи электронного микроскопа УЕМВ-100ЛМ при ускоряющем напряжении 75 кВ. Для электронно-оптических исследований фуллеритовые плёнки отделяли от подложки электрохимически путем растворения подпленочного слоя в 0,4% – растворе плавиковой кислоты и помещали на поддерживающие медные сетки. Состояние титановых подложек контролировали рентгенографически при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в  $\text{Co-K}_\alpha$ -излучении.

На рис. 3.10,а приведена электронограмма фуллеритовой плёнки толщиной 45 нм, полученной на титановой подложке, покрытой природным оксидом  $\text{TiO}_2$ , который образовался в результате длительного хранения полированных титановых пластин в атмосфере воздуха. Она свидетельствует о поликристаллическом характере плёнки, кристаллиты которой ориентированы хаотично, преобладающей ориентации нет. Расчет электронограмм показал наличие гранецентрированной кубической модификации  $\text{C}_{60}$  с параметрами решетки  $a = (1,437 \pm 0,002)$  нм, что согласуется с данными [39]. В отличие от электронографии методом рентгенофазового анализа была установлена только одна фаза от фуллеритовой плёнки. Расчет дифрактограммы показал (рис. 3.13, а), что фуллеритовая пленка имеет ГЦК решетку с параметром  $a = (1,421 \pm 0,012)$  нм, что в пределах погрешности совпадает с результатами полученными электронографически.

Анализ микроэлектронограмм (рис. 3.11) от выделенных селекторной диафрагмой размером 0,7 мкм участков плёнки показал, что наряду с дифракционными картинками от ГЦК-фазы  $\text{C}_{60}$  наблюдается дифракция от фазы с ГП структурой, которая имеет параметры  $a = (1,002 \pm 0,002)$  нм,  $c = (1,636 \pm 0,002)$  нм, что согласуется с данными [34]; причем ГП-фаза располагается преимущественно вблизи границы кристаллитов ГЦК-фазы.

Таким образом, фазовая неоднородность фуллеритовых плёнок на титане, покрытом природным оксидом, состоит в сосуществовании двух модификаций ГЦК и ГП фаз.

Основываясь на данных электронно-микроскопического анализа фуллеритовых плёнок на окисленной поверхности Ti и расщепления рефлексов на их микроэлектрограммах, установлен островковый характер плёнок. При исследуемых толщинах (~45 нм) плёнки были сплошными и состояли из сросшихся островков, соединенных участками плёнки меньшей толщины (светлые участки на рис. 3.10, в и г). Доля площади плёнки, занятой тонкими межостровковыми участками и мостиками, которые соединяют островки, не превышает 17%. Островки имеют, в основном, пяти- и шестиугольную форму, а их средний размер достигает 300 нм.

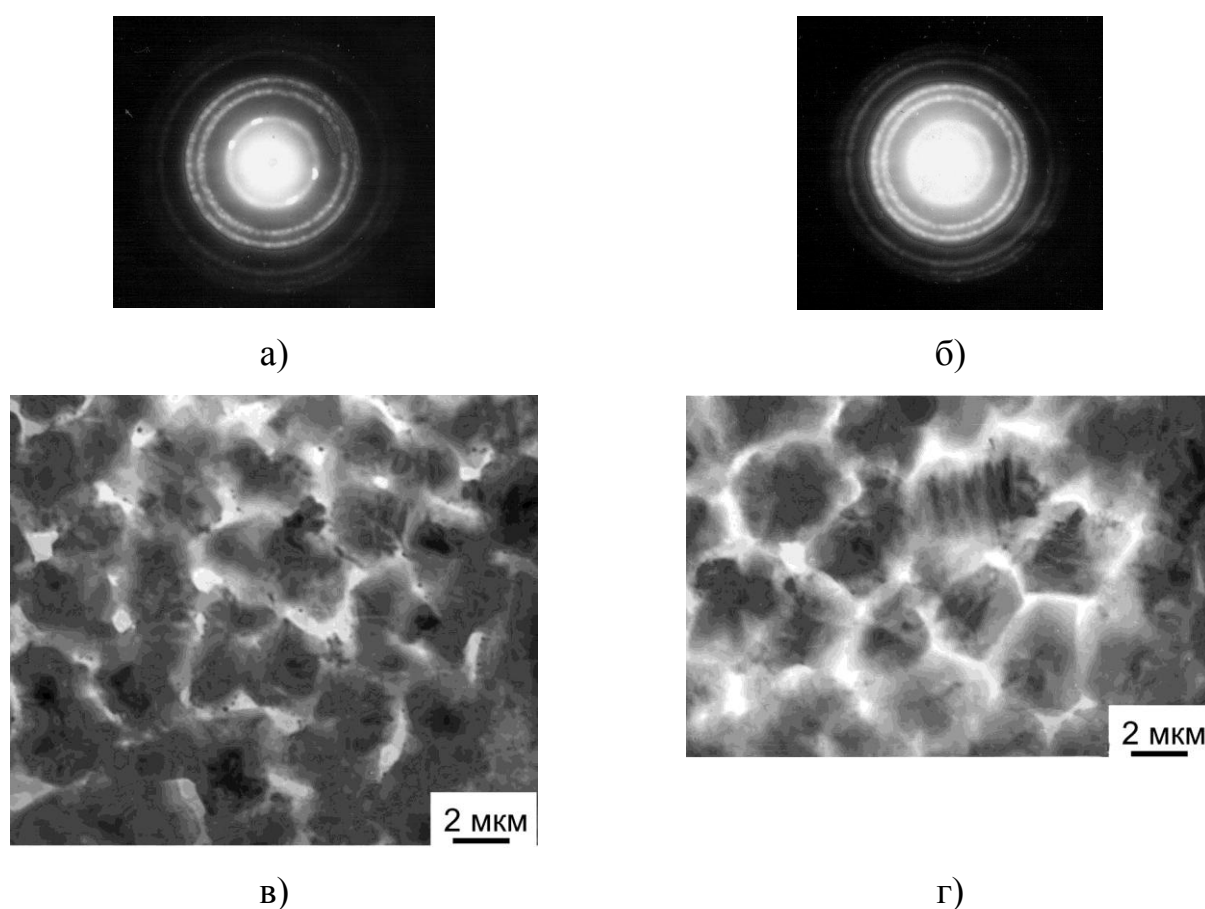


Рис. 3.10. Структура (а, б) и морфология (в, г) фуллеритовых плёнок на окисленной (а, в) и травленной (б, г) титановых подложках

Микроэлектроннограммы свидетельствуют о наличии в плёнке многократно сдвойникованных островков (рис. 3.11). Механизм образования многократно сдвойникованных островков и характер диффракции на них детально рассмотрены в работе [133], и показан на рис. 3.12.

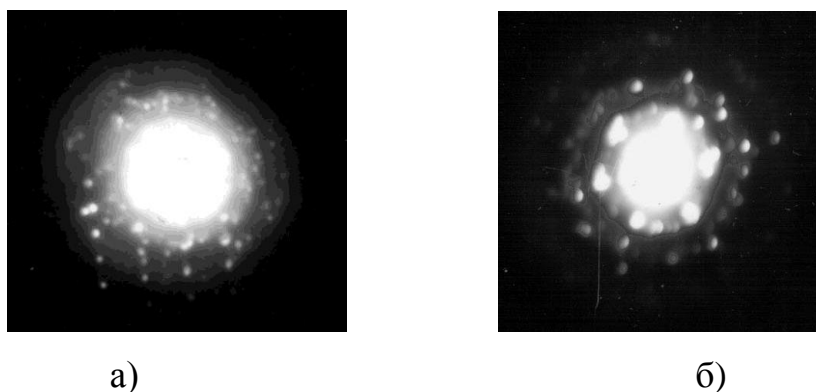


Рис. 3.11. Микроэлектроннограммы от фуллеритовых плёнок на окисленной (а) и травленой (б) титановых подложках

Десятигранник состоит из пяти тетраэдров и имеет пятиугольный профиль, а двадцатигранник, который состоит из 20 тетраэдров, имеет шестиугольный профиль. Эти профили многократных двойников согласуются с формой островков, которые наблюдаются, в фуллеритовой плёнке. Согласно схеме, приведенной на рис. 3.12, в случае пяти- и шестиугольных островков параллельно поверхности подложки располагается грань (111) тетраэдра, на других гранях которого располагаются композиции тетраэдров. Анализ электронно-микроскопического изображения двух соседних тетраэдров островка (рис. 3.12, г) показал, что полосы муара соединены и изменяют свои направления при переходе от одной грани тетраэдра к другой. Согласно [133], это свидетельствует о том, что решетки двойников соединяются когерентно на двойниковых границах и изгибаются.



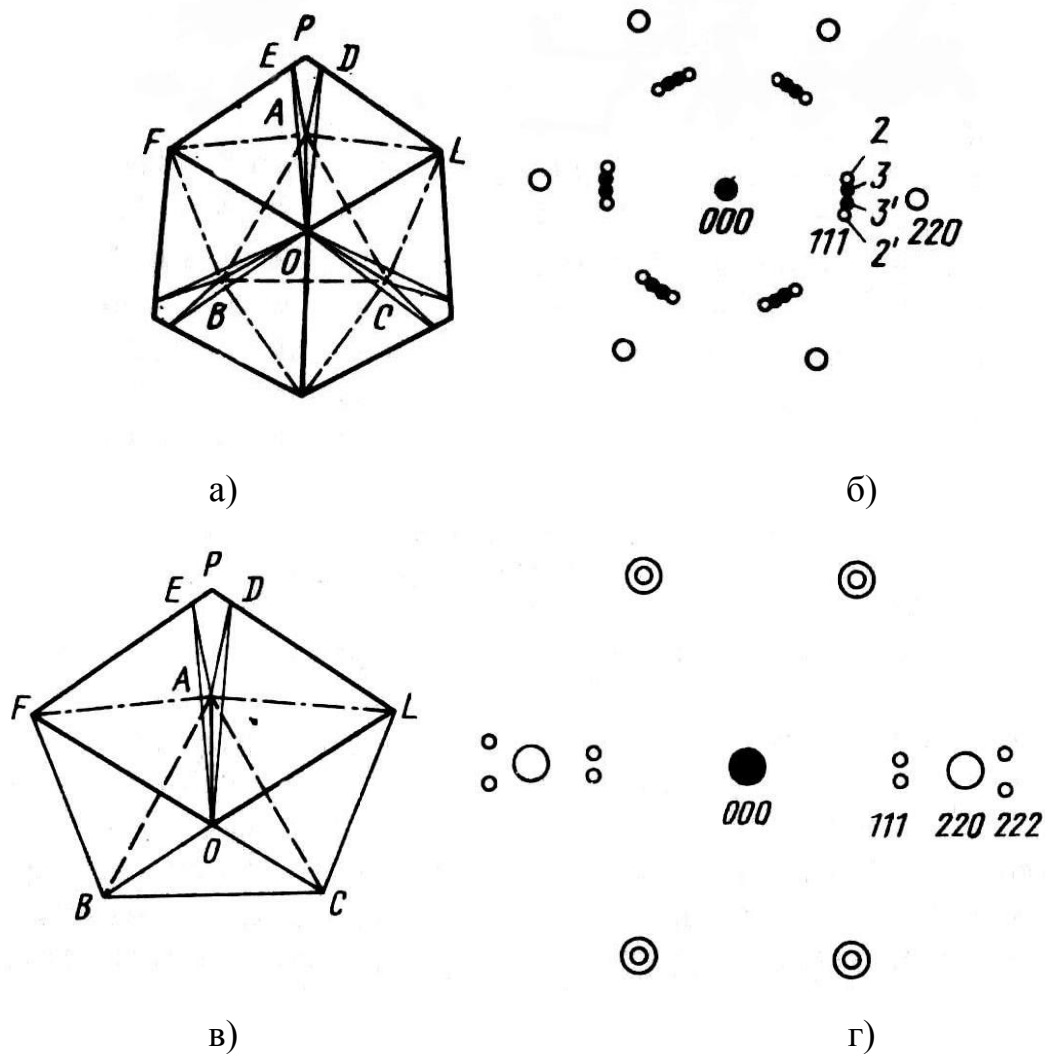


Рис. 3.12. Схема десятигранного (а) и двадцатигранного (в) островков и ожидаемые от них электронограммы (б, г) [133]

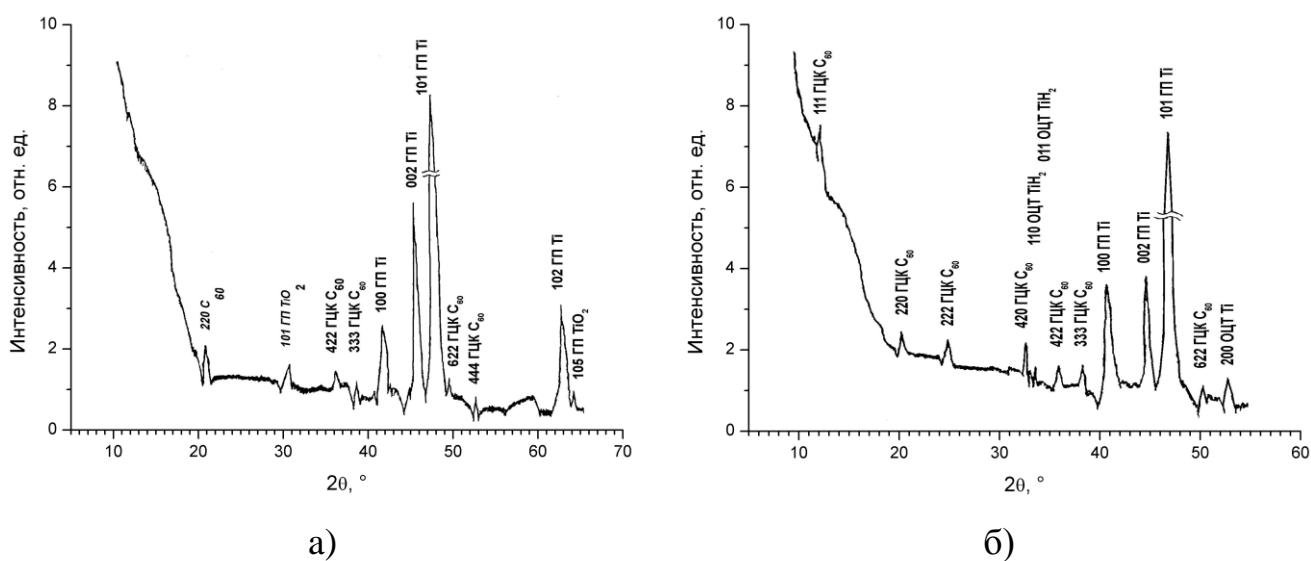


Рис. 3.13. Дифрактограммы композитов  $C_{60}/TiO_2/Ti$  (а) и  $C_{60}/TiH_2/Ti$  (б)

Природу многократно сдвойникованных островков связывают со слабой межфазной связью на границе пленка–подложка [133]. При слабом межфазном взаимодействии межфазная энергия по величине приближается к поверхностной энергии, и поэтому зародыши-островки ведут себя так, будто они конденсируются в свободном пространстве, т.е. должны быть тетраэдричными или октаэдричными. Для ГЦК – кристаллов, имеющих низкую энергию, оптимальной является форма, которая ограничена поверхностями  $\{111\}$ .

Устойчивость сдвойникованных островков определяется конкурирующими вкладами поверхностной энергии, энергии двойниковых границ, энергии деформации решетки и межфазной энергии. Низкая энергия двойниковых границ и слабая межфазная связь увеличивают возможность образования многократно сдвойникованных островков.

Наличие многократно сдвойникованных островков в фуллеритовой плёнке  $C_{60}$  системы  $C_{60}/TiO_2/Ti$  можно рассматривать как свидетельство о незначительном межфазном взаимодействии на границе  $C_{60}/TiO_2$  и низкой энергии двойниковых границ в  $C_{60}$ .

Фуллеритовые плёнки, сконденсированные на окисленную поверхность титана, имеют высокую плотность дислокаций  $\sim 9 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , которую оценивали по шагу муаровых картин и размеру дислокационных сеток [129]. В дислокационной структуре преобладают сетки с гексагональными ячейками, которые образуют малоугловые границы кручения. Разный размер ячеек сетки свидетельствует о неодинаковой локальной дезъориентации сросшихся островков. Наблюдаются также петли Франка, которые лежат в плоскости (111) и имеют вектор Бюргерса  $\vec{b} = \frac{1}{3}[111]$ .

Травление титана в растворе плавиковой кислоты приводит к образованию на его поверхности гидроксида титана  $TiH_2$ . На рис. 3.10, б приведена электронограмма фуллеритовой плёнки толщиной 45 нм, полученной на травленной поверхности титановой подложки. Сравнение данной электронограммы с электронограммой для плёнки на окисленной поверхности позволяет утверждать, что ГЦК – модификация

$C_{60}$  остается преобладающей и в структуре плёнки осажденной на травленную подложку. Однако её параметр решетки меньший и составляет  $a = (1,417 \pm 0,002)$  нм, что согласуется с данными [43]. Расчет дифрактограммы показал (рис. 3.13, б), что фуллеритовая пленка однофазная и имеет ГЦК решетку с параметром  $a = (1,421 \pm 0,012)$  нм, что в пределах погрешности совпадает с результатами полученными электронографически.

ГП-фаза  $C_{60}$  встречается только в электронограммах, полученных от тонких участков фуллеритовой плёнки. Её количество практически не изменяется, однако параметры немного увеличиваются:  $a = (1,034 \pm 0,002)$  нм,  $c = (1,732 \pm 0,002)$  нм и становятся близкими к таковым для  $C_{70}$  [38].

Из рис. 3.10, а и б очевидно, что дифракционные кольца для плёнок на травленной подложке имеют большую ширину, чем на окисленной. Поскольку толщина плёнок одинаковая, а размеры кристаллов в данном случае большие ( $\sim 520$  нм), то можно считать, что расширение линий связано с напряжениями в плёнке. Эти плёнки отличаются от полученных на окисленной подложке наличием слабой текстуры типа [112].

Электронно-микроскопические исследования морфологии плёнки показали значительную неоднородность рельефа плёнки, что может быть связано с неоднородностью травленной подложки, выяснения природы которой требует дальнейших исследований. Наряду со сравнительно гладкими участками практично однородной толщины встречаются участки, аналогичные по морфологии плёнки на окисленной поверхности, т. е. состоят из сросшихся островков, соединенных тонкими межостровковыми участками, доля которых не превышает 10 %. Преобладающей формой островков является шестиугольная форма. Особенностью этих плёнок является то, что вдоль границы между островками и тонкими участками (светлая область на рис. 3.10, г) плёнки располагаются мелкие дислокационные петли. Эти петли чаще всего образуют цепочки. Иногда встречаются одиночные петли, которые могут находиться также и в середине островков. Вокруг единичных мелких дислокационных петель, как

правило, наблюдается розетка полей напряжения, которая простирается на  $\sim 30$  нм.

Отличительной чертой этих плёнок является наличие микрополостей, которые, очевидно, образованы скоплением вакансий. Микропустоты располагаются, как правило, по границам сросшихся зерен. О повышенной концентрации вакансий по сравнению с пленками, осажденными на окисленной поверхности, может свидетельствовать также уменьшение периода решетки ГЦК-фазы  $C_{60}$  в плёнке на травленной поверхности титана.

Дислокационная структура фуллеритовых плёнок, выращенных на травленной поверхности титана, существенно отличается от структуры плёнок, выращенных на окисленной поверхности. В первую очередь, ячеистые дислокационные сетки встречаются главным образом на участках однородной толщины. Преобладают дислокации несоответствия, которые возникают на границах соединенных островков из-за несовпадения сопряженных решеток, или по взаимному смещению, или по углу поворота, или по симметрии соединенных граней. Границы сдвига определены дислокационными стенками, которые состоят из дислокаций разного знака.

На электронно-микроскопических изображениях отдельных островков наблюдается большой набор неупорядоченно расположенных муаровых картин, что может быть следствием одновременной компенсации дислокационным способом несоответствий и по межплоскостному расстоянию, и по сдвигу.

Наличие микропустот и дислокаций несоответствия свидетельствует о том, что несоответствие решеток плёнки  $C_{60}$  и титановой подложки при росте плёнки может компенсироваться как точечными дефектами, так и дислокациями.

Таким образом, фазовая неоднородность фуллеритовых плёнок на титане проявляется в сосуществовании ГЦК и ГП фаз  $C_{60}$  при преобладании ГЦК. Прослойки ГП фазы являются дефектами упаковки. Состояние подложки не влияет на характер этой неоднородности.

Фуллеритовые плёнки на титане сплошные, однако состоят из кристаллов, между которыми есть тонкие участки. Доля кристаллитных участков зависит от

состояния подложки: на окисленной подложке она почти вдвое больше, чем на протравленной.

Особенностью фуллеритовых плёнок на титане является наличие многократно сдвойникованных островков двух типов, которые отличаются профилем: пяти- и шестиугольных, причем, на травленной подложке преобладают двойники более равновесной шестиугольной формы.

На травленной поверхности титана формируется более дефектная пленка  $C_{60}$ . Кроме повышенной плотности дислокаций, она имеет микроискажения. Её характерной чертой является появление дислокационных петель вдоль границы раздела кристаллит – тонкий участок, возможно, вследствие релаксации напряжений из-за расхождения ориентаций этих участков или внедрения в пленку примесей подложки.

Наблюдается зависимость характера дислокационной структуры от состояния подложки: в плёнке на окисленной поверхности титана преобладают дислокационные сетки, а на травленной – дислокации несоответствия.

Характерной особенностью фуллеритовых пленок с двойниками роста является сравнительно невысокое структурное совершенство, что может быть вызвано процессами перестройки адсорбированного слоя в решетку фуллерита в условиях значительных напряжений несоответствия и термических напряжений на границе подложка/пленка. В работе [135] показано, что одним из основных факторов, которые влияют на процессы двойникования, является эффективное пересыщение. При больших пересыщениях образование двойников роста становится равновероятным с образованием нормальных зародышей, причем, чем выше пересыщение, тем больше дефектность структуры нарастающей пленки. Как известно, в вакуумных методах сублимации из открытых источников осаждение происходит при высоком пересыщении паровой фазы ( $10^5 - 10^7$ ) [50].

Помимо пересыщения на процессы двойникования влияют и другие факторы, способствующие уменьшению свободной энергии системы пленка/подложка, в том числе, величина адгезии пленки на подложке и величина модуля сдвига нарастающей пленки, а также разница термических коэффициентов расширения

пленки и подложки [136]. В таблице 3.4 приведены значения указанных параметров в системе фуллерит-подложка.

Известно, что вероятность протекания процессов двойникования увеличивается при слабой и средней адгезии, малой величине модуля сдвига нарастающей пленки и значительной разнице термических коэффициентов расширения, порождающей большие напряжения на границе пленка/подложка. Как видно из таблицы 3.4, модуль сдвига для фуллерита существенно меньше, чем для любой из подложек, значительно различаются и термические коэффициенты расширения.

Таблица 3.4

### Характеристики фуллерита C<sub>60</sub> и подложек

Подложка / пленка	Сопрягаемые решетки	$\frac{\Delta a}{a}$ , %	G, ГПа	$\alpha \cdot 10^6$ , K <sup>-1</sup>
NaCl / C <sub>60</sub>	5×5 NaCl(100) / 2×2 C <sub>60</sub> (100)	0,7	15,9/5,28	36,4/25,0
Ti / C <sub>60</sub>	5×5 Ti(0001) / 1×1 C <sub>60</sub> (100)	3,8	39,2/5,28	9,2/25,0
Si / C <sub>60</sub>	5×5 Si(111) / 2×2 C <sub>60</sub> (100)	4,6	79,9/5,28	2,55/25,0
Cu / C <sub>60</sub>	4×4 Cu / 1×1 C <sub>60</sub> (100)	1,8	45,5/5,28	16,7/25,0
Сапфир/ C <sub>60</sub>	3×3сапфир / 1×1 C <sub>60</sub> (100)	0,6	145/5,28	5,22/25,0

Механизм формирования двойников роста в фуллеритовых плёнках может быть связан с образованием в них дефектов упаковки. Фуллерит C<sub>60</sub> имеет гранцентрированную решетку с последовательностью чередования слоев ...ABCABC.... Если на слой А наложится не слой В, а слой С, то вследствие склонности фуллерита к образованию плотнейшей кубической упаковки, каждый слой будет повторяться лишь на третьем месте, т.е. ABCABCACBCBAC... (подчеркнут дефект упаковки). При этом образуется кристалл, зеркально построенный (...BACBAC...) относительно дефекта упаковки, хотя плоскость (111), отвечающая этому дефекту упаковки, в кубической структуре не является зеркальной плоскостью.

Таким образом, показано, что протекание процессов двойникования в фуллеритовых пленках обусловлено сравнительно низкой температурой подложки, высоким пересыщением, существенным различием термических коэффициентов расширения пленки и подложки, а также малой величиной модуля сдвига фуллерита.

### **3.2. Влияние температуры подложки и скорости осаждения на фазовый состав и структуру фуллеритовых пленок**

Типичные микроэлектроннограммы фуллеритовых плёнок, осаждённых на стеклянную подложку при температурах подложки 20 °С и 160 °С, приведены на рис. 3.14. Как видно из рис. 3.14, на микроэлектроннограммах присутствуют рефлексы кристаллической фазы, лежащие на кольцах, и диффузионные гало, что свидетельствует о наличии в плёнках двух фаз: кристаллической и аморфной.

Расчёт межплоскостных расстояний и индицирование рефлексов кристаллической фазы плёнки, осажденной при  $t_n = 20$  °С (табл. 3.5) показали, что она является фуллеритом  $C_{60}$  с гранецентрированной кубической решёткой. Отсутствие отражения от плоскости (200) согласуется с данными работ [38, 53] и связано с неупорядоченностью в упаковке молекул  $C_{60}$  в плоскостях типа {100}. Среднее значение параметра решётки фуллерита составляет  $a = (1,434 \pm 0,003)$  нм.

Диффузные максимумы аморфной фазы локализованы в четырёх разных угловых областях, имеющих различную ширину. На электронно-микроскопических изображениях (рис. 3.6) аморфной фазе соответствуют белые участки.

Электронно-микроскопическое исследование морфологии фуллеритовых плёнок (рис. 3.6, б, г) позволило оценить распределение кристаллитов фуллерита по размерам и долю аморфной фазы.

В полученных фуллеритовых плёнках не зависимо от температуры подложки распределение кристаллитов по размерам описывается законом, близким к нормальному. Размеры кристаллитов при  $t_n = 20$  °С лежат в интервале

150...280 нм, наиболее вероятный размер –  $\langle l \rangle = 220$  нм. Эти данные подтверждаются результатами определения среднего размера кристаллитов по числу рефлексов на дифракционных кольцах кристаллической фазы:  $L_{\text{ср}} = (270 \pm 20)$  нм. Доля аморфной фазы, оцененная методом секущих, составляет  $(20 \pm 3)$  %.

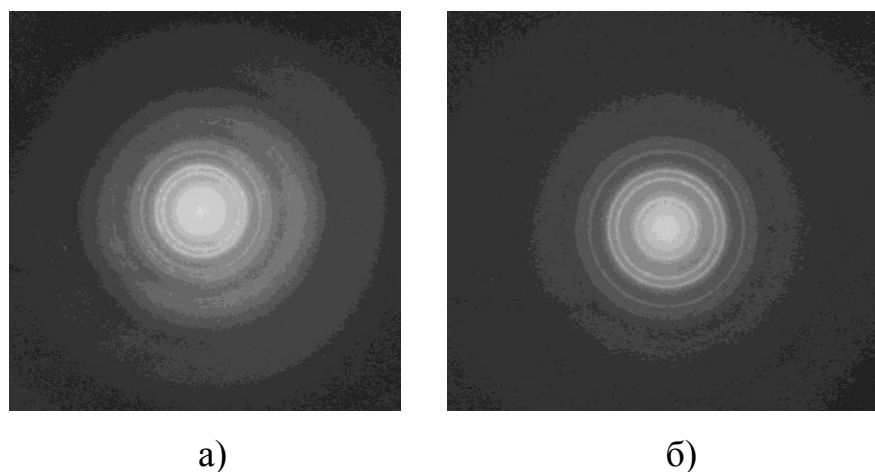


Рис. 3.14. Типичные микроэлектронограммы фуллеритовых плёнок, осаждённых на стеклянные подложки с разными температурами: а) 20 °С; б) 160 °С

Таблица 3.5

**Индексирование кристаллической фазы фуллеритовых плёнок.**

№ п/п	$D$ , мм	$d_{HKL}$ , нм	$HKL$	$a \pm 0,005$ , нм
1	5,0	0,838	111	1,451
2	8,5	0,493	220	1,394
3	10,0	0,419	222	1,451
4	13,0	0,325	331	1,417
5	14,25	0,294	422	1,440
6	15,0	0,279	333	1,450



Повышение температуры подложки от 20 °С до 160 °С способствует уменьшению доли аморфной фазы до  $(9 \pm 0,5) \%$ , что подтверждается заметным снижением интенсивности диффузионных максимумов (рис. 3.14, б).

Влияния температуры подложки на параметр решётки кристаллической фазы  $C_{60}$  не установлено. В пределах погрешности эксперимента он остаётся неизменным. В то же время в дифракционной картине кристаллической фазы, сформированной в плёнке на подложке при  $t_{\text{п}} = 160 \text{ °С}$ , наблюдается неравномерное распределение точечных рефлексов на дебаевских кольцах. Это свидетельствует о появлении преимущественной ориентации кристаллитов этой фазы.

Диапазон размеров кристаллитов несколько расширяется 240...450 нм (рис. 3.6, з). Средний размер кристаллитов, оцененный по числу рефлексов на дифракционных кольцах, составляет  $L_{\text{ср}} = (360 \pm 10) \text{ нм}$  и в пределах погрешности совпадает с результатом, полученным методом секущих по электронно-микроскопическим изображениям.

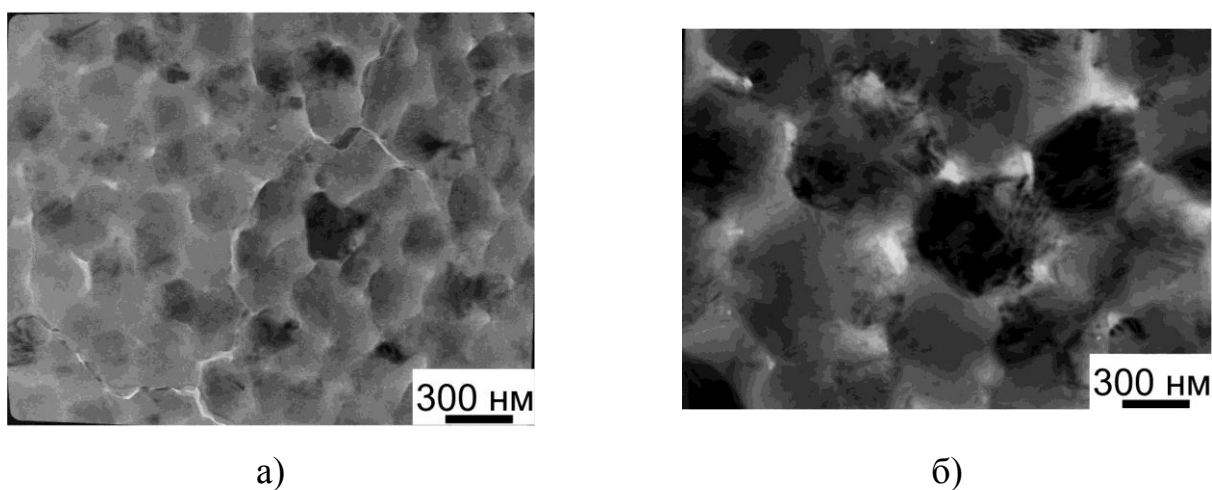


Рис. 3.15. Дислокационная структура фуллеритовых плёнок в зависимости от температуры стеклянной подложки,  $\times 30$  тыс.: а)  $t_{\text{п}} = 20 \text{ °С}$ ; б)  $t_{\text{п}} = 160 \text{ °С}$

Особенностью дислокационной структуры плёнок на подложке, нагретой до 160 °С, является объединение дислокаций в пары (рис. 3.15, з). Объединение дислокаций в пары, является признаком, по которому устанавливают наличие

сверхструктурных дислокаций, характерных для упорядоченных структур с антифазной границей. Плотность дислокаций в плёнках на нагретой подложке существенно ниже и составляет  $(4,3 \pm 0,5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, повышение температуры подложки от комнатной ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  способствует снижению в фуллеритовой плёнке доли аморфной составляющей от 20 % до 9 %, и плотности дислокаций от  $1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , т.е. повышению структурного совершенства плёнок.

Следует также отметить влияние вида подложки при низких температурах. Например, при понижении температуры стелянной подложки до  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$  получались поликристаллические пленки, а на сапфировых подложках (на всех подложках с тремя ориентациями) – аморфные пленки. Коэффициент теплопроводности стекла –  $1 \text{ Вт}/(\text{м К})$ , коэффициент теплопроводности сапфира –  $27,21 \text{ Вт}/(\text{м К})$  при 300 К. Можно сделать вывод, что изменение коэффициента теплопроводности в 27 раз приводит к эффективному оттоку энергии в виде тепла и, следовательно, уменьшается коэффициент диффузии фуллерита по поверхности.

При увеличении скорости осаждения фуллерена на подложку также наблюдалось изменение механизма роста фуллеритовой пленки. Так при переходе от скорости осаждения  $0,03 \text{ нм}/\text{с}$  до  $5 \text{ нм}/\text{с}$  при температуре подложки  $t_{II} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  установлено изменение механизма роста пленки от Фольмера-Вебера (островковый механизм) к спонтанному (рис. 3.7.). Установленное повышение степени кристалличности фуллеритовых пленок, осажденных на стекло, с уменьшением скорости осаждения согласуется с данными работы [76].

### **3.3. Влияние отжига фуллеритовых пленок $\text{C}_{60}$ на их фазовый состав и структуру**

Отжиг фуллеритовых плёнок, осаждённых на подложку NaCl, приводит к укрупнению фуллеритовых зерен и к изменению их формы. Они обретают правильную геометрическую форму, в основном, треугольную или

шестиугольную. Анализ микроэлектронограмм показал, что после отжига присутствуют те же ориентации, что и в неоттоженной плёнке, однако количество кристаллитов с ориентацией  $(111)C_{60} \parallel (001) NaCl$  увеличивается (рис. 3.3). После отжига толщина плёнок уменьшается, очевидно, в результате ресублимации.

Параметр решетки  $C_{60}$  после отжига плёнки уменьшается, причем степень его уменьшения в случае свежесколотой поверхности  $NaCl$  немного больший, чем для полированной.

После отжига в плёнке, сконденсированной на полированной поверхности, обнаруживаются только две ориентации зёрен  $C_{60}$   $(111)$  и  $(110) \parallel (001) NaCl$ .

Отжиг фуллеритовых плёнок, осаждённых на стеклянные подложки с  $t_{п} = 20\text{ }^{\circ}C$  и  $t_{п} = 160\text{ }^{\circ}C$ , не изменяет качественного фазового состава. Из таблицы 3.1 видно, что отжиг приводит к уменьшению толщины плёнки примерно на 20 %. Плёнки остаются аморфно-кристаллическими. Однако меняется количественное соотношение фаз: уменьшается доля аморфной фазы и, соответственно, увеличивается содержание кристаллической фазы (табл. 3.6).

Таблица 3.6

**Влияние температуры стеклянной подложки и последующего отжига на структурное совершенство фуллеритовых плёнок.**

Состояние плёнки	Температура подложки, $^{\circ}C$	Доля аморфной фазы, %	Плотность дислокаций, $см^{-2}$
Исходное	20	$20 \pm 3$	$1,4 \cdot 10^{11}$
	160	$9,0 \pm 0,5$	$4,3 \cdot 10^{10}$
После отжига при $150\text{ }^{\circ}C$ в течение 4 часов	20	$15 \pm 2$	$1,1 \cdot 10^{11}$
	160	$7,0 \pm 0,5$	$7,1 \cdot 10^{10}$

В результате отжига наблюдается изменение в размерах кристаллитов в плёнках, осаждённых при  $t_{п} = 20\text{ }^{\circ}C$ . Диапазон размеров кристаллитов 160...350 нм. Средний размер кристаллитов, оцененный методом секущих, составляет  $(250 \pm 10)$  нм. Средний размер кристаллитов, оцененный по числу

рефлексов на дифракционных кольцах, несколько уменьшается: для плёнки, осаждённой на подложку при комнатной температуре от 270 нм до 260 нм, а для плёнки, осаждённой на нагретую подложку от 360 нм до 330 нм.

В характере дислокационной структуры после отжига изменения наблюдаются только в плёнке, осаждённой на ненагретую стеклянную подложку. В ней появляются сверхдислокации, подтверждая тот факт, что повышение температуры подложки и последующий отжиг, по-видимому, способствуют упорядочению примесей в фуллерите. Плотность дислокаций в плёнке на не нагретой подложке в результате отжига снизилась от  $1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  до  $1,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , в то время, как в плёнке, осаждённой на нагретую подложку, наоборот, произошло увеличение плотности дислокаций от  $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  до  $7,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Наблюдающийся экспериментальный факт можно пояснить следующим образом. Отжиг, с одной стороны, способствует снижению плотности уже имеющихся дислокаций вследствие релаксации структуры и укрупнения зёрен, а с другой, инициируя дальнейшую кристаллизацию аморфной фазы, способствует образованию мелких кристаллитов, а значит, большого числа межкристаллитных границ, которые имеют дислокационную природу. При отжиге плёнок, осаждённых на нагретую стеклянную подложку, преобладает второй фактор (табл. 3.6).

Таким образом, отжиг фуллеритовых плёнок снижает долю аморфной фазы, причём степень снижения в пределах погрешности практически не зависит от температуры подложки. Для плёнок, осаждённых на не нагретую подложку, степень снижения доли аморфной фазы составляет 25 %, а в случае нагретой – 22 %. Более существенно на содержание аморфной фазы влияет температура подложки. Степень снижения доли аморфной фазы при повышении температуры от 20 °С до 160 °С достигает 55 %.

При улучшении вакуума с  $4 \cdot 10^{-5}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр отжиг фуллеритовых плёнок на подложке NaCl приводит к формированию тетраэдров дефектов упаковки, что может быть связано с диссоциацией дислокационных петель Франка (рис. 3.16 а) [137]. Эти тетраэдры образованы дефектами упаковки в четырех гранях тетраэдра

{111}, связанных сидячими дислокациями с вектором Бюргера  $\vec{b} = \frac{1}{6}\langle 110 \rangle$  на ребрах тетраэдра, что свидетельствует о малой энергии дефектов упаковки в фуллеритах [138].

Отжиг фуллеритовых пленок, полученных на подложке NaCl, приводит к укрупнению кристаллитов и появлению текстуры рекристаллизации за счет поворота кристаллитов вокруг нормали к плоскости пленки [111], приводящего к уменьшению их азимутальной разориентировки. При этом плотность дислокаций снижается, из неупорядоченного массива дислокаций образуются малоугловые границы (рис. 3.16 б).

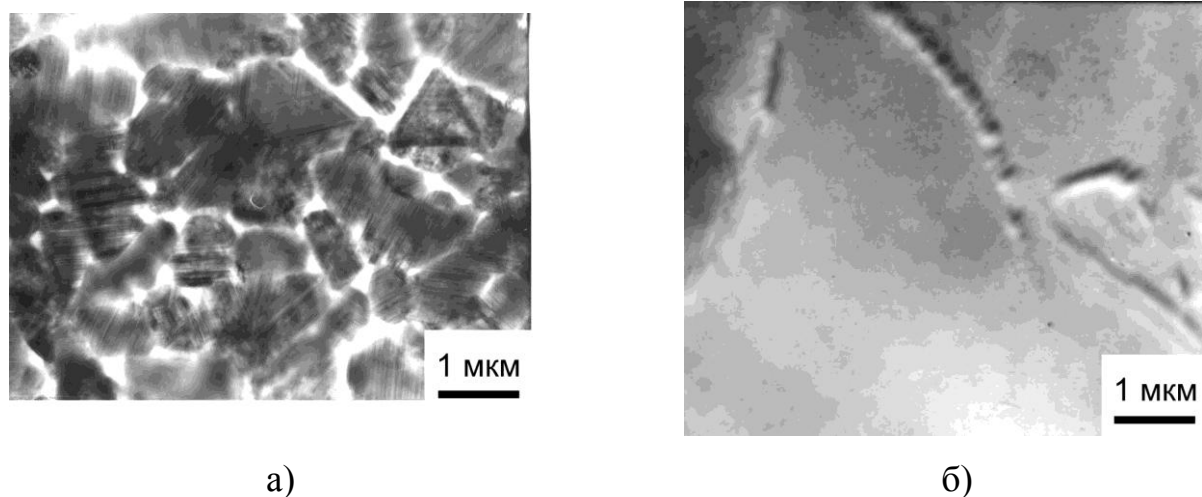


Рис. 3.16. Дефекты упаковки (а) и дислокации (б)

После отжига фуллеритовых пленок, осажденных на титановой подложке, методом рентгеновской дифракции было установлено образование новой фазы (рефлексы обозначены на дифрактограммах – «х») как для композита  $\text{Ti/TiO}_2\text{/C}_{60}$ , так и для  $\text{Ti/TiH}_2\text{/C}_{60}$  (рис. 3.17). Параметры решетки фуллеритовой ГЦК фазы после отжига уменьшились для обоих композитов и составили:  $a = (1,407 \pm 0,012)$  нм для  $\text{Ti/TiO}_2\text{/C}_{60}$  композита и  $a = (1,412 \pm 0,012)$  нм для  $\text{Ti/TiH}_2\text{/C}_{60}$  композита. Таблицы с результатами рентгеновских дифрактограм приведены в приложении А.

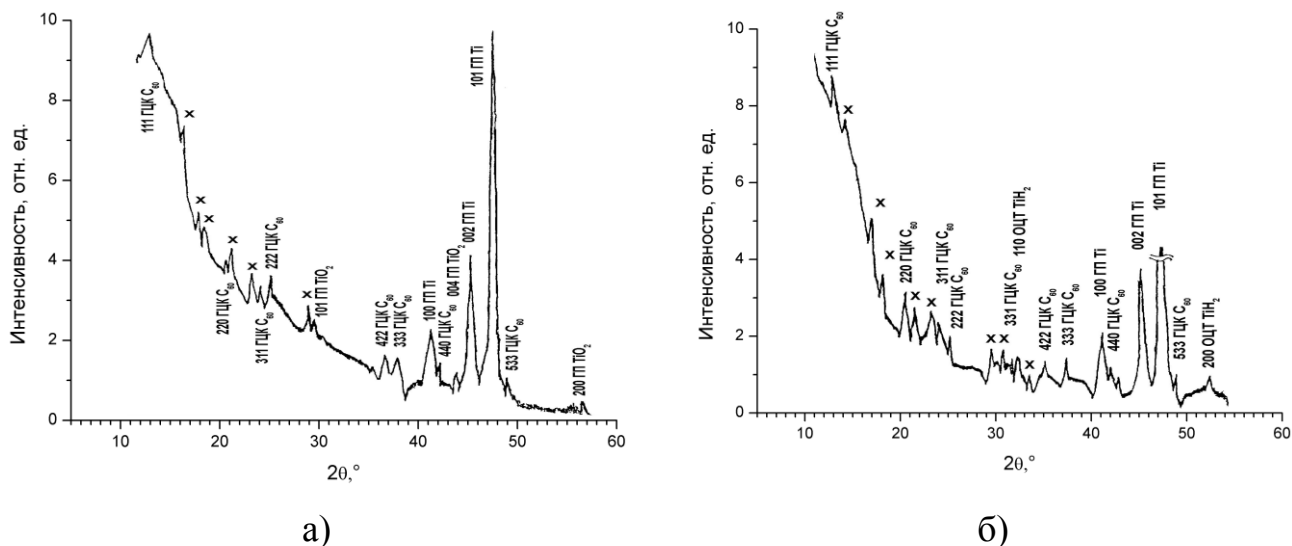


Рис. 3.17. Диффрактограммы композитов  $C_{60}/TiO_2/Ti$  (а) и  $C_{60}/TiH_2/Ti$  (б) после двухчасового отжига при температуре  $160\text{ }^\circ C$  (излучение  $Co-K_\alpha$ )

### 3.4. Оптические свойства фуллеритовых пленок

**3.4.1. Влияние подложки на оптические свойства пленок  $C_{60}$ .** В данном подразделе проведен анализ оптических свойств фуллеритовых пленок  $C_{60}$ , осажденных на аморфном стекле и монокристаллах сапфира с разной ориентацией A(110), B(100) и C(001).

Спектры оптического пропускания от фуллеритовых пленок, полученных на стеклянной подложке, приведены на рис. 3.18. По результатам измерений оптическая плотность с увеличением толщины пленок увеличивается.

На рис. 3.19 приведены спектры оптического поглощения для фуллеритовых пленок  $C_{60}$ , осажденных в вакууме на монокристаллы сапфира  $Al_2O_3$  с тремя разными кристаллографическими ориентациями.

Фуллерит  $C_{60}$  с гранцентрированной кубической решеткой является прямозонным полупроводником, поэтому ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией линейного участка  $\alpha^2 = f(E)$  к  $\alpha = 0$ .

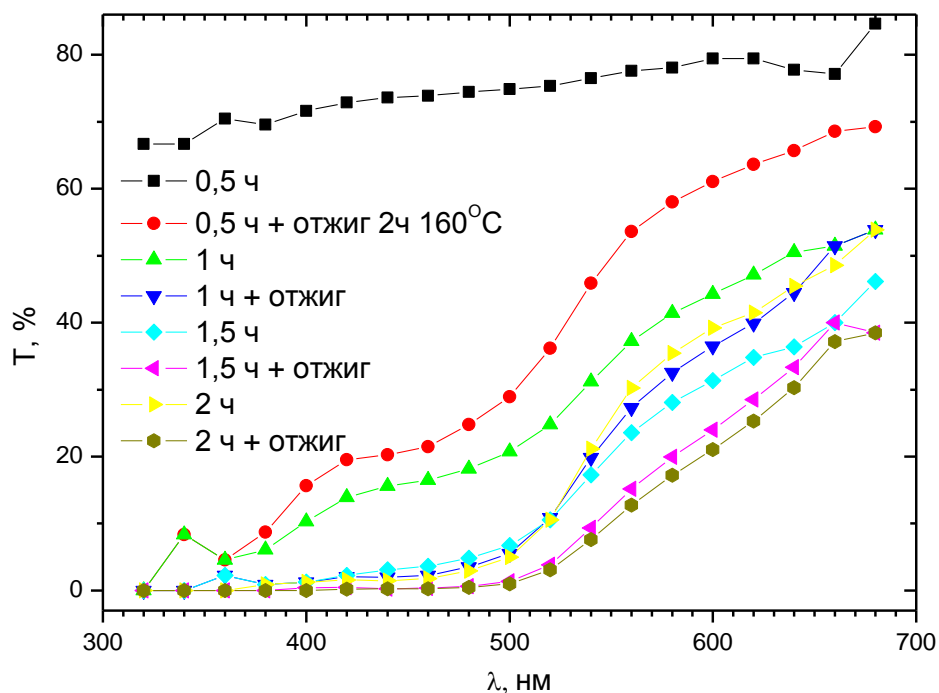


Рис. 3.18. Спектры оптического пропускания фуллеритовых пленок  $C_{60}$  полученных на стеклянных подложках

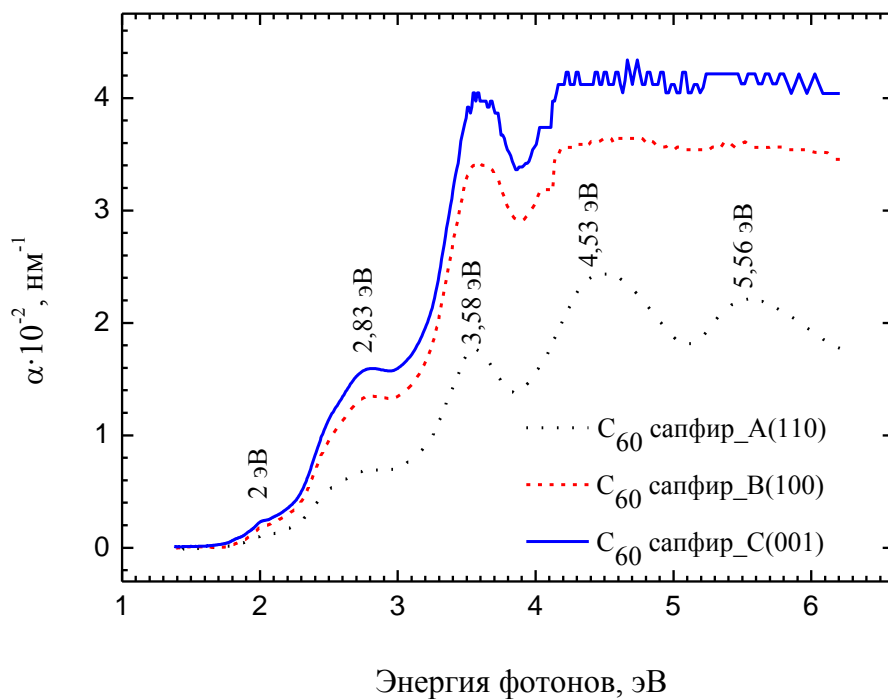


Рис. 3.19. Спектры оптического поглощения фуллеритовых пленок, полученных на монокристаллах сапфира

Из зависимости коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов было установлено, что ширина запрещённой зоны фуллеритовых плёнок практически не зависит от кристаллографической ориентации подложки сапфира и составляет  $\Delta E_g = (2,15 \pm 0,03)$  эВ, а для плёнок, осажденных на стеклянные подложки –  $\Delta E_g = (2,24 \pm 0,03)$  эВ. Полученные значения ширины запрещённой зоны согласуются с литературными данными [37, 139–141], в которых ширина запрещённой зоны, найденная разными методами, лежит в диапазоне 1,43...2,35 эВ.

Для выявления возможных электронных переходов экспериментальные спектры оптического поглощения раскладывали на гауссовы составляющие, общий вид которых описывается соотношением

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \exp\left[-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right],$$

где  $f(E)$  – форма кривой Гаусса,  $\sigma$  – полуширина кривой,  $E$  – энергия перехода. Для разложения спектра на составляющие и обработки экспериментальных данных использовали математические пакеты Origin и PeakFit.

Для плёнок, осаждённых на сапфировую подложку с ориентацией (110) (рис. 3.19) и толщиной  $h = 90$  нм, обнаружены оптические переходы с энергиями: 1,88 эВ; 2,0 эВ; 2,70 эВ; 3,58 эВ; 4,53 эВ; 5,56 эВ.

Для плёнок, осаждённых на сапфировую подложку с ориентацией (100) (рис. 3.19) и толщиной  $h = 300$  нм, выявлены следующие оптические переходы с энергиями: 1,48 эВ; 1,10 эВ; 2,07 эВ; 2,83 эВ; 3,63 эВ.

Для плёнок толщиной  $h = 400$  нм, осаждённых на сапфировую подложку с ориентацией (001) (рис. 3.19), наблюдаются оптические переходы с энергиями: 1,80 эВ; 2,82 эВ и 3,54 эВ.

Сравнивая полученные экспериментальные данные, можно заметить, что одинаковым для плёнок, полученных на подложках с разной кристаллографической ориентацией и отличающихся структурным



совершенством, является переход с энергией 2,00 эВ. Согласно литературным данным [140], оптический переход с энергией 2,00 эВ соответствует внутримолекулярному переходу  $h_u \rightarrow t_{1u}$  внутри зоны  $\gamma_3$  (рис. 1.5, б) и не зависит от совершенства структуры плёнок.

Зависимость коэффициента поглощения от толщины пленки была исследована на фуллерите, осажденном на сапфировую подложку с кристаллографической плоскостью (100) при температуре  $-190^\circ\text{C}$  (рис. 3.20).

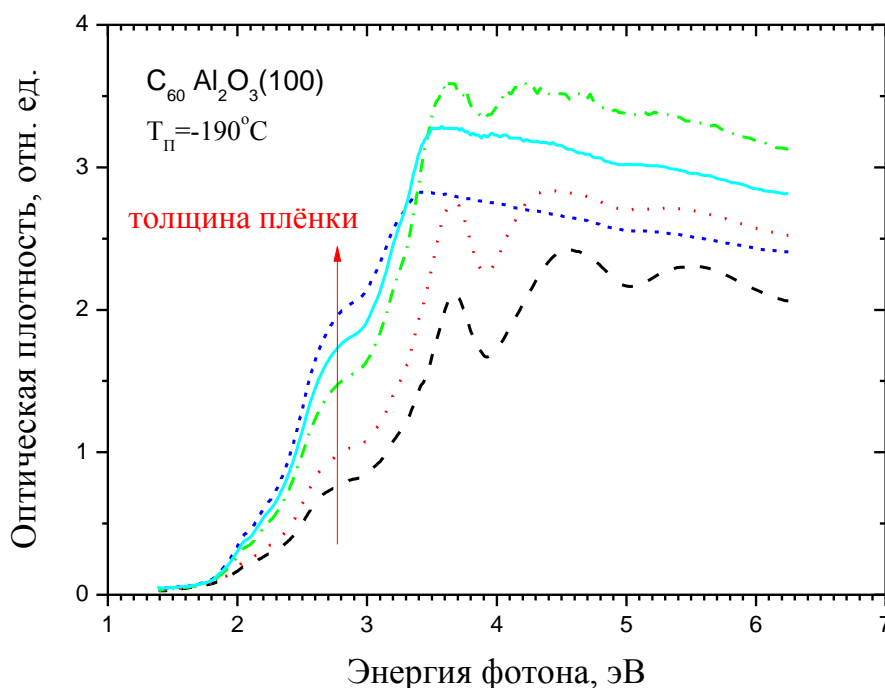


Рис. 3.20. Зависимость спектра поглощения от толщины фуллеритовых плёнок, осаждённых на плоскость (100) сапфира при температуре подложки  $-190^\circ\text{C}$

Из спектров видно, что с увеличением толщины пленки происходит увеличение низкоэнергетической составляющей спектра, в то время как при достижении толщины пленки 500 нм происходит спад высокоэнергетичной составляющей. Зону 2,83 эВ можно отнести на счет экситона с переносом заряда по следующим соображениям: она не наблюдается у изолированной молекулы, её энергия выше, чем наименьшего экситона Френкеля, ширина зоны больше 0,5 эВ,

т.е. ширины твёрдотельного  $C_{60}$ . При увеличении толщины пленки зона, соответствующая переходу  $h_g \rightarrow t_{1u}$ , немного смещается в сторону низких энергий, что согласуется с [142].

**3.4.2. Влияние температуры подложки и отжига на оптические свойства пленок  $C_{60}$ .** Как было показано в подразделе 3.3. отжиг приводит к уменьшению дефектной структуры плёнки в результате рекристаллизации, что в свою очередь проявляется на спектрах поглощения в увеличении коэффициента поглощения, а также изменении формы кривой. Сравнивая неотожженную и отожженную  $C_{60}$  пленку, с одинаковым временем напыления, мы видим, что после отжига толщина плёнки уменьшается на  $\sim 20\%$  (Таблица 3.1.). Коэффициент поглощения, напротив, увеличивается (рис. 3.18), тем самым коррелируя с результатами электронномикроскопических исследований из-за увеличения доли кристаллической фазы и уменьшения дефектности кристаллической структуры. Из зависимости коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов была определена ширина запрещенной зоны отожженных фуллеритовых пленок  $C_{60}$ , которая составила  $\Delta E_g = (2,24 \pm 0,03)$  эВ.

Установлено, что ширина запрещённой зоны фуллеритовых плёнок практически не зависит от температуры подложки и составляет для плёнки, осажденной на ненагретую подложку  $\Delta E_g = (2,24 \pm 0,03)$  эВ, а для плёнки на подложке  $t_{п} = 160$  °С –  $\Delta E_g = (2,26 \pm 0,03)$  эВ.

Установлено, что ширина запрещенной зоны аморфных фуллеритовых пленок зависит от их толщины. При толщинах 150 нм и 343 нм она составляет  $(2,30 \pm 0,02)$  эВ, а с увеличением толщины пленок от 747 нм до 1346 нм ширина запрещенной зоны увеличивается до  $(2,35 \pm 0,02)$  эВ.

Установленное уменьшение ширины запрещенной зоны для аморфно-кристаллических пленок по сравнению с аморфными пленками согласуется с данными работы [77], в которой показано, что ширина запрещенной зоны фуллерита  $C_{60}$  уменьшается с увеличением степени его кристалличности.

Для плёнок, осаждённых на ненагретую стеклянную подложку ( $t_{п} = 20$  °С,  $h = 118$  нм) обнаружены оптические переходы с энергиями 1,29 эВ, 1,77 эВ,

2,00 эВ, 2,48 эВ и 2,96 эВ. Для плёнок, сформированных на нагретой подложке ( $t_{\text{п}} = 160$  °С,  $h = 338$  нм), выявлены четыре оптических перехода с энергиями 1,55 эВ, 1,83 эВ, 2,00 эВ и 2,48 эВ.

Измеренная величина коэффициента поглощения ( $\alpha = 2,8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) при энергии кванта 2,00 эВ для более дефектной плёнки ( $t_{\text{п}} = 20$  °С) меньше, чем для более совершенной структуры в пленке ( $t_{\text{п}} = 160$  °С) –  $\alpha = 36,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ .

Сравнивая спектры на рис. 3.21, можно отметить, что влияние отжига на спектры поглощения проявляется в сглаживании особенностей длинноволновой области спектра и уменьшении поглощения в этой области.

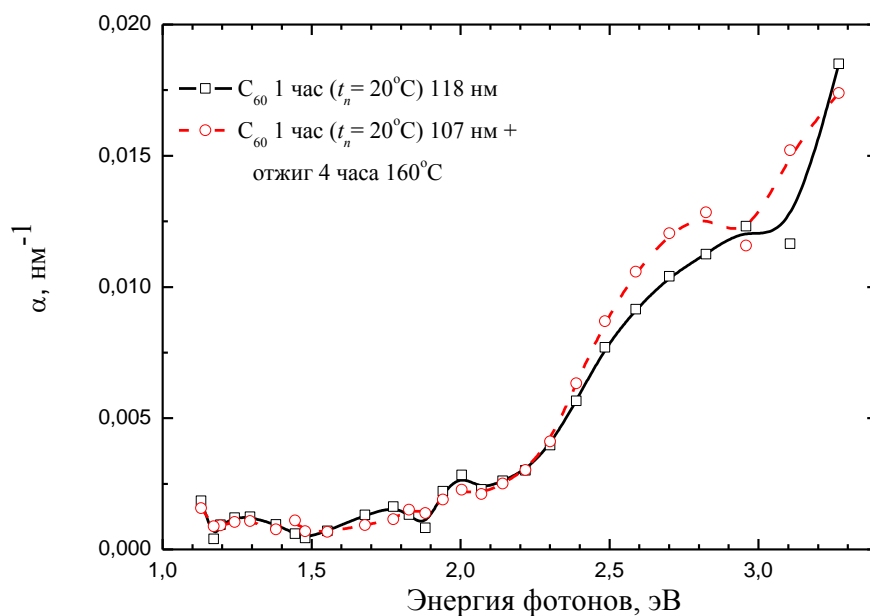


Рис. 3.21. Спектры оптического поглощения фуллеритовых пленок полученных на аморфном стекле

Разложение экспериментальных спектров поглощения на гауссовы составляющие позволило выделить оптические переходы с энергиями 1,31 эВ, 1,82 эВ, 2,00 эВ, 2,48 эВ и 2,82 эВ.

Отжиг приводит к смещению низкоэнергетических переходов в сторону больших энергий (от 1,29 эВ к 1,31 эВ; от 1,77 эВ к 1,82 эВ). Величина смещения в результате отжига совпадает с наблюдавшейся при повышении температуры

подложки. Поскольку отжиг повышает структурное совершенство плёнок, снижая долю аморфной составляющей и плотность дислокаций, то можно утверждать, что изменения спектров поглощения для отожжённых плёнок в длинноволновой области связаны со структурными особенностями плёнок.

Этот вывод подтверждается данными, полученными для отожженных плёнок, которые осаждались на нагретые подложки. Отжиг плёнок, осаждённых на нагретую подложку, как и в случае ненагретой подложки, смещает низкоэнергетические переходы в область больших энергий.

Отжиг плёнок независимо от температуры подложки не оказывает влияния на переход с энергией 2,00 эВ, поскольку этот переход соответствует внутримолекулярному переходу и не зависит от совершенства структуры плёнок.

В таблице 3.7. приведены результаты исследования, отражающие взаимосвязь переходов, наблюдающихся в длинноволновой области спектра, с параметрами структурного совершенства плёнок, осажденных на стеклянные подложки.

Таким образом, температура подложки влияет на степень совершенства фуллеритовых плёнок, определяет особенности спектров поглощения в длинноволновой области при энергиях, меньших ширины запрещённой зоны. Эти особенности заключаются в появлении переходов, связанных с возникновением экситонов Френкеля. Уменьшение доли аморфной фазы и плотности дислокаций смещает переход в область больших энергий и снижает коэффициент поглощения в низкоэнергетической области.

Таблица 3.7

**Влияние структурного совершенства плёнок на длинноволновую часть спектра поглощения.**

Состояние плёнки	Температура подложки, °С	Доля аморфной фазы, %	Плотность дислокаций, см <sup>-2</sup>	1-й переход			2-й переход		
				$E_1$ , эВ	$E_1^*$ , эВ	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>	$E_2$ , эВ	$E_2^*$ , эВ	$\alpha$ , см <sup>-1</sup>
Исходная	20	20,0	$14 \cdot 10^{11}$	1,29	1,30	$13,2 \cdot 10^3$	1,77	1,81	$16,9 \cdot 10^3$
	160	9,0	$4,3 \cdot 10^{10}$	1,55	1,55	$6,6 \cdot 10^3$	1,83	1,81	$10,2 \cdot 10^3$
После отжига при 150 °С в течение 1 часа	20	15,0	$11,0 \cdot 10^{10}$	1,31	1,30	$10,9 \cdot 10^3$	1,82	1,81	$15,4 \cdot 10^3$
	160	7,0	$7,1 \cdot 10^{10}$	1,55	1,55	$5,6 \cdot 10^3$	1,83	1,81	$11,2 \cdot 10^3$

$E_1^*$  и  $E_2^*$  – литературные данные [37]

### 3.5. Влияние структурного совершенства фуллеритовых пленок $C_{60}$ на их оптические свойства

Для фуллеритовых плёнок, осаждённых на стекло, при облучении видимым светом низкоэнергетичный оптический переход при  $E_1 = 1,29...1,55$  эВ связан с переходом электронов из валентной зоны на локализованный уровень аморфной фазы (рис. 3.22), а при  $E_2 = 1,77...1,83$  эВ – с переходом электрона с уровня дислокационной зоны в зону проводимости.

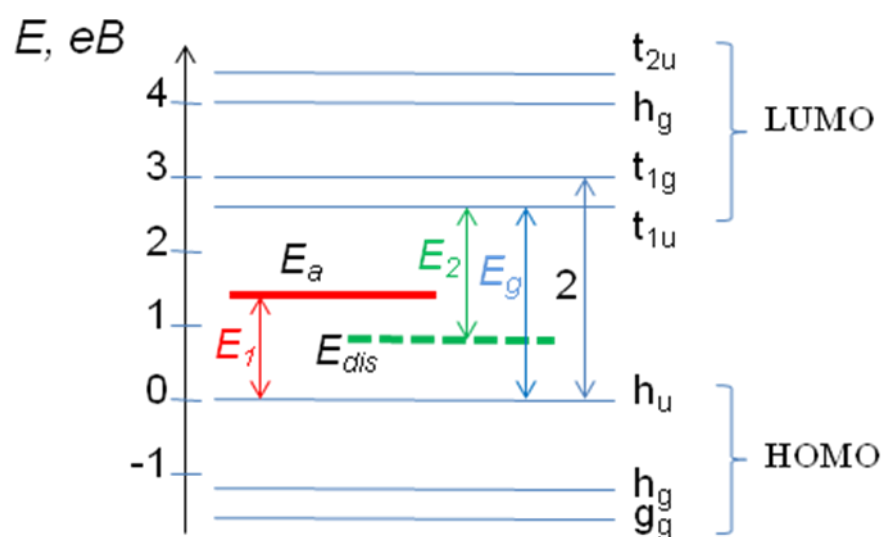


Рис. 3.22. Энергетическая диаграмма для фуллерита с указанными энергетическими уровнями для аморфной фазы  $E_a$ , и уровнем для дислокаций  $E_{dis}$

Низкоэнергетичный переход соответствует энергии  $E_1 = 1,48$  эВ и присутствует в спектрах поглощения для плёнок, осаждённых на поверхности (100) сапфира. Эти плёнки отличаются наибольшим содержанием аморфной фазы. Для плёнок, полученных на сапфировых подложках с другой ориентацией, в спектрах поглощения такой переход отсутствует, а сами плёнки имеют незначительную долю аморфной составляющей. Таким образом, можно утверждать, что переход с  $E_1 = 1,48$  эВ, связан с присутствием в плёнке аморфной фазы.

Переход с энергией  $E_2 = 1,80 \dots 1,90$  эВ (табл. 3.7) связан с дислокационной структурой плёнок. Наблюдается смещение этого перехода в область больших энергий при снижении плотности дислокаций.

Согласно [143, 144], из-за топологического беспорядка аморфных полупроводников в запрещённой зоне возникают локализованные состояния, которые формируют “хвосты” плотности состояний выше валентной зоны и ниже зоны проводимости. Хвосты локализованных состояний распространяются в запрещённую зону на несколько десятых электрон-вольта.

За счёт дефектов кристаллического строения (дислокаций в том числе) вблизи середины запрещённой зоны возникает дополнительная зона энергетических уровней [145]. Тот факт, что эти линии с высокой точностью аппроксимируются гауссовой зависимостью, свидетельствует о том, что переходы с  $E_1 = 1,48$  эВ и  $E_2 = 1,80 \dots 1,90$  эВ являются оптическими переходами между локализованными состояниями. Эта возможность может быть реализована вследствие особенностей электронной структуры плёнок, содержащих аморфную составляющую и большое число дислокаций.

Переход с энергией  $2,70 \dots 2,83$  эВ в работах [146, 145] связывают с СТ-экситонами – экситонами с переносом заряда, у которых заряды (электрон и дырка) расположены на разных молекулах, поэтому такие переходы называют межмолекулярными.

Переход с энергией  $3,54 \dots 3,63$  эВ соответствует зоне  $D$  и относится к дипольно-разрешённым оптическим переходам  $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$  (рис. 1.5, рис. 1.6).

Переход с энергией  $4,53$  эВ соответствует оптическому переходу между уровнями  $h_u \rightarrow h_{2g}$ , а переход с энергией  $5,56$  эВ – оптическому переходу  $h_g, g_g \rightarrow t_{2u}$ .

Согласно литературным данным [146], зона  $D$  существенно уменьшается в легированных фуллеренах из-за заполнения наинизшего состояния зоны проводимости, созданной молекулярными состояниями  $t_{1u}$ . В наших

экспериментах положение этого перехода связано с плотностью дислокаций: чем меньше плотность дислокаций, тем выше энергия этого перехода.

Шокли предложил рассматривать дислокацию как лишнюю атомную полуплоскость, атомы которой будут иметь незаполненную валентную электронную оболочку. Следовательно, такие атомы будут вести себя как акцепторы. Эти идеи были развиты Ридом, который исходил из того, что дислокации создают в запрещённой зоне ряд близкорасположенных акцепторных уровней, энергия которых равна энергии электрона, захваченного на незаполненную связь атома, т.е. влияние дислокации в таком рассмотрении тождественно легированию кристалла примесными атомами. Положения максимумов и высоты гауссовых составляющих, по которым определены энергии переходов, заметно зависят от структурного совершенства плёнок. Низкоэнергетические переходы с энергиями 1,29 эВ и 1,77 эВ для более дефектной плёнки смещаются при повышении совершенства плёнок в область больших энергий, а величины коэффициентов поглощения соответствующих квантов видимого света снижаются.

Согласно литературным данным, энергии этих переходов соответствуют энергиям возникновения экситонов Френкеля, запрещённых для молекул  $C_{60}$ , но возможных для твердотельного фуллерита  $C_{60}$ . Эта возможность может быть реализована вследствие особенностей электронной структуры плёнок, содержащих аморфную составляющую и большое число дефектов, особенно дислокаций.

Тот факт, что линии с энергиями 1,29 эВ и 1,77 эВ с высокой точностью аппроксимируются гауссовой зависимостью, свидетельствует о возможности оптических переходов между локализованными состояниями.

Поскольку коэффициент поглощения при энергиях квантов видимого света, соответствующих энергии  $E_1 = 1,29$  эВ, линейно зависит от доли аморфной составляющей в аморфно-кристаллических пленках (рис. 3.23), то можно полагать, что оптический переход с такой энергией соответствует



переходу электрона из валентной зоны на уровень, созданный аморфным состоянием в запрещенной зоне, т. е. поглощение этих квантов обусловлено топологическим беспорядком в аморфных и аморфно-кристаллических пленках.

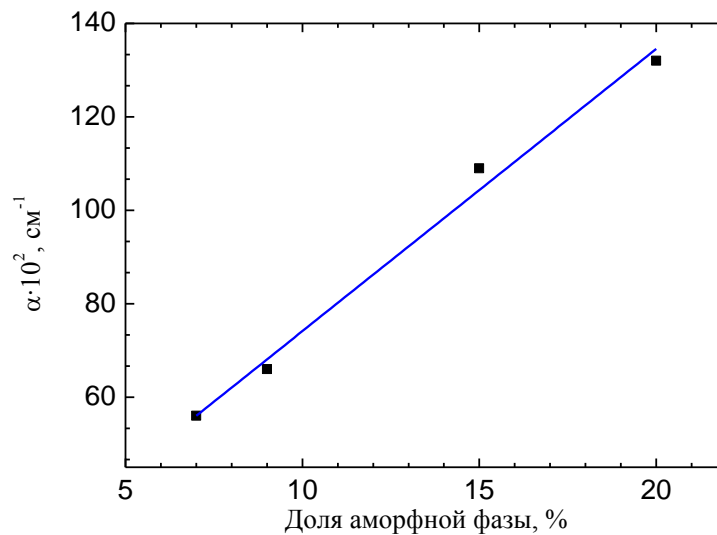


Рис. 3.23. Зависимость коэффициента поглощения квантов с энергией  $E_1 = 1,29$  эВ от содержания аморфной фазы в аморфно-кристаллических фуллеритовых пленках

Линейная зависимость наблюдается для  $\alpha(E_2) = f(\rho)$  (рис. 3.24) для квантов с энергией  $E_2 = 1,77$  эВ, поэтому можно полагать, что второй переход соответствует переходу электрона из дислокационных уровней в запрещенной зоне в зону проводимости, т. е. второй низкоэнергетический пик поглощения можно связать с дислокационным поглощением.

Таким образом, на основании комплексного исследования структурного совершенства фуллеритовых плёнок, осаждённых на стекло, и их оптических свойств установлена природа поглощения видимого света в длинноволновой области.

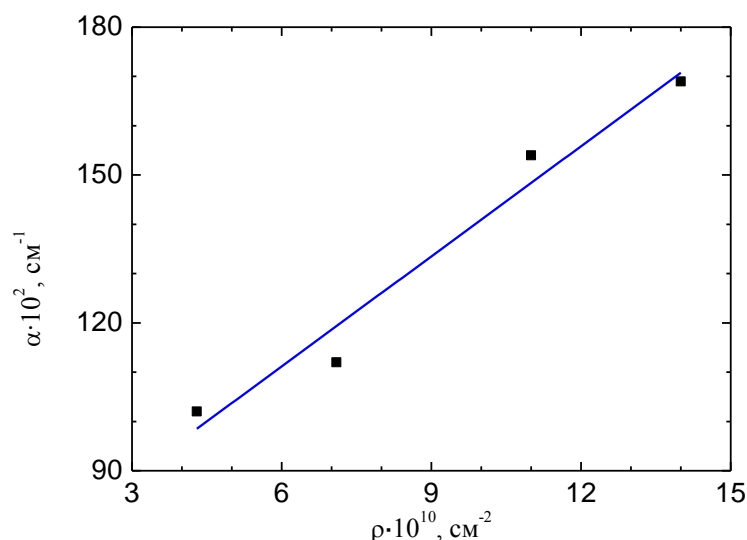


Рис. 3.24. Зависимость коэффициента поглощения квантов с энергией  $E_2 = 1,77$  эВ от плотности дислокаций в кристаллитах фуллерита

Основные научные результаты, изложенные в разделе 3, опубликованы в работах [1, 3, 6, 9–11, 13, 14, 20, 22, 24–26, 30].

### 3.6. Выводы

1. Установлено, что при осаждении фуллеренов  $\text{C}_{60}$  на стекло, сапфир, NaCl и Ti в вакууме  $P_{\text{ост}} = 2 \cdot 10^{-5}$  Торр при температурах подложки меньше  $160^\circ\text{C}$  формируются аморфно-кристаллические фуллеритовые плёнки по механизму пар  $\rightarrow$  неупорядоченное (аморфное) состояние  $\rightarrow$  упорядоченное (кристаллическое) состояние, что обусловлено ограниченной подвижностью конденсируемых кластеров  $\text{C}_{60}$ .
2. Показано, что доля аморфной фазы в фуллеритовых плёнках на стекле и NaCl зависит от температуры подложки и последующего отжига. Повышение температуры подложки от  $20^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$  снижает долю аморфной фазы на 55 %, а отжиг при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течении четырёх часов – на 22–25 %. Установлено, что эволюция дислокационной структуры при отжиге аморфно-кристаллических фуллеритовых плёнок

определяется конкуренцией двух процессов: релаксации плёнок и кристаллизации аморфной фазы. При отжиге плёнок, осаждённых на не нагретую подложку, преобладает релаксация плёнки, что приводит к снижению плотности дислокаций, а при отжиге плёнок, осаждённых на нагретую подложку, преобладающий вклад в дислокационную структуру вносит кристаллизация аморфной фазы, что приводит к повышению плотности дислокаций.

3. Фазовая неоднородность фуллеритовых пленок на титане и соли (NaCl) проявляется в сосуществовании ГЦК и ГПУ фаз  $C_{60}$  при преобладании ГЦК фазы. Прослойки ГПУ фазы являются дефектами упаковки. Состояние подложек не влияет на характер этой неоднородности.
4. Особенностью фуллеритовых пленок является наличие многократно сдвойникованных островков двух типов, которые отличаются профилем: пяти- и шестиугольных, причем для титановой ( $Ti/TiO_2$ ) подложки преобладают двойники более равновесной шестиугольной формы.
5. Показано, что доля аморфной фазы в фуллеритовых пленках зависит от кристаллографической ориентации сапфировой подложки и снижается от 10 % для ориентации (100) до 1 % при ориентации сапфира (001).
6. Показана зависимость характера дислокационной структуры от состояния подложки: в пленке на окисленной поверхности титана преобладают дислокационные сетки, а на травленной – дислокации несоответствия.
7. Установлено, что природа поглощения в длинноволновой области спектра связана со структурным совершенством. Определены энергии электронных переходов, ответственных за формирование этой части спектра и показано, что повышение степени совершенства плёнок увеличивает энергию низкоэнергетических электронных переходов.
8. Показано, что при облучении плёнок видимым светом, низкоэнергетический оптический переход при  $E_1 = 1,29 \dots 1,55$  эВ связан с переходом электронов из валентной зоны на локализованный уровень

аморфной фазы, а при  $E_2 = 1,77...1,83$  эВ – с переходом электрона с уровней дислокационной зоны в зону проводимости.

9. Установлено, что переход с энергией  $E_1 = 1,48$  эВ наблюдается только при заметном (10 %) количестве аморфной фазы в плёнке и связан с переходом электронов из валентной зоны на локализованный уровень аморфной фазы.
10. Показано, что положение переходов с энергиями  $E_2 = 1,80$  эВ зависит от плотности дислокации и сдвигается в область больших энергий с уменьшением плотности дислокаций.

## РАЗДЕЛ 4

### ЛЕГИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРИТОВ МЕТАЛЛАМИ

Как было показано в подразделе 1.7, имеющийся обширный экспериментальный материал по структуре и оптическим свойствам металл-фуллеритовых пленок свидетельствует о возможности формирования широкого спектра фаз (твердые растворы на основе фуллеренов и химические соединения) и структур (от аморфных до эпитаксиальных), которые существенно влияют на свойства металл-фуллеритовых пленок. В то же время отсутствует информация об общих закономерностях формирования металл-фуллеритовых пленок, знание которых позволяло бы управлять их структурой и свойствами.

В данном разделе рассмотрены результаты легирования фуллеритовых пленок металлами Cu, Al, Ag и Au, используя метод одновременного осаждения металла и фуллерена в вакууме. Исследована кристаллическая структура, морфология и оптические свойства полученных композитных пленок металл-фуллерита.

#### 4.1. Легирование пленок C<sub>60</sub> при термическом испарении меди

Композиты получали путём вакуумной конденсации паров меди и фуллерена из разных источников на свежесколотые поверхности кристалла NaCl, нагретого до температуры 100 °С. Регулирование температуры испарителей и изменение их расположения относительно подложки обеспечивало различные плотности атомно-молекулярных потоков компонентов.

Время осаждения меди составляло 6 секунд, а фуллеренов – 1 час, что позволяло получать плёнки толщиной порядка 50–200 нм. В вакуумной камере поддерживали остаточное давление  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр.

Анализ дифракционных картин и морфологии исходных и облучённых композитов позволил установить следующее.

Одновременное осаждение паров меди и фуллеренов в вакууме на нагретую подложку NaCl приводит к формированию конденсатов с мелкозернистой текстурированной структурой (рис. 4.1, в). Наблюдаются овальные зёрна меди размером 20..60 нм, в отличие от чистых медных конденсатов (рис. 4.2, в), в которых зёрна имеют прямолинейную огранку и размеры 60..100 нм. Для меди характерна текстура с осью [100], перпендикулярной плоскости (100) подложки NaCl, которая была установлена методом электронографии (рис. 4.1, б) и (рис. 4.2, б). В случае осаждения только меди на поверхность NaCl, по результатам электронографии были установлены фазы полученной пленки: Cu и Cu<sub>2</sub>O, а также их ориентировка (110) Cu<sub>2</sub>O || (110) Cu, (110) Cu || (001) NaCl, (111) Cu || (001) NaCl, (100) Cu || (001) NaCl. Фуллеритовая фаза распределена в межзёрненном пространстве, что обуславливает особенности её контраста (рис. 4.1, в).

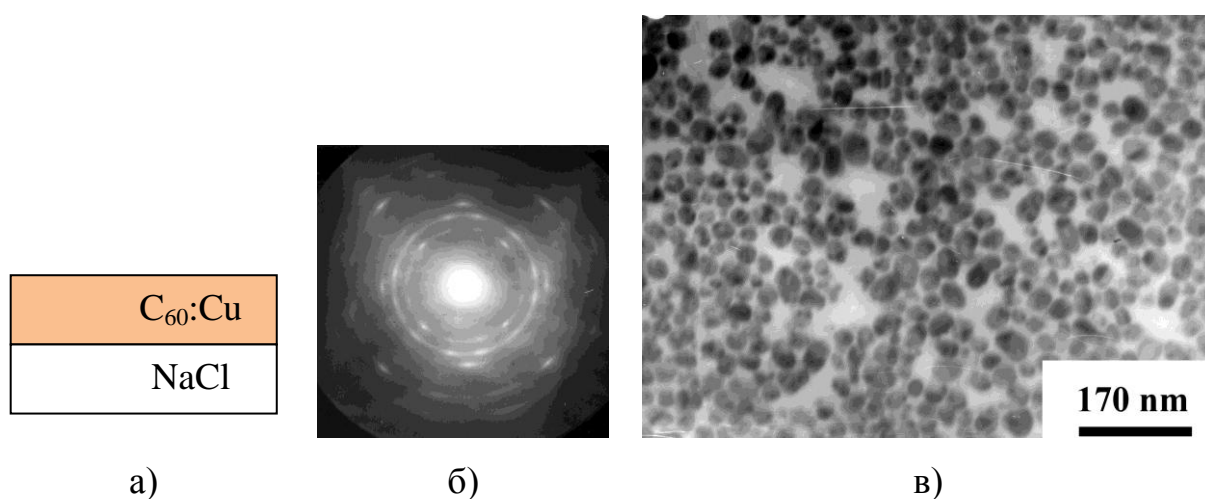


Рис. 4.1. Структура (а), электронограмма (б) и морфология (в) металлофуллеритовой пленки осажденной термически на монокристалл NaCl

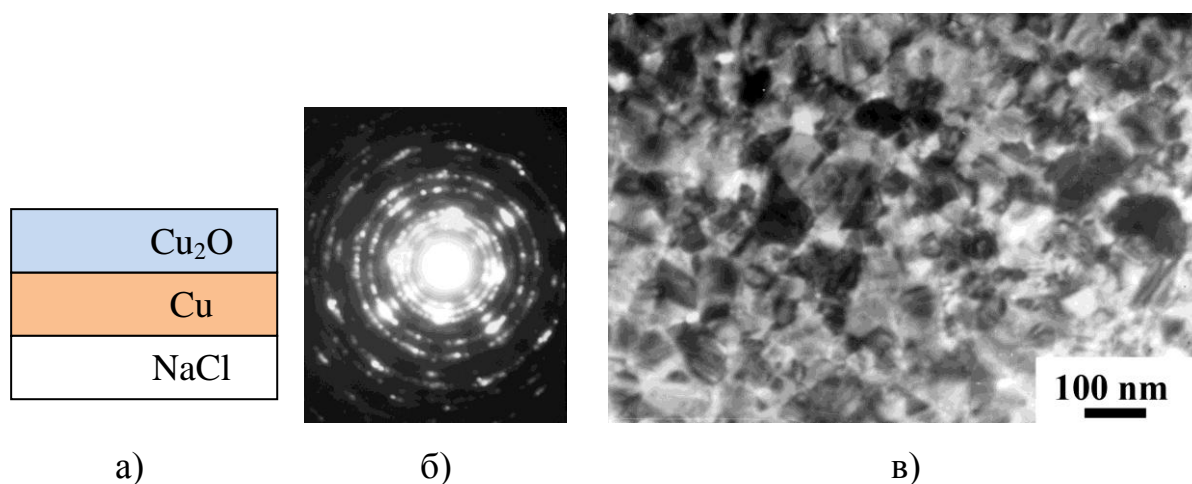


Рис. 4.2. Структура (а), электронограмма (б) и морфология (в) медной пленки осажденной термически на монокристалл  $\text{NaCl}$

Диспергирование структуры меди в композите может быть связано с адсорбированием фуллереновых молекул на поверхности растущих кристаллов, что приводит к торможению процессов их роста из-за большой массы фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

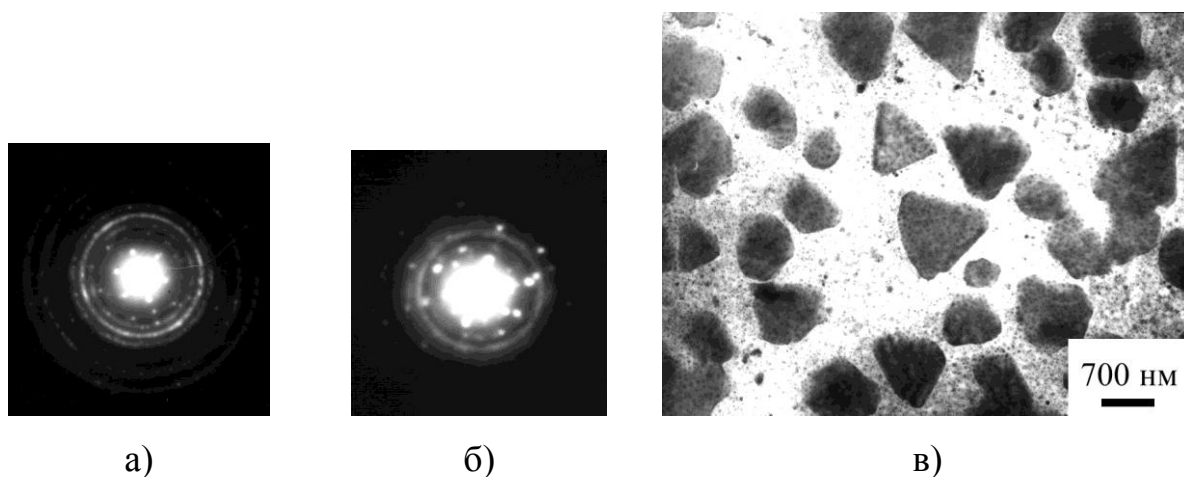


Рис. 4.3. Электронограммы (а, б) и морфология (в) фуллерит/металлофуллеритовой пленки осажденной термически на монокристалл  $\text{NaCl}$

При дальнейшем осаждении паров только из источника с фуллереновой сажой поверх нижнего слоя композита, содержащего смесь медь-фуллерен, формируются кристаллиты фуллерита  $\text{C}_{60}$  преимущественно геометрически

правильной, треугольной формы со стороной треугольника длиной 400..1000 нм, имеющие однородную гладкую поверхность (рис. 4.3, в и рис. 4.4, в). Кристаллиты ориентированы:  $[1\bar{1}\bar{1}]_{C_{60}} \parallel [100]_{Cu}$ .

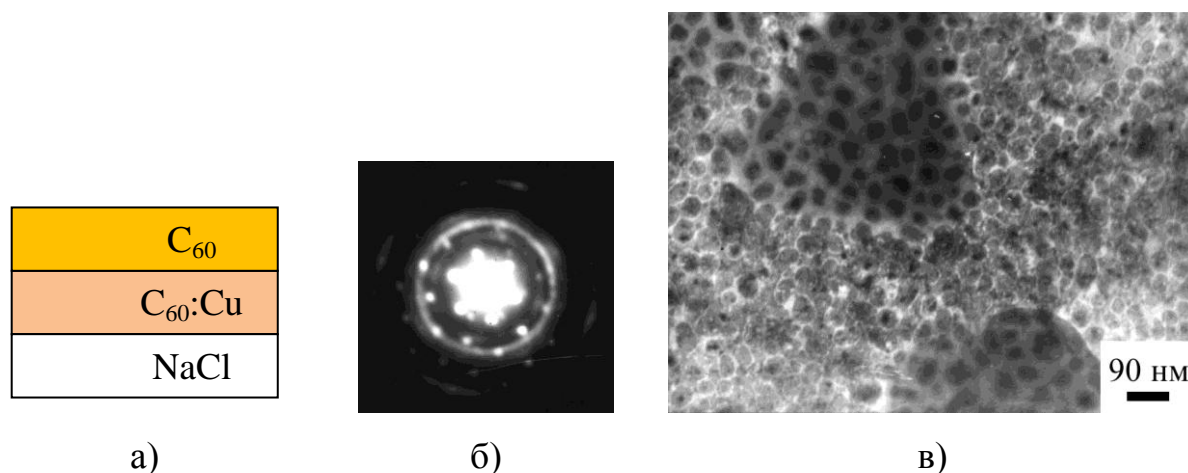


Рис. 4.4. Структура (а), электронограмма (б) и морфология (в) фуллерит/металлофуллеритовой пленки осажденной термически на монокристалл  $NaCl$

Спектр оптического поглощения медной пленки состоит из двух широких максимумом ( $\lambda_1 \approx 480$  нм и  $\lambda_2 \approx 850$  нм) (рис. 4.5), которые обусловлены внутризонными переходами в меди [147–149]. Из спектров оптического поглощения видно (рис. 4.5), что в случае композита медь-фуллерит, происходит объединение двух составляющих: поглощение от фуллерита и поглощение от медных кристаллитов. Сдвига локальных максимумов и минимумов не наблюдалось. В целом полученный композит имеет большую оптическую плотность по сравнению с чистым фуллеритом  $C_{60}$ . Эту особенность можно применить для солнечных элементов в качестве активного слоя с более эффективным поглощением.

В случае многослойных пленочных композитов медь-фуллерит (рис. 4.6) электронографическим методом было установлено, что полученный композит является двухфазным: фуллерит  $C_{60}$  с ГЦК-решеткой и медь с ГЦК-решеткой.



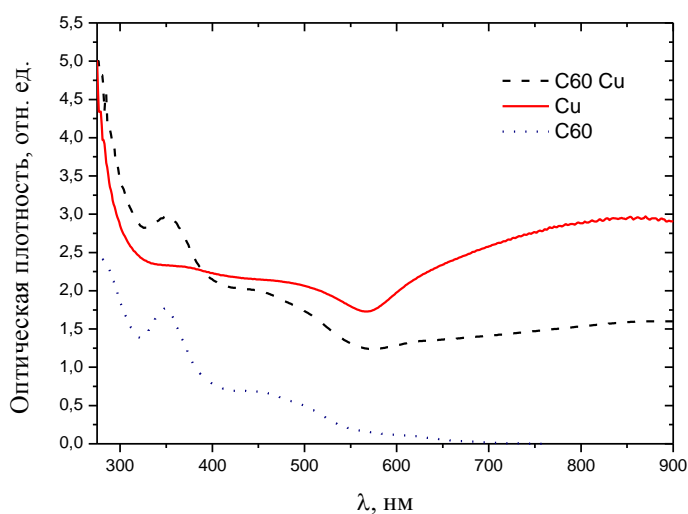


Рис. 4.5. Спектры оптического поглощения: фуллеритовой, медной и медь-фуллеритовой пленок

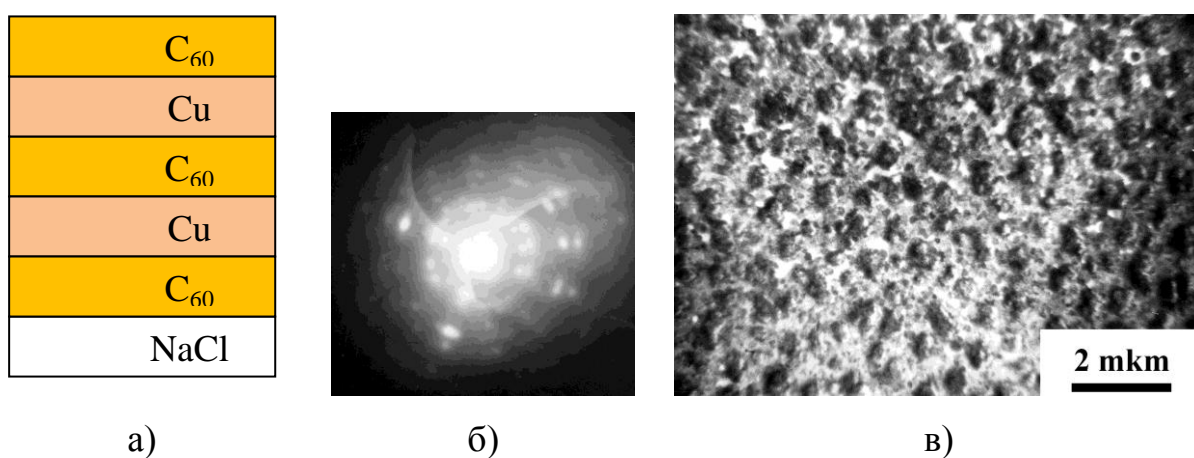


Рис. 4.6. Структура (а), электронограмма (б) и морфология (в) пятислойной металлофуллеритовой пленки осажденной термически на монокристалл NaCl

Образование новой фазы в данной пятислойной пленке установлено не было. Из электронномикроскопического снимка (рис. 4.6, в) видно, что пленка неоднородная с большим количеством дефектов.

## 4.2. Легирование пленок $C_{60}$ при искровом испарении меди

С целью уменьшения скорости испарения металла был использован искровой источник для испарения меди. Композиты получали путём вакуумной конденсации паров меди (искровой источник) и фуллерена (термический источник) на свежесколотые поверхности кристалла NaCl, нагретого до температуры  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Частота импульсов для искрового источника была 2 Гц. Время осаждения пленки составляло 1 час, что позволяло получать плёнки толщиной порядка 150 нм. В вакуумной камере поддерживали остаточное давление  $2 \cdot 10^{-5}$  Торр.

Из результатов анализа морфологии пленки (рис. 4.7, в) было установлено, что пленка поликристаллическая, с размером кристаллитов 120 – 300 нм.

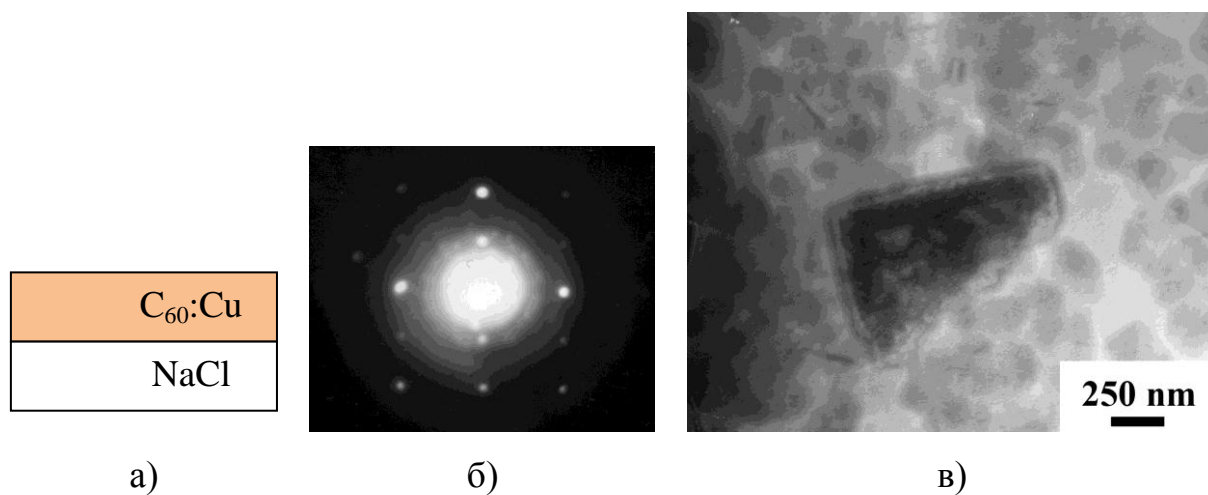


Рис. 4.7. Структура (а), электронограмма (б) и морфология (в) фуллерит/металлофуллеритовой пленки осажденной термически ( $C_{60}$ ) и искровым (Cu) методом на монокристалл NaCl

Полученная пленка имеет ГЦК-фазу с параметром решетки  $a = (1,334 \pm 0,003)$  нм. Ориентировка кристаллита медь-фуллерит (рис. 4.7, в) по результатам расчета микродифракционной картины (рис. 4.7, б) –  $(112) CuC_{60} \parallel (001) NaCl$ . Параметр кристаллической решетки композита

медь-фуллерит на  $\approx 6\%$  меньше, чем для чистой фуллеритовой пленки  $C_{60}$ , что может быть связано с образованием твердого раствора замещения.

### 4.3. Структура и оптические свойства композитных пленок Al– $C_{60}$

Были получены четыре вида плёнок, условия получения и толщина которых приведены в таблице 4.1: 1) фуллерит, осаждённый при помощи молекулярного источника; 2) фуллерит, осаждённый при помощи эффузионной ячейки; 3) алюминиевая пленка, полученная термическим методом; 4) фуллерен – алюминиевая плёнка, полученная при одновременном осаждении алюминия термическим методом и фуллерена из молекулярного испарителя.

Результаты электронно-микроскопических исследований приведены на рис. 4.8. Микродифракция (рис. 4.8) а) для пленки Al свидетельствует о поликристаллическом характере ее структуры. Яркие рефлексы дифракции на кольцах указывают на существование больших кристаллитов Al. Их средний размер зерна, определенный по электронномикроскопическим изображениям Al пленки (рис. 4.8 г, ж), составил  $(70 \pm 10)$  нм.

На рис. 4.8 б, д, з приведены дифракционная картина и морфология фуллеритовой пленки. Судя по дифракционной картине, можно сказать, что пленка аморфная и исходя из электронно-микроскопического изображения, что фуллеритовая пленка, полученная при высокой скорости осаждения  $\sim 5$  нм/с, пористая.

Фуллеритовая пленка, осажденная на стеклянную подложку при использовании эффузионной ячейки, имеет поликристаллическую структуру.

Установлено, что структура фуллеритовых пленок существенно зависит от скорости осаждения фуллерена. Влияние скорости осаждения фуллерена и температуры подложки на структуру фуллеритовых пленок было показано в подразделе 3.2. Анализ микроэлектроннограмм показал, что при осаждении фуллеренов с малой скоростью (0,03 нм/с) при всех

исследованных температурах на стеклянных подложках образуется аморфно-кристаллическая фуллеритовая пленка, о чем свидетельствует наличие дифракционных колец и диффузного гало (рис. 3.14 а).

Таблица 4.1

**Условия получения и толщина пленок**

№ пленки	Компоненты пленки	Остаточное давление в камере, $\times 10^{-5}$ Торр	Время осаждения, $t_{\text{нан}}$ , с	Толщина пленки, нм
1	Al	3,6	10	156
2	C <sub>60</sub>	4	30	150
			70	343
			150	747
			270	1346
3	Al+C <sub>60</sub>	3,2	60	334
4	C <sub>60</sub>	2,6 – 3,2	3600	92,6

При одновременном осаждении алюминия термическим методом и фуллерена из молекулярного испарителя в соотношении 1:3 формируются поликристаллические пленки. На дифракционной картине (рис. 4.8, в) не было обнаружено фазы фуллерита, что не согласуется с данными работы [154], в которой при одновременном осаждении алюминия и фуллерена в соотношении 3:1 получали твердый раствор алюминия в фуллерите.

Параметр решетки вещества пленки C<sub>60</sub>+Al совпадает с параметром решетки для пленки чистого Al. Можно предположить, что совместное осаждение Al и C<sub>60</sub> при большой скорости осаждения Al может препятствовать молекулам C<sub>60</sub> формировать кристаллиты. Поэтому фуллерен при осаждении располагается вокруг кристаллитов Al, несколько уменьшая их размер по сравнению с чистой алюминиевой пленкой.

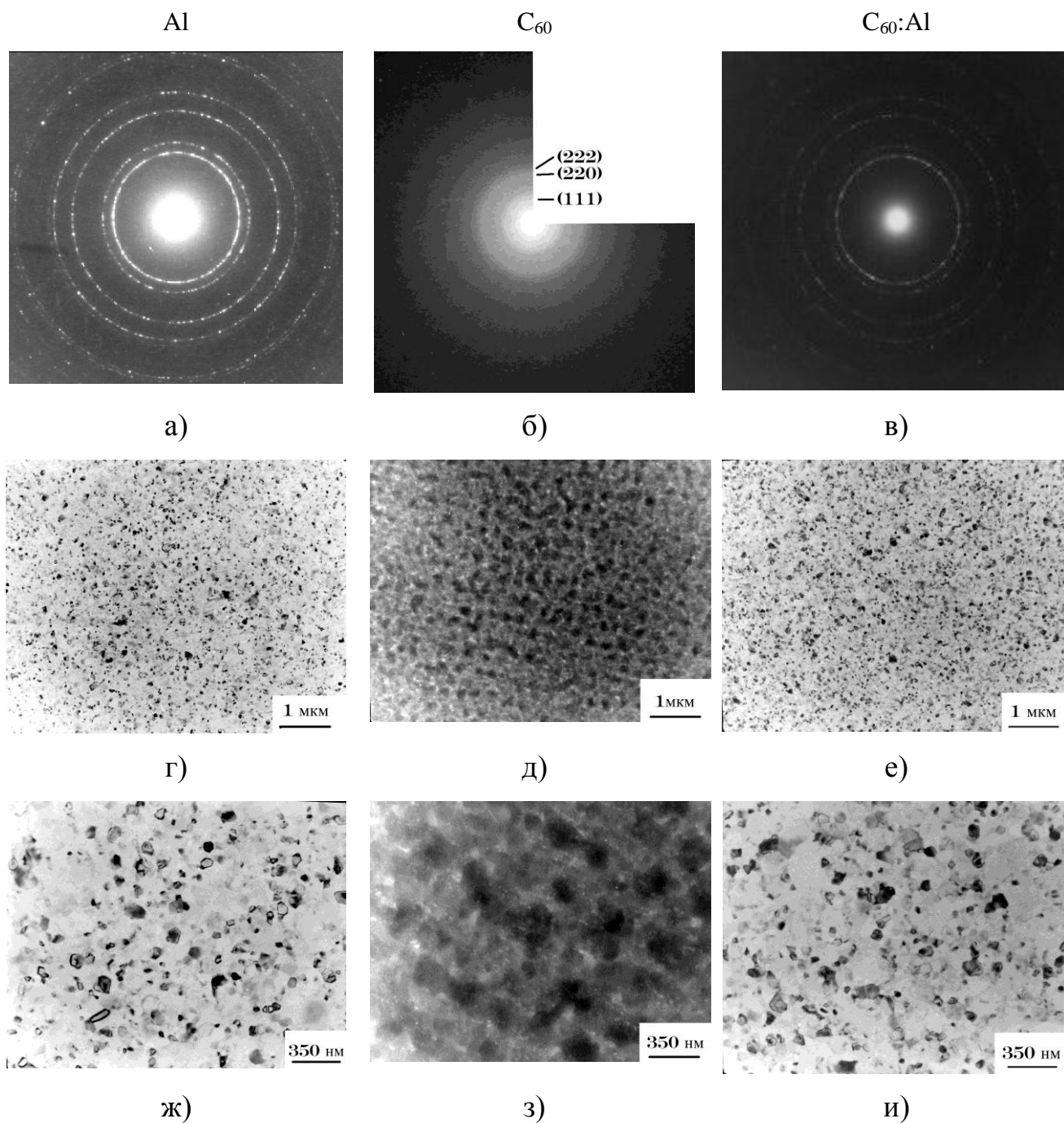


Рис. 4.8. Электронограммы (а–в) и электрономикроскопические изображения (г–и) плёнок Al (а, г, ж),  $C_{60}$  (б, д, з) и  $C_{60}+Al$  (в, е, и), осажденных на стеклянную подложку

Пленка  $C_{60} + Al$  при хранении на воздухе корродирует, в отличие от чистых Al и фуллеритовых пленок.

Сравнение спектров поглощения пленок  $C_{60}$  и пленок  $Al-C_{60}$ , нанесенных на стеклянные подложки, показало, что пики поглощения для пленок  $Al-C_{60}$  становятся менее явными, что может быть следствием взаимодействия алюминия и фуллерена.

Таким образом, на основании комплексного исследования структурного совершенства фуллеритовых пленок, осажденных на стекло, и их оптических свойств экспериментально подтверждено влияние структурного совершенства пленок на ширину запрещенной зоны. При одновременном осаждении алюминия термическим методом и фуллерена из молекулярного испарителя в соотношении 1:3 формируются поликристаллические пленки, состоящие из мелкодисперсных кристаллитов алюминия, окаймленных фуллеренами.

#### **4.4. Структура и оптические свойства композитных пленок $Au:C_{60}$**

На рис. 4.9 приведены изображения поверхности пленок, полученные при помощи растрового электронного микроскопа. Видно, что размер кристаллитов заметно зависит от толщины пленки: в пленке меньшей толщины кристаллиты мельче. Установлена зависимость электросопротивления пленок от их толщины – размерный эффект. Так, электросопротивление пленок с толщинами 21 и 12 нм равняются 70 Ом/квadrat и 150 кОм/квadrat, соответственно.

Зависимость размера кристаллитов от толщины пленки подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа пленок, который проводили методом скользящего пучка для увеличения доли исследуемой пленки (рис. 4.10). На рис. 4.10 приведены дифрактограммы чистой стеклянной подложки, пленки золота толщиной 21 нм и металл-фуллеритовых композитов с разным содержанием  $C_{60}:Au$ . Из рис. 4.10 видно, что для композита ширина максимума 111 существенно зависит от соотношения  $C_{60}:Au$ . Это может быть связано с тем, что при одновременной вакуумной

конденсации золота и фуллеренов, вследствие малой подвижности молекул  $C_{60}$  по поверхности, с увеличением доли  $C_{60}$  в пленке уменьшается длина диффузии атомов золота, что препятствует образованию кластеров или кристаллитов больших размеров.

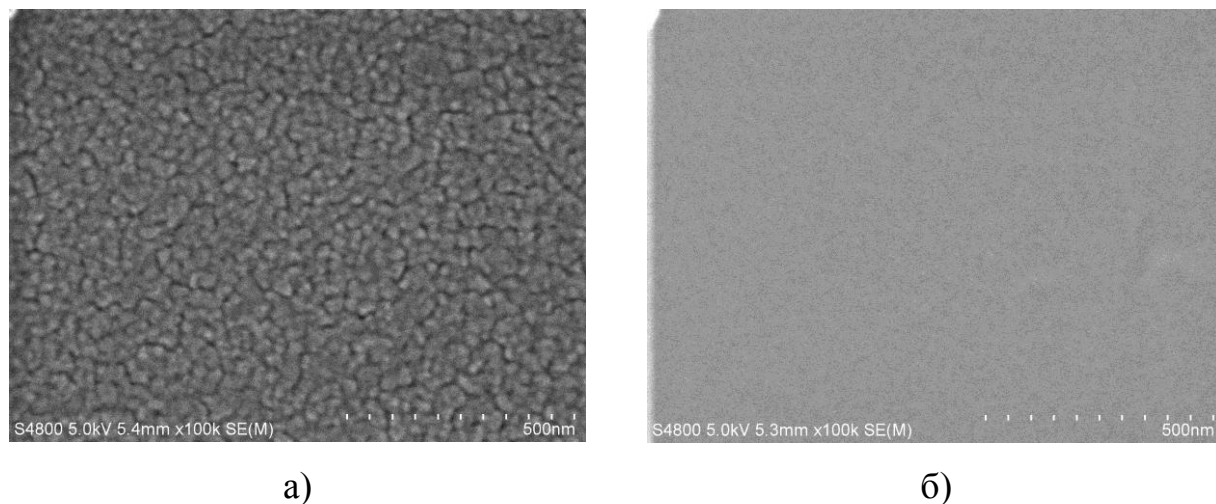


Рис. 4.9. Электронно-микроскопические изображения FE-SEM пленки золота: а) скорость осаждения – 0,08 нм/с; толщина пленки – 21 нм; б) скорость осаждения – 0,02 нм/с; толщина пленки – 12 нм

Таким образом, при одновременной вакуумной конденсации золота и фуллеренов формируются пленки, состоящие из смеси нанодисперсных частиц золота (4–5 нм) и фуллерита (5–9 нм), причем с увеличением доли золота в пленке наблюдается уменьшение размеров кристаллитов фуллерита.

На рис. 4.11 представлены оптические спектры пропускания излучения, полученные на установке НИТАСНИ U–4100, для чистых пленок  $C_{60}$ , чистых металлических пленок Au и пленочных композитов Au+ $C_{60}$  с различным соотношением  $C_{60}$ :Au. Анализ спектра пропускания подложки показывает, что она характеризуется равномерным пропусканием излучения на уровне 90% в диапазоне 350–900 нм. Ниже 290 нм происходит практически полное поглощение света подложкой.

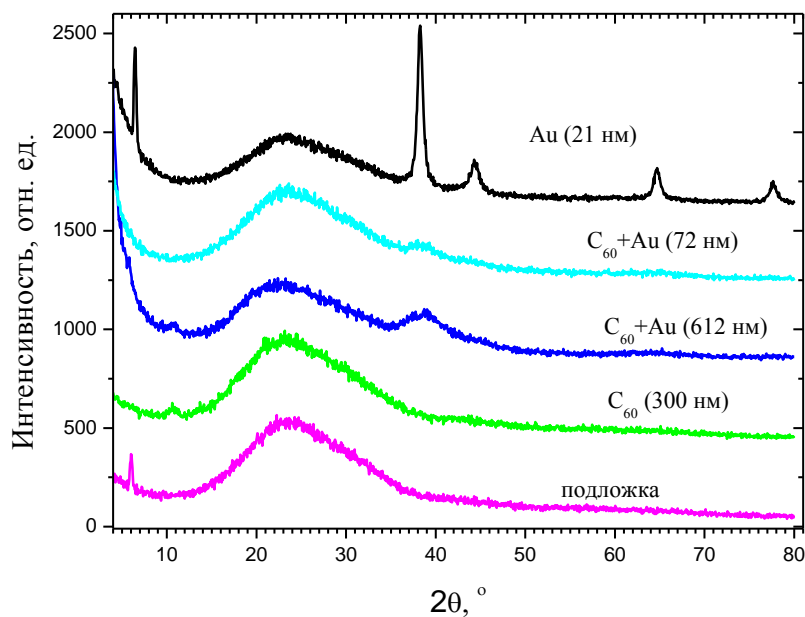


Рис. 4.10. Дифрактограммы подложки, чистых  $C_{60}$  и Au пленок и композитов  $C_{60}+Au$  (Cu  $K_{\alpha}$ )

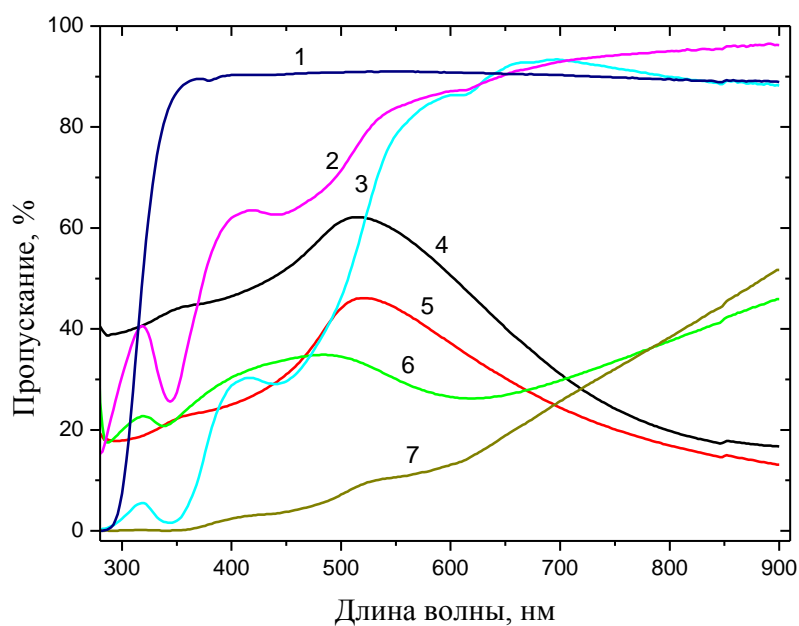


Рис. 4.11. Оптические спектры пропускания:  
 1 – для предметного стекла (использовалось в качестве подложек);  
 2, 3 – фуллереновой пленки  $C_{60}$  толщиной 47 нм и 300 нм;  
 4, 5 – Au пленки толщиной 12 нм и 21 нм;  
 6, 7 – Au +  $C_{60}$  пленки с отношением по толщине 1:5 (12нм:60нм) и 1:50 (12нм:600нм);  
 2–7 измерялись относительно стеклянной подложки 1



Для металлических и фуллеритовых пленок, как видно из рис. 4.11, с увеличением толщины пленки коэффициент пропускания уменьшается. Такая же закономерность наблюдается и для композитных пленок, отличающихся по соотношению компонентов в составе. При сравнении чистых фуллереновых и металлических, а также композитных металл-фуллереновых пленок нетрудно заметить, что коэффициент пропускания фуллереновых пленок гораздо выше, чем у металлических пленок, а композитные пленки  $\text{Au}+\text{C}_{60}$  на графике занимают промежуточную позицию.

Основные полосы поглощения для чистой фуллеритовой пленки соответствуют максимумам при длинах волн 344 нм, 444 нм, 610 нм (рис. 4.11 (2, 3)), что согласуется с литературными данными [37, 141, 142]. При увеличении толщины фуллеритовой пленки  $\text{C}_{60}$  от 47 нм до 300 нм происходит нелинейное увеличение поглощения. Доля проходящего излучения на длине волны 610 нм практически не изменяется. Полоса поглощения при длине волны 344 нм обусловлена межзонным поглощением фуллерита [37], а полосы при 444 нм и 610 нм могут быть связаны с экситонным поглощением [37].

Необходимо отметить, что в диапазоне 650–900 нм наблюдаются существенные отличия в спектрах поглощения чистых металлических пленок и металл-фуллеритовых пленок.

Для металлических пленок наблюдаются широкие полосы поглощения при длинах волн, больших 600 нм. Эти полосы могут соответствовать поверхностному резонансному плазмонному поглощению. Значительное влияние на положение плазмонного резонанса в спектре золота оказывают электроны валентной зоны, которые вносят существенный вклад в диэлектрическую проницаемость золота.

Согласно [158], спектральное положение максимума полосы поверхностного резонансного плазмонного поглощения для металлических наночастиц определяется условием Фрелиха  $\epsilon_0 = 2\epsilon_M$  (где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_M$  – диэлектрические проницаемости окружающей среды и металлической

частицы соответственно). Предполагается в этом случае, что частицы не поглощают.

Длина волны при условии Фрелиха для золотых наночастиц на воздухе – около 520 нм. При увеличении толщины металлической пленки взаимодействие между частицами становится сильнее и происходит возбуждение в увеличенных частицах поверхностных мод более высокого порядка.

Ослабление пропускания света золотом при длинах волн, меньших 500 нм (кривые 4, 5 на рис. 4.11), может быть связано с межзонными переходами в золоте.

На рис. 4.11 кривая 6 получена для композитной пленки с концентрациями  $C(\text{Au}) = 23 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ ,  $C(\text{C}_{60}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ . На этой кривой наблюдается локальный максимум поглощения при 620 нм, который может соответствовать поверхностному резонансному плазмонному поглощению, которое для композитной пленки формируется в более коротковолновом диапазоне, чем для пленки золота. Такой сдвиг можно пояснить меньшими размерами наночастиц золота в композитной пленке по сравнению с чисто металлической пленкой.

При одновременном осаждении золота и фуллерена, молекулы фуллерена способствуют уменьшению размера кристалликов золота. Следовательно, создается возможность получать мелкодисперсные частицы золота, которые способны вызвать поверхностное резонансное плазмонное поглощение. При увеличении доли  $\text{C}_{60}$  в композитной пленке до 50 % (кривая 7 рис. 4.11) поверхностное резонансное плазмонное поглощение не наблюдается, поскольку, согласно [150], существует пороговое значение доли поверхностной массы золота, начиная с которой становится возможным поверхностное резонансное плазмонное поглощение.

Таким образом, при одновременном осаждении золота и фуллерена формируются нанодисперсные пленки, состоящие из смеси кристаллитов золота и фуллерена. Установлено, что при доле фуллерита, меньшей 50 % , в

металл-фуллеритовой пленке Au/C<sub>60</sub> наблюдается поверхностное резонансное плазмонное поглощение.

#### 4.5. Структура и оптические свойства композитных пленок Ag–C<sub>60</sub>

На рис. 4.12 приведены типичные снимки морфологии фуллеритовых, серебряных и композитных Ag:C<sub>60</sub> пленок, полученные с использованием растрового электронного микроскопа. Анализ снимков позволяет утверждать, что при скорости осаждения фуллеренов 1,7 нм/с формируются поликристаллические разнотельные фуллеритовых пленки. Наряду с округлыми зернами наблюдаются зерна треугольной, шестиугольной и квадратной формы, а их размер колеблется в широких пределах: от 100 нм до 1500 нм.

Для пленок серебра характерна пластинчатая структура с толщиной пластинок порядка 100–200 нм. Наблюдается преимущественная ориентация пластинок.

Микроструктура композитных пленок представлена плоскими кристаллитами, среди которых преобладают шестиугольные кристаллиты. Степень преимущественной ориентации кристалликов в композитных пленках выше, чем в серебряной пленке.

На рис. 4.13 приведены дифрактограммы чистой подложки, Ag пленки и композита C<sub>60</sub>:Ag.

Из рис. 4.13 видно, что для металлической пленки наблюдается только рефлекс (111)Ag, подтверждая наличие в ней текстуры типа [111]. Для композита Ag:C<sub>60</sub> такой максимум не проявляется, но наблюдается слабый максимум в области углов  $2\theta \approx 10^\circ$ , характерный для фуллерита с ГЦК-решеткой.

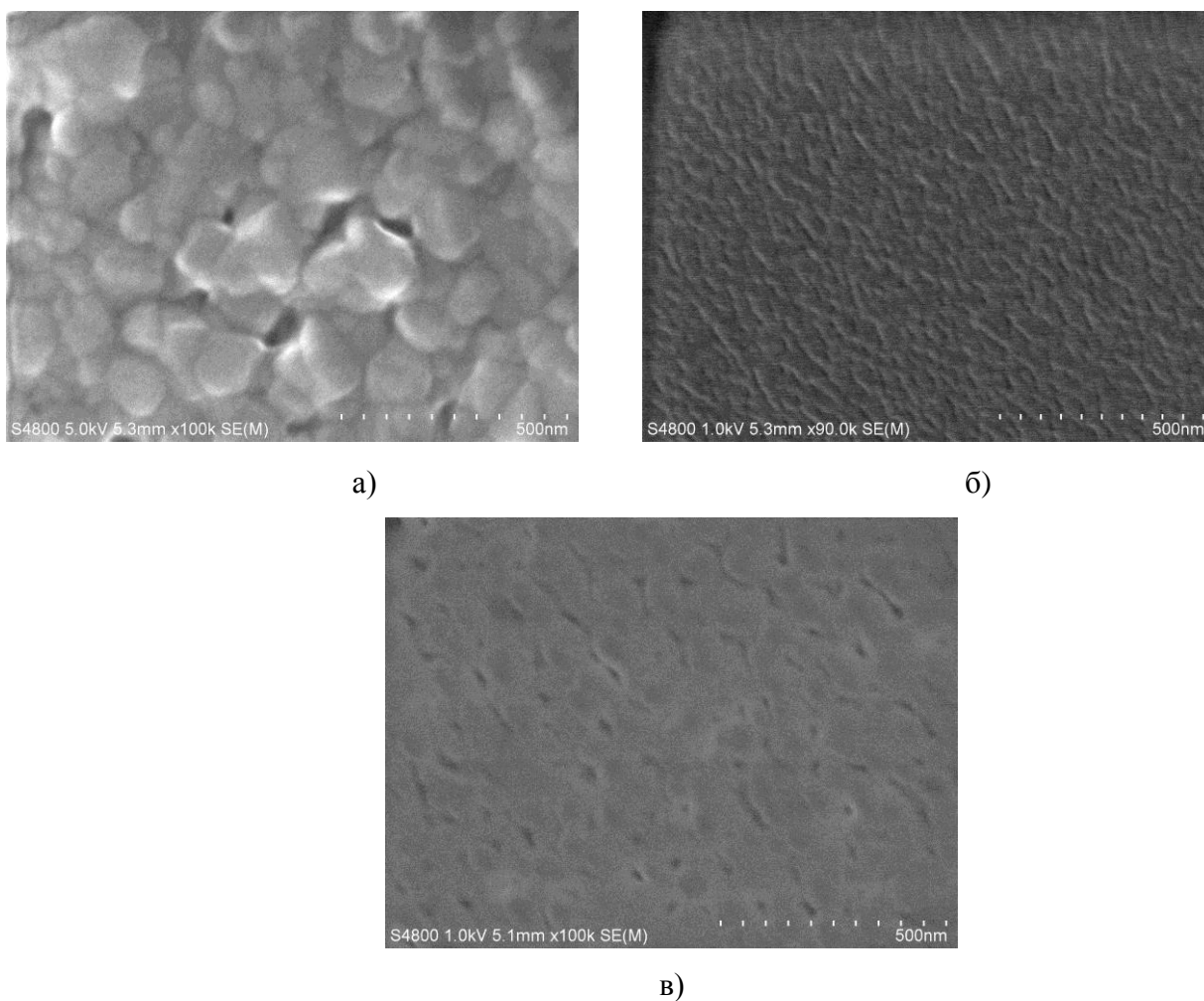


Рис. 4.12. Электронно-микроскопические изображения пленок:

- а – фуллерита  $C_{60}$  толщиной 600 нм, скорость осаждения – 1,7 нм/с;
- б – серебра Ag толщиной 10 нм, скорость осаждения – 0,02 нм/с;
- в – композитной пленки металл-фуллерита  $Ag:C_{60}$  толщиной 67 нм, при скоростях осаждения 0,02 нм/с и 0,1 нм/с соответственно

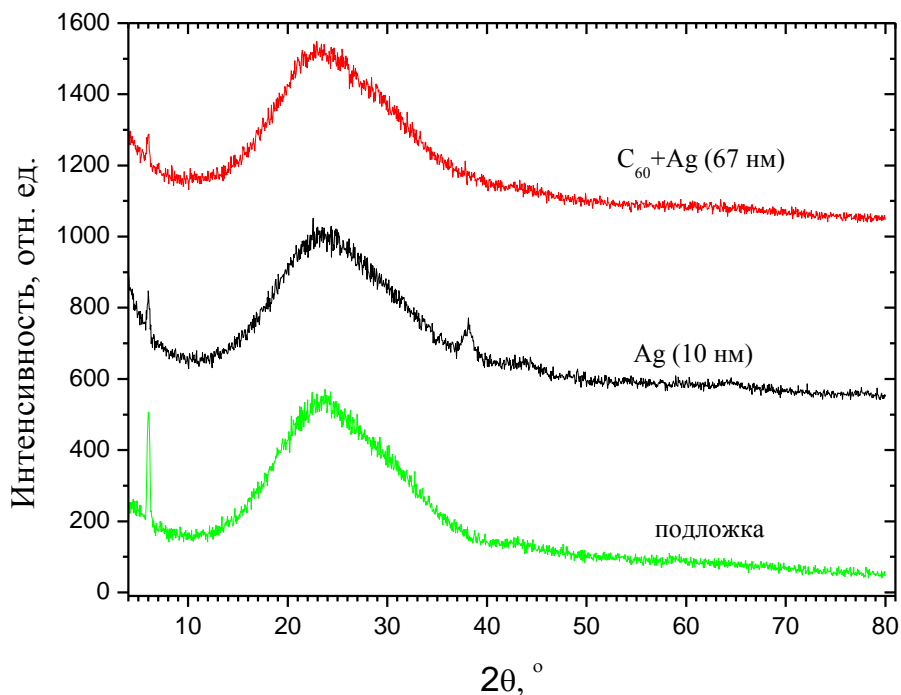


Рис. 4.13. Дифрактограммы подложки, чистой Ag пленки и композита C<sub>60</sub>:Ag

Этот экспериментальный факт позволяет утверждать, что механизм формирования композитных пленок C<sub>60</sub>:Ag отличается от механизма формирования пленок в системах C<sub>60</sub>-Au и C<sub>60</sub>-Al. Можно предположить наличие сильного взаимодействия между группами атомов Ag и молекулами C<sub>60</sub>, в результате которого образуется твердый раствор на основе C<sub>60</sub>.

На рис. 4.14 приведены спектры пропускания серебряной пленки Ag – толщиной пленки 10 нм; фуллеритовой C<sub>60</sub> пленки толщиной 47 нм; металл-фуллеритовая пленка Ag+C<sub>60</sub> с толщиной пленки ~ 67 нм (7 нм : 60 нм).

Полоса поглощения в спектре серебряной пленки с максимумом поглощения при 592 нм может быть связана с поверхностным резонансным плазмонным поглощением, наблюдавшимся в композитных пленках Au-C<sub>60</sub>. Характер спектра у фуллеритовой и композитной пленок практически одинаков, но пик, соответствующий экситонному поглощению в фуллерите

при 444 нм, в композитной пленке существенно размывается и несколько смещается в область более длинных волн.

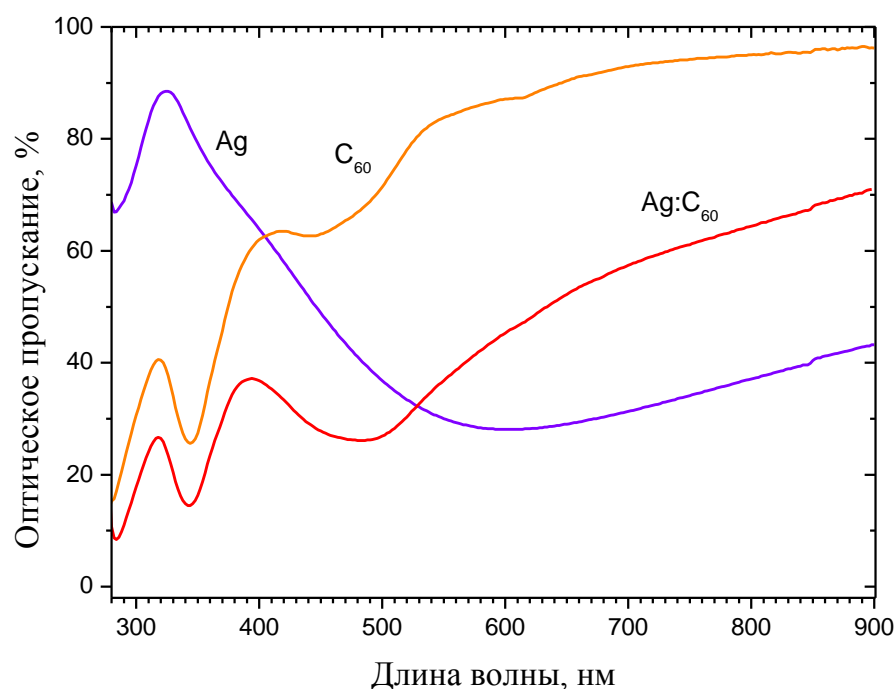


Рис. 4.14. Оптические спектры пропускания: Ag – толщиной пленки 10 нм; фуллереновой C<sub>60</sub> пленки толщиной 47 нм; металл-фуллеритовая пленка Ag:C<sub>60</sub> с толщиной пленки ~ 67 нм (7 нм : 60 нм)

Таким образом, установлено, что механизм формирования композитных пленок C<sub>60</sub>:Ag отличается от наблюдаемого в системах C<sub>60</sub>-Au и C<sub>60</sub>-Al, что может быть связано с наличием сильного взаимодействия между группами атомов Ag и молекулами C<sub>60</sub>, в результате которого образуется твердый раствор на основе C<sub>60</sub>. Это приводит к существенному размыванию и смещению в область более длинных волн пика, соответствующего экситонному поглощению в фуллерите при 444 нм.

Основные научные результаты, изложенные в разделе 4, опубликованы в работах [15, 21, 23].

#### 4.6. Выводы

1. При одновременном осаждении металла и фуллерена формируются нанодисперсные пленки, состоящие из смеси кристаллитов металла и фуллерена. Фуллерены способствуют уменьшению размеров кристаллитов металла благодаря большой массе фуллерена  $C_{60}$ .

2. При осаждении меди из искрового источника и фуллерена из термического, параметр кристаллической решетки композита медь-фуллерит на  $\approx 6\%$  меньше, чем для чистой фуллеритовой пленки  $C_{60}$ , что может быть связано с образованием твердого раствора замещения.

3. Установлено, что при доле фуллерита, меньшей 50 %, в металл-фуллеритовых пленках  $Au-C_{60}$  и  $Ag-C_{60}$  наблюдается поверхностное резонансное плазмонное поглощение.

4. Механизм формирования композитных пленок  $C_{60}:Ag$  отличается от наблюдаемого в системах  $C_{60}-Au$  и  $C_{60}-Al$ , что может быть связано с наличием сильного взаимодействия между группами атомов  $Ag$  и молекулами  $C_{60}$ , в результате которого образуется твердый раствор на основе  $C_{60}$ . Это приводит к существенному размытию и смещению в область более длинных волн пика, соответствующего экситонному поглощению в фуллерите при 444 нм.

## РАЗДЕЛ 5

### ВЛИЯНИЕ БОМБАРДИРОВКИ ИОНАМИ НИЗКИХ И СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНОК

Получение радиационно-стойких пленок является актуальной задачей. Облучение ионами низких и средних энергий может приводить к формированию и увеличению концентрации различных дефектов кристаллической структуры, а также к разупорядочению атомного порядка (аморфизации). С другой стороны, такие методы как ионно-фотонная эмиссия (ИФЭ) и ионolumинесценция (ИЛ) позволяют исследовать тонкопленочные покрытия с различным уровнем латерального разрешения. Так, используя метод ИФЭ возможно послойное (порядка одного-двух монослоев, 0,3–1 нм) исследование тонкопленочных покрытий и твердых тел. В случае ИЛ сигнал будет характеризовать энергетическую структуру твердого тела с толщины порядка глубины проникновения первичных ионов, которая зависит от их энергии, угла бомбардировки, массы и вида ионов. В обоих случаях как при ИФЭ, так и при ИЛ происходит взаимодействие ускоренных ионов с фуллереновой пленкой. Поэтому необходимо понимание процесса и результата взаимодействия ионов с пленкой.

В этой главе представлены данные о трансформации тонкой структуры фуллеритовых пленок при их облучении ускоренными ионами и определены коэффициенты распыления в зависимости от вида бомбардирующих ионов.

Исследованы спектры радикало-рекомбинационной люминесценции (РРЛ) и ИЛ и предложены их механизмы.



### 5.1. Влияние вида бомбардирующих ионов на коэффициент распыления фуллеритовых плёнок

При исследовании фуллеритовых плёнок в литературе используется в основном метод лазерного распыления и возбуждения (метод двух лазеров). При ионном распылении фуллеритовые пленки весьма нестойки, они, по-видимому, при распылении отлетают кластеры  $C_n$ , где  $n < 60$ . Поэтому была поставлена задача: определить коэффициенты распыления при ионной бомбардировке фуллеритовых пленок как легкими ионами (водород), так и тяжелыми (аргон). Методика измерений, которая описана в главе 2, состояла в полном распылении пленки известной толщины при фиксированной энергии и плотности тока пучка ионов.

На рис. 5.1 приведены результаты эксперимента по ИФЭ при распылении фуллеритовой плёнки  $C_{60}$  ионами  $Ar^+$  с энергией 25 кэВ. Использовалась пленка  $C_{60}$ , осажденная на  $SiO_2$ . Толщина пленки, которую измеряли с помощью микроинтерферометра МИИ-4, составила 90 нм. Ионную бомбардировку проводили при следующих параметрах: угол падения пучка ионов (отклонение от нормали к поверхности) составлял 10 градусов; ток пучка – 1 мкА; площадь диафрагмы –  $4 \times 5 = 20 \text{ мм}^2$ .

При равномерном распылении фиксировалось время появления линий ионно-фотонной эмиссии окиси кремния:  $\lambda = 288 \text{ нм}$ ,  $\lambda = 336 \text{ нм}$ . Появление в спектре ИФЭ линий кремния означает распыление пленки фуллерита на полную толщину. Учитывая то, что ионный пучок неравномерен по площади, было выбрано время полного распыления фуллеритовой пленки в момент, когда наблюдался рост интенсивности молекулярной линии оксида кремния ( $\lambda = 336 \text{ нм}$ ).

Зная все исходные данные, можно провести расчёт коэффициента распыления, который проводили по формуле:

$$S = \frac{N_{расч}}{N_{над}} = \frac{\frac{d \cdot S \cdot \rho \cdot N_A}{A}}{\frac{j \cdot t \cdot S}{e}} = \frac{d \cdot e \cdot N_A \cdot \rho}{j \cdot A \cdot t}, \quad (5.1)$$

где  $N_{расч}$  – число распыленных частиц,  $N_{над}$  – число налетающих частиц,  $d$  – толщина пленки (см),  $N_A$  – постоянная Авогадро (моль<sup>-1</sup>),  $A$  – атомный вес (г/моль),  $e$  – заряд электрона (Кл),  $\rho$  – плотность пленки (г/см<sup>3</sup>),  $j$  – плотность тока (А/см<sup>2</sup>),  $t$  – время (с).

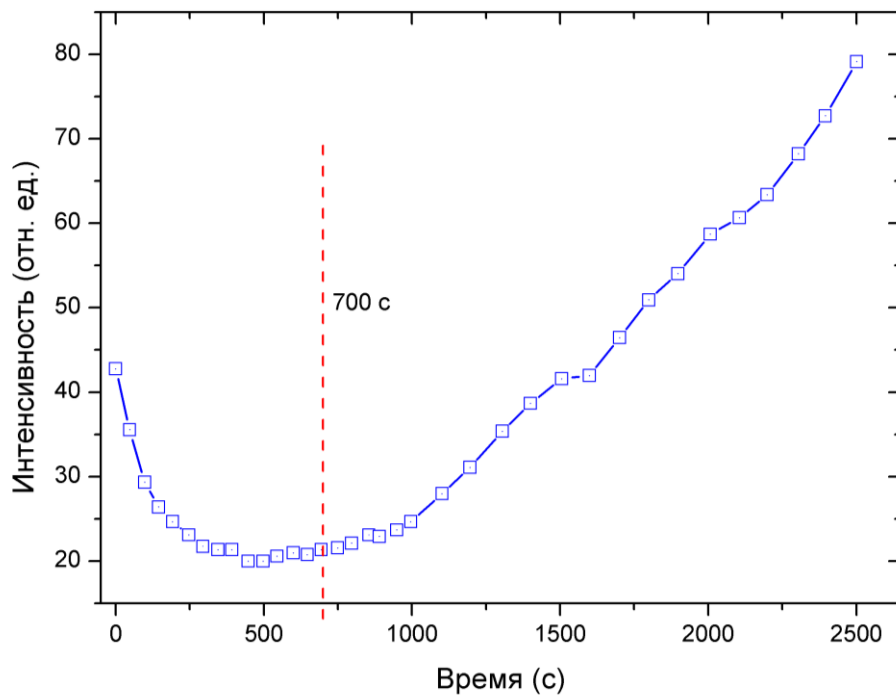


Рис. 5.1. Зависимость интенсивности линии  $\lambda = 336$  нм (окисел кремния) от времени облучения ионами  $Ar^+$  ( $\alpha = 10^\circ$ ,  $j = 5$  мкА/см<sup>2</sup>,  $E = 25$  кэВ)

Из рис. 5.1 видно, что распыление пленки наступает после бомбардировки ионами  $Ar^+$  с энергией 25 кэВ и токе пучка 1 мкА в течение 700 секунд. Принимая  $A = 720$  г/моль,  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $\rho = 1,7$  г/см<sup>3</sup>,  $d = 90$  нм получаем –  $S = (0,58 \pm 0,14) \frac{\text{молекул } C_{60}}{\text{ион } Ar^+}$ .

Это очень высокий коэффициент распыления. Пленки фуллерита радиационно нестойки, поэтому они не были идентифицированы обычным распылением ионами  $\text{Ar}^+$ .

Для изучения коэффициента распыления во втором случае была распылена пленка фуллерита при нормальном падении пучка ионов водорода с энергией 5 кэВ. Толщина пленки составляла  $d = 0,22$  мкм. Расчет проводили по формуле (5.1). Суммарная доза облучения составила  $\sum D = 2,8 \cdot 10^{17}$  ионов.

Масса распыленного слоя при диаметре пучка  $l = 4$  мм:

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot \pi \cdot d \cdot \frac{l^2}{4} = \frac{1,7 \cdot 3,14 \cdot (0,4)^2}{4} \cdot 0,22 \cdot 10^{-4} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ (г)}$$

В распыленной плёнке массы  $m$  содержится  $N$  молекул фуллерена:

$$N = \frac{m}{A} \cdot N_A = \frac{4,7 \cdot 10^{-6}}{720} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 3,9 \cdot 10^{15} \text{ молекул фуллерена.}$$

$$\text{Коэффициент распыления: } S = \frac{3,9 \cdot 10^{15}}{2,8 \cdot 10^{17}} = 0,0139 \frac{\text{мол } C_{60}}{\text{ион } H^+}$$

С учётом погрешности измерений толщины пленки, которая составляет 18 %, получим:  $S = (0,014 \pm 0,003) \frac{\text{мол } C_{60}}{\text{ион } H^+}$ .

Полученное значение коэффициента распыления указывает на возможность исследования спектров ИФЭ ионным возбуждением. Коэффициент распыления ионами водорода в 42 раза меньше, чем ионами аргона. Учитывая, что  $S$  возрастает примерно в 2 раза при изменении энергии бомбардировки от 5 до 25 кэВ [159], получим

$$\frac{S_{Ar}}{S_H} \cong 21.$$

Таким образом, ИФЭ и ионолюминесценцию фуллеритовых пленок возможно исследовать, используя для распыления и(или) возбуждения ионы водорода  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_1^+$ .

## 5.2. Люминесценция фуллерита при бомбардировке ионами средних и низких энергий

Исследование люминесценции, при возбуждении низкоэнергетическими атомами и ионами водорода на поверхности и в тонкой приповерхностной области, было проведено на плёнках  $C_{60}$ , осажденных на монокристаллы NaCl.

Поверхностная и приповерхностная люминесценция фуллеритовых пленок возбуждалась либо атомами водорода тепловых энергий при их рекомбинации на поверхности (РРЛ), либо ионами  $H_2^+$  с энергией до 2,5 кэВ, получаемыми с помощью газоразрядной ионной пушки (низковольтная ионolumинесценция, ИЛ). Молекула водорода распадается на два атома при взаимодействии с поверхностью вещества (энергия диссоциации молекулы водорода – 4,477 эВ). Исследования проводились в интервале температур 120–450 К. Атомы водорода тепловых энергий получали с помощью высокочастотного газового разряда в трубке Вуда. Атомы диффундировали к образцу на расстоянии около 20 см и рекомбинировали на его поверхности. Схема вакуумной установки, в которой проводились исследования, показана на рис. 2.3.

Изучались спектры и кинетические характеристики люминесценции.

На рис. 5.2 (кривая 4) приведен спектр ИЛ фуллеритовой пленки при температуре 120 К. Следует отметить, что на фоне этого сплошного спектра наблюдаются не показанные на рисунке узкие линии ИФЭ (в основном водородные). Сопоставляя спектры ИЛ, полученные при различных условиях возбуждения (энергия ионов, температура), этот спектр можно разложить на три полосы с максимумами при 635 нм (1), при 730 нм (2) и 500 нм (3).

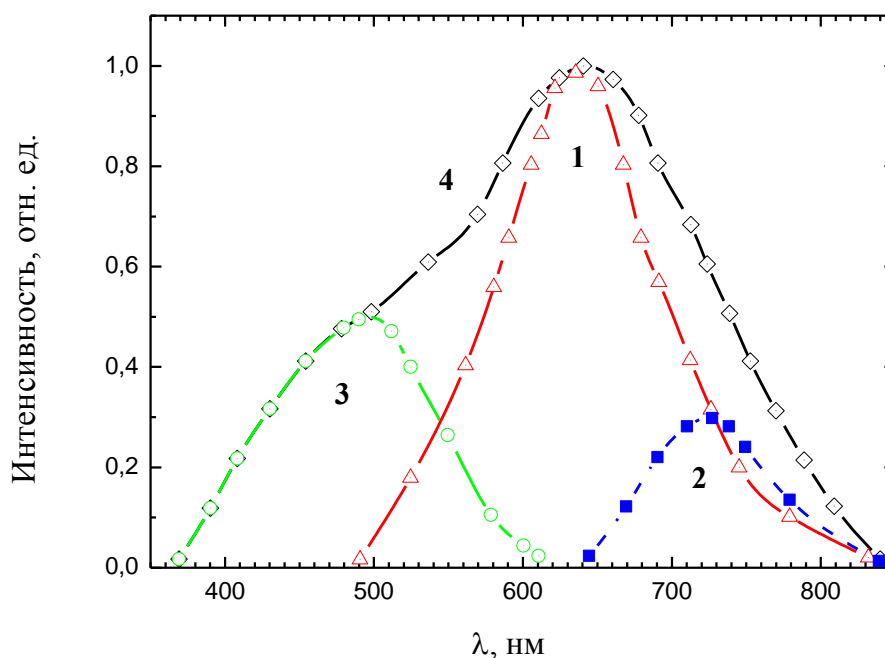


Рис. 5.2. Спектр ионолюминесценции (кривая 4) фуллерита  $C_{60}$  при возбуждении ионами  $H_2^+$  с энергией 1500 эВ при  $T = 120$  К (показано разложение спектра на отдельные полосы). Спектр корректировался на спектральную функцию установки и ФЭУ–84–3

Впервые обнаружена РРЛ фуллеренов. На рис. 5.3 приведен спектр люминесценции аналогичного образца при температуре 130 К при взаимодействии с тепловыми атомами водорода. Спектр РРЛ представляет собой широкую полосу с  $\lambda_{max} = 640$  нм, перекрывающую весь видимый диапазон, что указывает на его неэлементарность. Вид спектра РРЛ указывает на присутствие как минимум двух полос его составляющих. Это полосы с  $\lambda_{max1} = 635$  нм ( $I_{PPЛ} = 1,0$ ),  $\lambda_{max2} = 730$  нм ( $I_{PPЛ} = 0,25$ ) (в скобках указаны интенсивности индивидуальных полос относительно интенсивности полосы с  $\lambda_{max} = 640$  нм). С повышением температуры полоса 2 испытывает длинноволновый сдвиг и при  $T = 373$  К характеризуется  $\lambda_{max} = 740$  нм. С повышением температуры интенсивность РРЛ падает и при  $T > 450$  К становится практически нерегистрируемой. При этом  $\lambda_{max}$  систематически

сдвигается в коротковолновую область, по-видимому, из-за перераспределения интенсивностей составляющих полос. После длительной бомбардировки образца ионами  $\text{H}_2^+$  или атомами Н фуллерит визуально темнеет, а интенсивность люминесценции такого образца незначительна ( $\lambda_{\text{max}}$  около 624 нм).

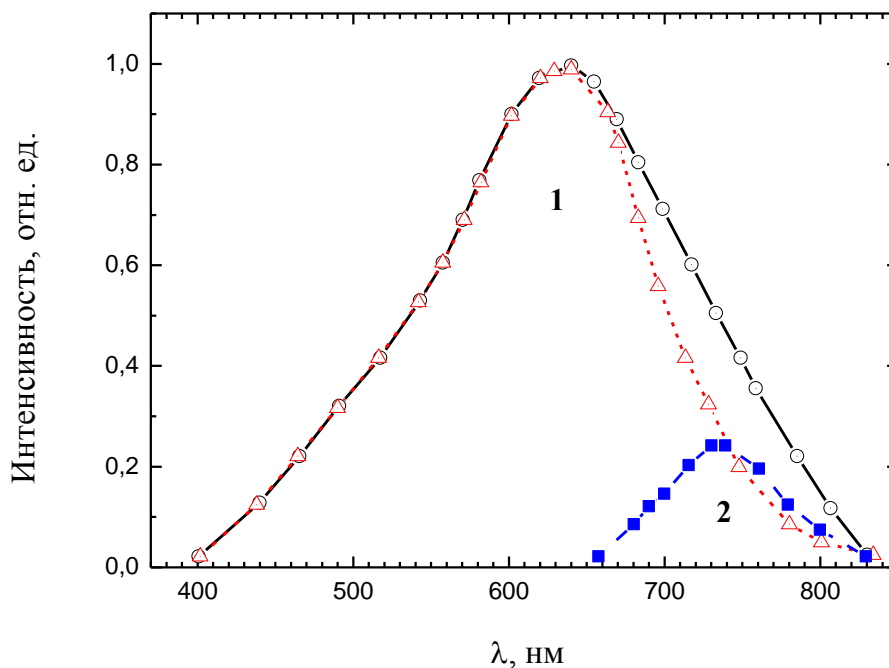


Рис. 5.3. Спектр РРЛ фуллерита  $\text{C}_{60}$  ( $T = 130$  К) при возбуждении атомарным водородом с  $E = 25$  мэВ, индивидуальные полосы (1–2), полученные после разложения данного спектра на составляющие

На рис. 5.4 показано поведение интенсивности РРЛ фуллерита на длине волны около 735 нм во времени при различных температурах после приведения его поверхности в контакт с атомами Н. Предварительно поверхность образца приготавливалась по принятой нами стандартной процедуре: нагрев образца в вакууме  $10^{-5}$  Па в течение 2-х часов при температуре 500 К, охлаждение до температуры опыта, напуск молекулярного водорода, включение ВЧ-разряда. Первый контакт образца с атомами давал зависимость интенсивности РРЛ от времени с характерной

начальной вспышкой, тогда как последующие кинетические зависимости имели “обычный” вид кривых с плавным максимумом.

Характер вспышек имела также РРЛ на образцах, предварительно подвергнутых ультрафиолетовому облучению. На рис. 5.5 показана характерная зависимость интенсивности свечения от времени на длине волны около 735 нм при взаимодействии атомов водорода с образцом (130 К), предварительно облученным в течение 15 мин в вакууме ( $10^{-5}$  Па) излучением ртутной лампы (365 нм). После вспышки интенсивность люминесценции быстро достигала уровня, характерного для РРЛ при данной температуре.

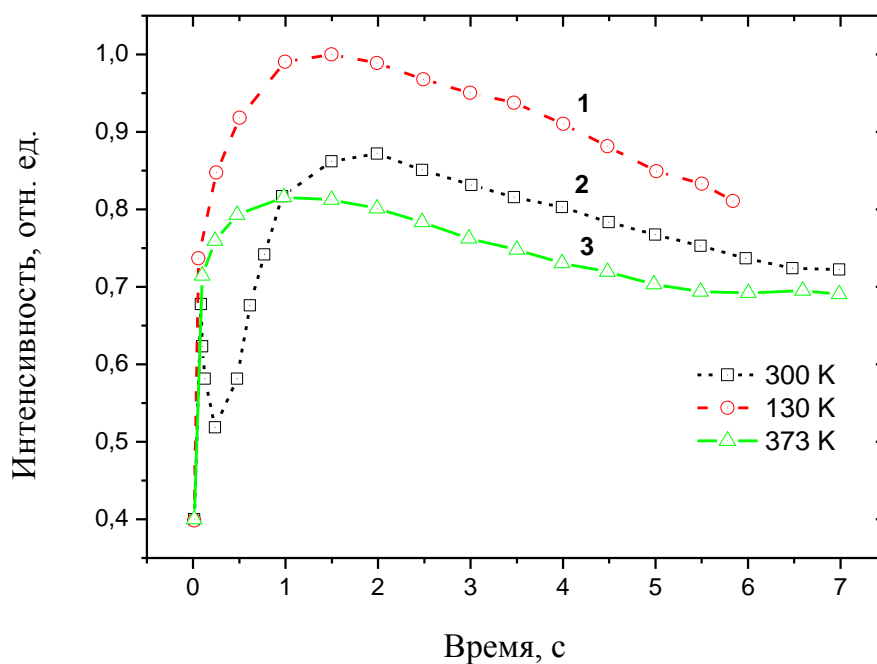


Рис. 5.4. Кинетические кривые радикало-рекомбинационной люминесценции фуллерита  $C_{60}$  при различных температурах ( $\lambda_{max} = 735$  нм)

Три полосы в спектре ИЛ (рис. 5.2) при возбуждении ионами с энергией  $E = 1,5 \div 2,5$  кэВ имеют разное происхождение.

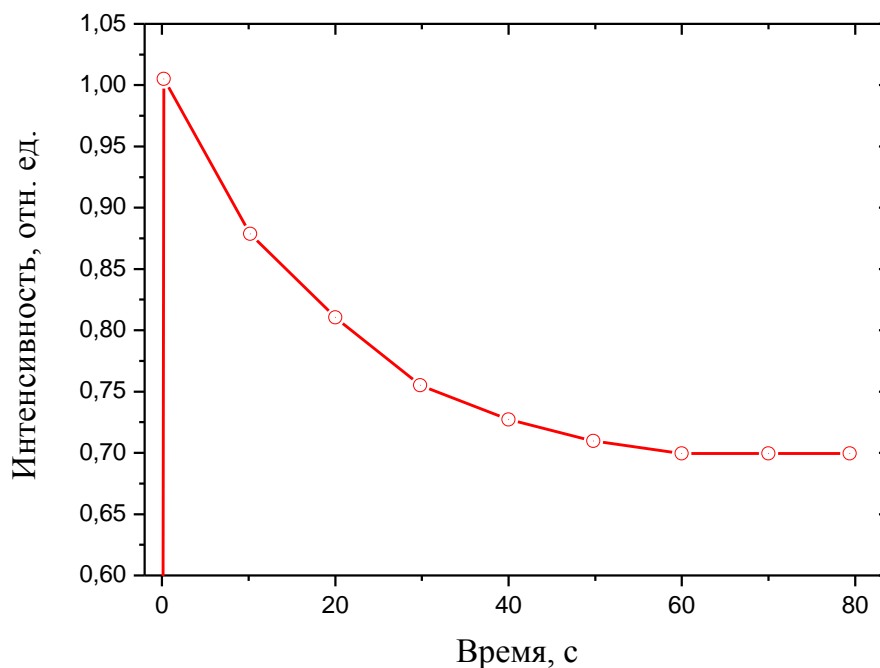


Рис. 5.5. Кинетика люминесценции фуллерита  $C_{60}$  при  $T = 120$  К в полосе с  $\lambda_{max} = 735$  нм при контакте с атомами Н после предварительного УФ-облучения (365 нм) в течение 15 минут

Природу полосы 3 с  $\lambda_{max} = 500$  нм в дальнейшем обсуждать не будем, так как она обусловлена свечением подложки NaCl, допированной кислородом. Это проверено отдельными опытами по измерению спектра подложки. Вторичные  $\delta$  – электроны, образующиеся при ионном ударе, проникают сквозь пленку фуллерита (100 нм) и возбуждают люминесценцию подложки.

Можно полагать вслед за [113], что за свечение в полосе 2 ответственны экситоны, автолокализованные на двух атомах  $C_2$  с локальным геометрическим искажением каркаса молекулы  $C_{60}$ . Энергия экситонов должна быть близка к ширине запрещенной зоны фуллерена, лежащей в интервале 1,2–1,9 эВ (рекомендуемое значение 1,86 эВ) [113, 160], что согласуется с нашими данными по люминесценции. Таково же происхождение аналогичной полосы в спектре РРЛ.



Полоса 1 в спектрах ИЛ и РРЛ с пиком  $\lambda_{max1} = 635$  нм связана с адсорбцией водорода на фуллерите и его химическими превращениями. Известно, что фуллерены легко присоединяют к себе атомы Н, даже из молекулярного водорода, образуя гидрогенизированные формы фуллерита, например,  $C_{60}H_{36}$  [161]. Эти соединения характеризуются внекаркасными ковалентными связями С–Н [162], с энергией связи около 255 кДж/моль [163]. В исследованиях излучательных переходов между НОМО и LUMO орбиталями фуллеренов с химически присоединенной С–Н связью [164], обнаружено увеличение энергетического зазора, трактуемого как запрещенная зона  $C_{60}H_n$ . Это приводило к увеличению энергии излучательных переходов в пределах  $0,2 \div 0,4$  эВ в зависимости от числа  $n$ . В соответствии с этим в наших экспериментах по мере бомбардировки фуллерита ионами  $H_2^+$  развивалась коротковолновая полоса, что приводило к общему сдвигу спектра в коротковолновую сторону. При этом иногда наблюдалось кратковременное сильное возрастание интенсивности ИЛ, сменяемое при больших временах уменьшением интенсивности свечения.

Следует отметить проявляющуюся в люминесценции нестабильность фуллерита, подвергаемого внешним воздействиям (бомбардировка ионами, УФ облучение, температура). Основной причиной такой нестабильности является то, что термодинамически стабильной фазой углерода при обычных условиях является графит [160], а фуллереновое (фуллеритовое) состояние метастабильно. На поверхности фуллерита при его длительном хранении самопроизвольно появляется аморфная фаза атомов углерода [165]. Возможно, реакцией последней с атомами водорода обусловлена вспышка хемилюминесценции (ХЛ) при первом контакте “старого” образца с атомами Н (кривая 1, рис. 5.4). Энергия связи С–Н в газофазном радикале составляет 3,5 эВ [166]. Если даже учесть, что в адсорбированном состоянии она составляет несколько меньшую величину, этой энергии все равно достаточно для возбуждения ХЛ.

В условиях, когда фуллерит взаимодействует с атомами и ионами водорода, появляются дополнительные физические и химические причины для его постепенной деструкции. Гидрогенизированные фуллериты с большим содержанием водорода неустойчивы, так как молекула  $C_{60}$  с присоединенными к ней атомами Н испытывает коллапс [161]. При бомбардировке фуллерита ионами  $H_2^+$  (ион распадается на атомы при ударе о поверхность) вполне возможно образование пересыщенных водородом неустойчивых форм фуллерита и его графитизация (визуально это проявляется в потемнении пленки).

К физическим причинам разрушения фуллерита относятся, прежде всего, электронные возбуждения, инициирующие изменение характера связи между молекулами  $C_{60}$  в фуллерите и образование полимерных структур (слабые ван-дер-ваальсовские связи заменяются на прочные ковалентные в результате разрыва двойных связей  $C = C$  в гекса- и пентагонах фуллерита) [37]. Электронные возбуждения фуллерита генерируются не только при бомбардировке его ускоренными ионами (наблюдается ИЛ), но и в ходе химической реакции рекомбинации атомов (РРЛ), т. е. химическая реакция ведет к деструкции, подобной фотохимической деструкции. Наблюдаемая люминесценция фуллерита является как бы визуальным индикатором протекающих одновременно процессов разрушения (или структурных превращений и возможных фазовых переходов фуллерита). В кинетике РРЛ (рис. 5.4) это проявляется в спаде интенсивности свечения на заключительной стадии кинетики (прохождение кривых через максимум).

При облучении фуллерита УФ [167] или ВУФ [113], так же как при взаимодействии с атомами Н или ионами  $H_2^+$ , происходит фотоиндуцированная полимеризация [167]. При этом процесс не всегда сопровождается ФЛ, а возможны безызлучательные переходы. В наших опытах облучение образца УФ-светом (365 нм) вызывало едва различимую ФЛ. Облучение, по-видимому, приводило к выделению из фуллеритовых молекул свободных атомов С или димеров  $C_2$  (известен процесс

“фотодесорбции” углерода из фуллерита по механизму  $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ . Реакция этих атомов или кластеров углерода с атомами Н при последующем напуске атомарного водорода может отвечать за вспышку ХЛ (рис. 5.5). Спад ХЛ после вспышки связан в этом случае с постепенной убылью реагента на поверхности. Альтернативное объяснение состоит в запасании при фотовозбуждении светосуммы на ловушках. Последующий контакт образца с атомами Н ведет к “вспышечному” высвечиванию светосуммы за счет теплоты реакции (эффект подобен оптическому высвечиванию запасенной светосуммы). В этом случае наблюдаемую после фотовозбуждения люминесценцию следует назвать хемостимулированной люминесценцией (ХСЛ). Отметим, что нам не удалось наблюдать термостимулированную люминесценцию вслед за фотовозбуждением, что может быть связано с температурным тушением (наблюдение ХСЛ не требует нагрева, опыт проводился при  $T = 120$  К).

Механизм возбуждения хемилюминесценции при взаимодействии атомов Н с поверхностью фуллерита заключается в следующем. На поверхности протекает реакция рекомбинации по обычной схеме:

1) Первый акт представляет собой хемосорбцию водорода с образованием «слабой» связи с поверхностью фуллерита



где  $H$  – символ радикала (атома Н) в газовой фазе,  $L$  – символ, обозначающий решетку,  $HL$  и  $H_2L$  – адсорбированные состояния атома и молекулы соответственно.

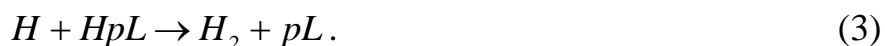
2) Второй акт – переход «слабой» связи в «прочную» донорную связь, в процессе которого электрон переходит с водорода в решетку  $C_{60}$



Этот акт осуществляется за счет теплового заброса с донорного уровня в зону проводимости. При этом акте в зоне проводимости образуется свободный электрон и дырка на донорном уровне. В результате

адсорбированный водород будет положительным ионом (перейдет из нейтрального состояния в положительно заряженное).

3) Третий акт, представляющий собой рекомбинацию радикала, налетающего из газовой фазы, с хемосорбированным водородом, который находится в прочной связи с фуллеритом



Рекомбинация сопровождается десорбцией молекулы и приводит к возникновению дырки в валентной зоне. В дальнейшем через уровень активатора либо через адсорбированный водород возможны переходы:



Один из этих переходов, либо оба могут сопровождаться испусканием кванта света. Также возможно прохождение безызлучательного перехода.

Второй механизм возможен, когда адсорбированный атом связан с поверхностью «слабой» связью, и при рекомбинации адсорбированного атома водорода с налетающим атомом водорода образуется молекула в возбужденном состоянии



Переход возбужденной молекулы  $R_2^*$  в основное состояние  $R_2$  может сопровождаться испусканием кванта света, т.е. люминесценцией



Акт (1), т. е. адсорбция атома, представляет собой, в данном случае, начальную стадию процесса гидрогенизации фуллерита. В этом акте, по-видимому, происходит захват электрона на уровне  $t_u$  фуллерена с образованием ковалентной С–Н связи. При этом происходит разрыв одной из двойных (С = С) связей в молекуле фуллерена. Поскольку энергия этой связи  $q_1$  достаточно мала [163], то акт “адсорбции” не может служить причиной возникновения ХЛ. При рекомбинации свободных атомов водорода с адсорбированными происходит выделение энергии рекомбинации на С–С

связях:  $q_2 = D - q_1$ , где  $D$  – энергия связи в свободной молекуле  $\text{H}_2$  (около 4,48 эВ). Таким образом, наблюдаемое хемилюминесцентное свечение является РРЛ, а не адсорбolumинесценцией. Об этом же говорит отсутствие вспышки при контакте атомов Н с поверхностью фуллерита (за исключением кривой 2 на рис. 5.4). Обычно стадия (2) реакции рекомбинации протекает через образование промежуточного высоковозбужденного колебательного состояния продукта реакции вблизи порога диссоциации, обозначенного символом  $\nu$ . Благодаря взаимодействию квадруполь – диполь (центр свечения) возможно непосредственное переключение колебательной энергии в энергию электронного возбуждения центра свечения [167] (рис. 5.6). В качестве последнего, по-видимому, выступает “выделенное место” на каркасе молекулы фуллерена, где произошла адсорбция атома Н и разрыв двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  с геометрическим искажением молекулы  $\text{C}_{60}$ . В терминах экситонов это место можно назвать автолокализованным экситоном.

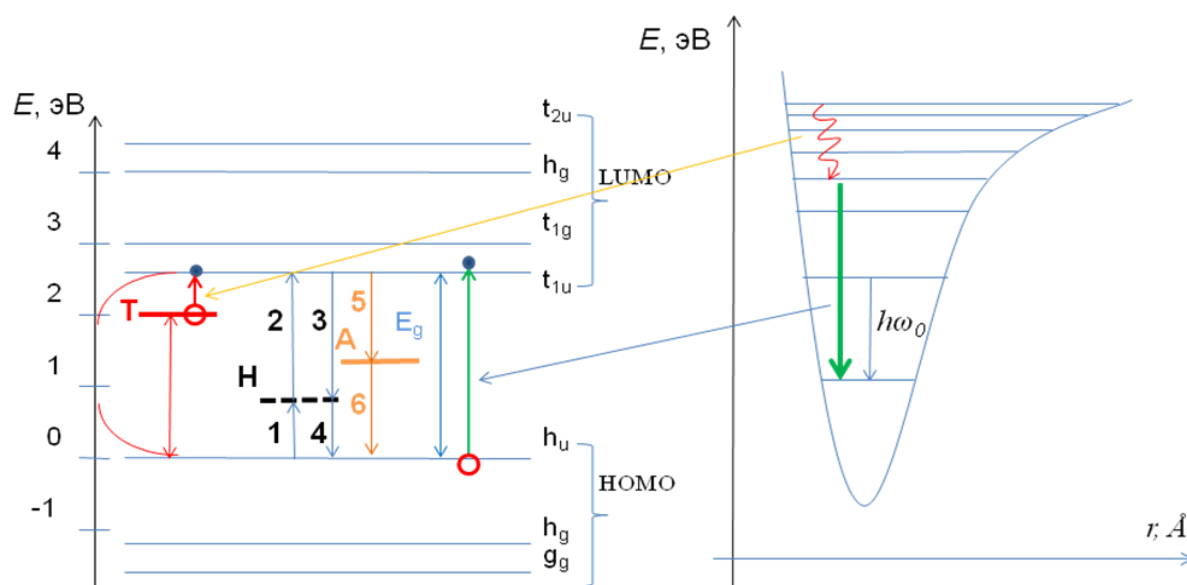


Рис. 5.6. Энергетическая диаграмма фуллерена и модель механизма многоквантового колебательного электронного перехода

При возбуждении ИЛ ионами с энергией около 1 кэВ последняя посредством ряда механизмов быстро разменивается в твердом теле на менее энергетичные, в том числе колебательные возбуждения кристаллообразующих частиц. В ходе этого релаксационного процесса центр свечения может возбуждаться по механизму, аналогичному упомянутому выше механизму возбуждения РРЛ [168]. Таким образом, РРЛ и ИЛ (в области очень малых энергий) могут иметь сходные механизмы возбуждения. При возбуждении РРЛ атомами Н и ИЛ ионами  $\text{H}_2^+$  это ведет к появлению одинаковых полос люминесценции (вероятно, поверхностно гидрогенизированного фуллерита).

В настоящей работе впервые наблюдалась хемилюминесценция фуллерита при возбуждении атомарным водородом и измерены ее характеристики (спектры, кинетика). Эти характеристики свидетельствуют о том, что наблюдаемая ХЛ представляет собой РРЛ. Фуллерит и его гидрогенизированные формы люминесцируют при различных видах возбуждения в красной и ИК областях спектра (от 600 нм). Фуллерен, будучи аллотропной формой углерода, получаемой в неравновесных условиях (дуга, пламя, высокие градиенты температуры и т.п.), является метастабильным соединением. Внешние физико-химические воздействия (нагревание, бомбардировка ионами, облучение квантами, пучками электронов, взаимодействие с активными газами, например атомарным водородом и др.) ведут к структурным превращениям и, в конце концов, переходу фуллерена (фуллерита) в термодинамически устойчивые формы (графитизации). РРЛ и низкоэнергетическая ИЛ- удобные способы наблюдения *in situ* за превращениями фуллерена как в процессе взаимодействия с самими возбуждающими частицами, так и при различных предварительных воздействиях на образец.

### 5.3. Трансформация тонкой структуры и двойникование при облучении ионами

Облучение фуллеритовых плёнок  $C_{60}$  проводили ионами аргона с энергией 4 кэВ и достигали дозы  $10^{18}$  ион·м<sup>-2</sup>. Пучок ионов направлялся нормально к поверхности в случае композита  $C_{60}/NaCl$  и под углом  $30^\circ$  в случае  $C_{60}/TiO_2/Ti$ .

Облучение плёнки фуллерита ионами аргона не изменяет типа решетки  $C_{60}$ , но повышает её параметр на  $\sim 1\%$ , вызывает дробление островков на блоки и азимутальную разориентировку этих блоков, что проявляется в изменении характера дифракционной картины (рис. 5.7, а, б). Доля аморфной составляющей увеличивается до  $\sim 15\text{--}20\%$  в основном за счёт областей, прилегающих к границам кристаллов.

Дислокационная структура облученной плёнки  $C_{60}$  усложняется вследствие расщепления полных дислокаций на частичные с образованием растянутых узлов сетки, в которых наблюдаются дефекты упаковки. Анализ электронно-микроскопических изображений позволил определить (по методике, описанной в разделе 2), что плотность дислокаций возрастает почти на два порядка. Наблюдаемые муаровые картины не содержат лишних полулиний, а лишь искривляются и сдвигаются, что свидетельствует о расположении дислокаций в плоскости, параллельной поверхности плёнки.

В плёнках  $C_{60}$ , сформировавшихся на  $TiO_2/Ti$ , облучение приводит к образованию призматических дислокационных петель внедрения (рис. 5.7, б). На изображении наиболее крупных петель виден полосчатый контраст, характерный для дефектов упаковки. Наряду с дислокационными петлями в облученных плёнках наблюдаются мелкие поры, которые могут быть следствием коагуляции вакансий. Крупные поры, формирующиеся при росте плёнки  $C_{60}$ , углубляются, что проявляется в увеличении числа экстинкционных полос на изображении их краёв.

Кроме того, в островках, ориентированных  $(100)C_{60} \parallel (001)NaCl$ , облучение вызывает двойникование, проявляющееся в наличии на микроэлектронограммах тяжей вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$  (рис. 5.7, г). Появление таких тяжей свидетельствует о том, что двойникование происходит в узких областях, причем, как и в случае двойников роста, по расположенной перпендикулярно поверхности пленки плоскости  $(111)$ , след которой четко виден на электронно-микроскопическом снимке (рис. 5.7, д). Тонкие пластинки двойников, чередуясь с прослойками матрицы  $C_{60}$ , образуют многослойные пакеты. Согласно [93], такие тонкие двойниковые прослойки представляют собой непрерывный пакет дефектов упаковки, что согласуется с нашими данными (рис. 5.7, д). Следовательно, двойникование  $C_{60}$  при облучении ионами аргона с энергией 4 кэВ – это результат накопления дефектов упаковки. Каждый дефект упаковки производит смещение слоя на  $a/3[111]$ , а последовательность введенных облучением дефектов упаковки вызывает сдвиг в кристаллите, эквивалентный механическому двойникованию.

Фактором, благоприятствующим процессу двойникования, является наличие концентрации напряжений в облученной плёнке. В соответствии с механизмом Коттрела-Билби [133], напряжение  $\sigma_g$ , вызывающее старт двойникового источника, определяется энергией дефекта упаковки  $\gamma$  и равно  $\sigma_g = \frac{\gamma}{b}$ , где  $\vec{b}$  – вектор Бюргерса. Энергия дефекта упаковки в фуллереновой плёнке  $C_{60}$ , приближено оценённая по ширине расщепления узлов дислокационной сетки [133], составляет  $40 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ . При такой энергии дефекта упаковки и при векторе Бюргерса частичных дислокаций  $\vec{b} = \frac{a}{6}[111]$  в фуллерите  $C_{60}$  двойникование должно начинаться, если концентрация напряжений превышает 100 МПа.



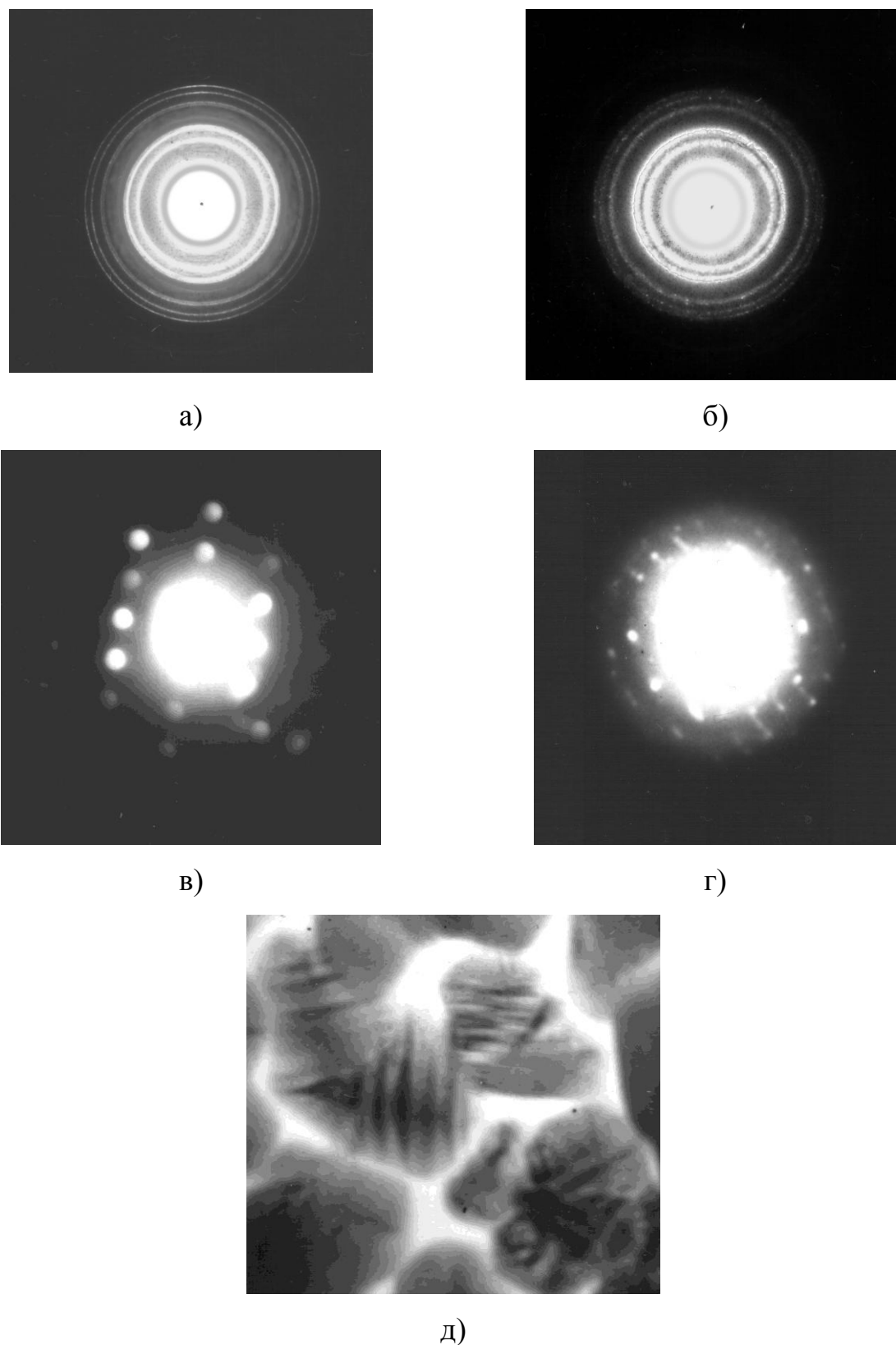


Рис. 5.7. Электронограммы (а, б), микроэлектронограммы (в, г) и изображения двойников (д) исходных (а, в) и облученных (б, г, д) пленок фуллерита  $C_{60}$

Ориентировочная оценка напряжений в облученной плёнке  $C_{60}$  по изменению среднего размера ячеек дислокационных сеток даёт значение порядка 200 МПа. Следовательно, облучение плёнок  $C_{60}$  ионами  $Ag^+$  с энергией 4 кэВ создаёт условия для протекания пластической деформации фуллерита двойникованием. Причём, поскольку плёнка  $C_{60}$  поликристаллическая, согласно [53, 132], двойникуется только часть плёнки, а именно те кристаллиты, которые ориентированы  $(110)C_{60} \parallel (001)NaCl$ . В пользу этого, говорит наблюдающееся в облучённой плёнке  $C_{60}$  уменьшение средних размеров кристаллитов с 7 до 4 мкм, которое может быть связано с двойникованием. По-видимому, существуют такие размеры кристаллитов, при достижении которых процесс двойникования окажется исчерпанным, и дальнейшая пластическая деформация будет происходить только за счёт скольжения.

Таким образом, облучение ионами аргона (с энергией  $E = 3-4$  кэВ и дозами  $D = 10^{18}-10^{19}$  ион·м<sup>-2</sup> для угла падения ионов  $\alpha = 30^\circ$ ) приводит к трансформации структуры фуллерита  $C_{60}$ , которая заключается в разупорядочении структуры  $C_{60}$ , проявляющемся в образовании дислокационных петель внедрения, повышении количества дефектов упаковки, вакансий и аморфной фазы. Кроме того, при перпендикулярном падении ионов аргона наблюдается процесс двойникования, протекающий в кристаллитах, ориентированных  $\langle 110 \rangle C_{60}$  параллельно направлению пучка бомбардирующих ионов аргона.

#### **5.4. Влияние облучения на фуллереновые $C_{60}$ , $CuC_{60}$ и многослойные плёнки $C_{60}/Ti/C_{60}/Ti$**

В этой части работы была поставлена задача исследования оптических свойств, а также структуры чистых и многослойных фуллеритовых плёнок при облучении ионами водорода.

Были получены многослойные титан-фуллеритовые плёнки, осаждённые на стеклянную подложку. Структура плёнок показана на рис. 5.8. Бомбардировку проводили ионами водорода с энергией  $E = 5$  кэВ. Пучок ускоренных ионов формировали при помощи источника Пеннинга. В камере с образцом поддерживали давление  $2 \cdot 10^{-6}$  Торр. Угол бомбардировки составлял  $45^\circ$ , доза облучения составляла  $10^{14} - 10^{16}$  ион $\cdot$ м $^{-2}$ .

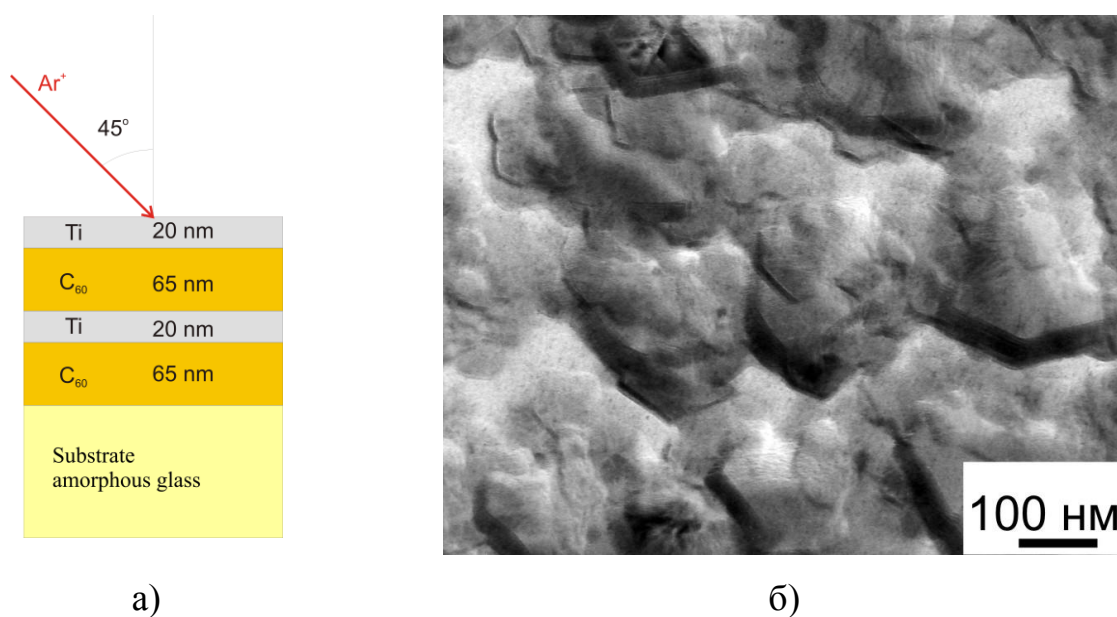


Рис. 5.8. Структура (а) и электронно-микроскопическое изображение (б) четырёхслойной титан-фуллеритовой плёнки

Для определения глубины проникновения на рис. 5.9 а, б приведены профили распределения водорода в фуллеритовой пленке (для плотности фуллерита  $1,69$  г/см $^3$ ), рассчитанные с помощью программы SUSPRE.

Видно, что увеличение дозы облучения приводит к увеличению концентрации водорода в пленке, а средняя глубина проникновения протонов зависит от энергии и угла бомбардировки. Несмотря на допирование чистого фуллерита протонами, мы не наблюдали образования новой фазы или изменения электронной структуры. Наблюдалось увеличение доли аморфной фазы и концентрации дефектов.

Из рисунка 5.9 в видно, что при бомбардировке ионами аргона титановой пленки, глубина проникновения не превышает 19 нм, с максимумом на глубине 4,6 нм. Таким образом, при бомбардировке структуры стекло/C<sub>60</sub>/Ti/C<sub>60</sub>/Ti мы можем модифицировать только верхний слой титана.

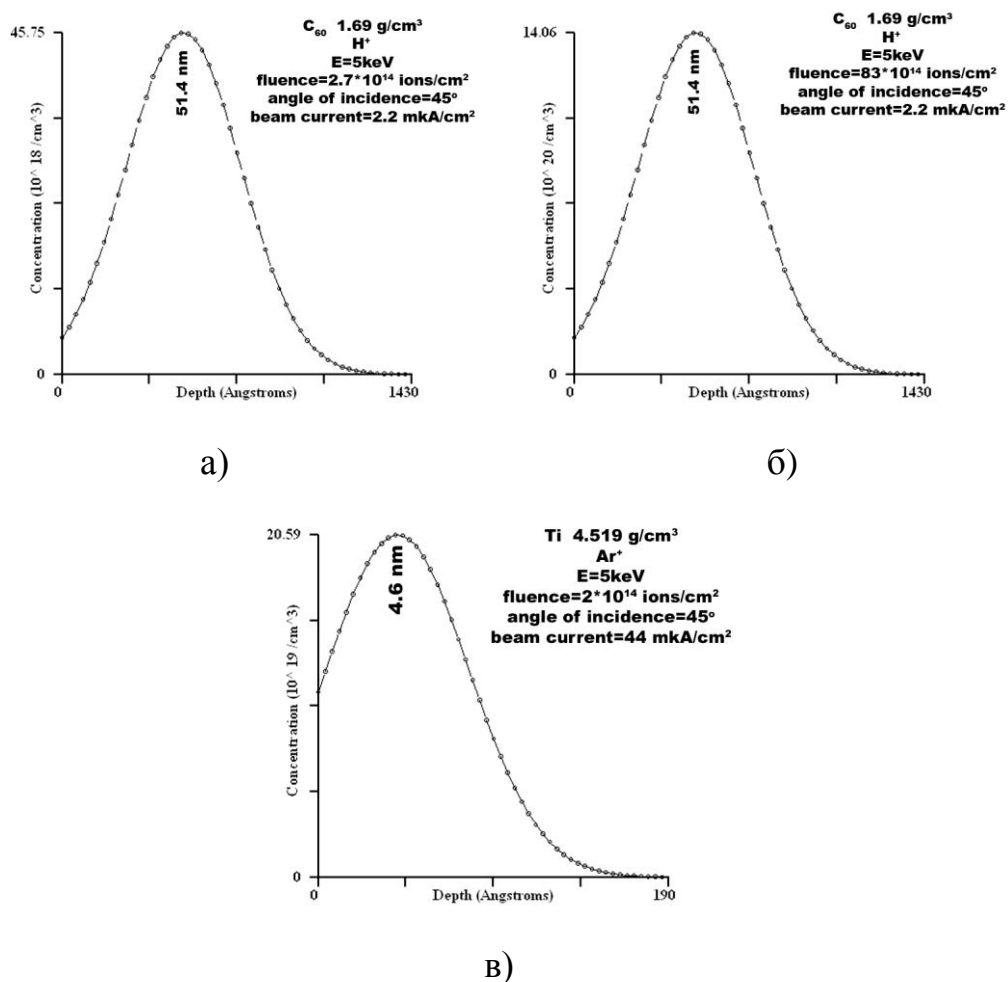


Рис. 5.9. Расчетные профили пробегов ионов для протонов в фуллерите (а – при дозе  $2,7 \cdot 10^{14}$  ионов/см<sup>2</sup>, б – при дозе  $83 \cdot 10^{14}$  ионов/см<sup>2</sup>) и для ионов  $\text{Ar}^+$  в титане

Полученные многослойные структуры  $\text{C}_{60}/\text{Ti}/\text{C}_{60}/\text{Ti}$  были двухфазными. Средний размер зёрен  $\text{C}_{60}$  был равен 400–700 нм (рис. 5.10, б) с ГЦК структурой и параметром решетки  $a_{(\text{ГЦК-}\text{C}_{60})} = (1,451 \pm 0,005)$  нм. Значения параметра решетки согласуется с литературными данными.

Высокодисперсные титановые кристаллиты со средним размером зёрен от 2 до 14 нм имели ГПУ решетку с параметрами решетки  $a = (0,293 \pm 0,005)$  нм и  $c = (0,469 \pm 0,005)$  нм (рис. 5.10).

Ширина запрещённой зоны, которая была определена из спектров поглощения (рис. 5.11), равнялась  $E_g = 2,1$  эВ для чистой фуллеритовой плёнки. Также видно, что спектры поглощения для чистой фуллеритовой плёнки и многослойного композита идентичны. Нам не удалось обнаружить образование новой кристаллической фазы используя просвечивающую электронную микроскопию.

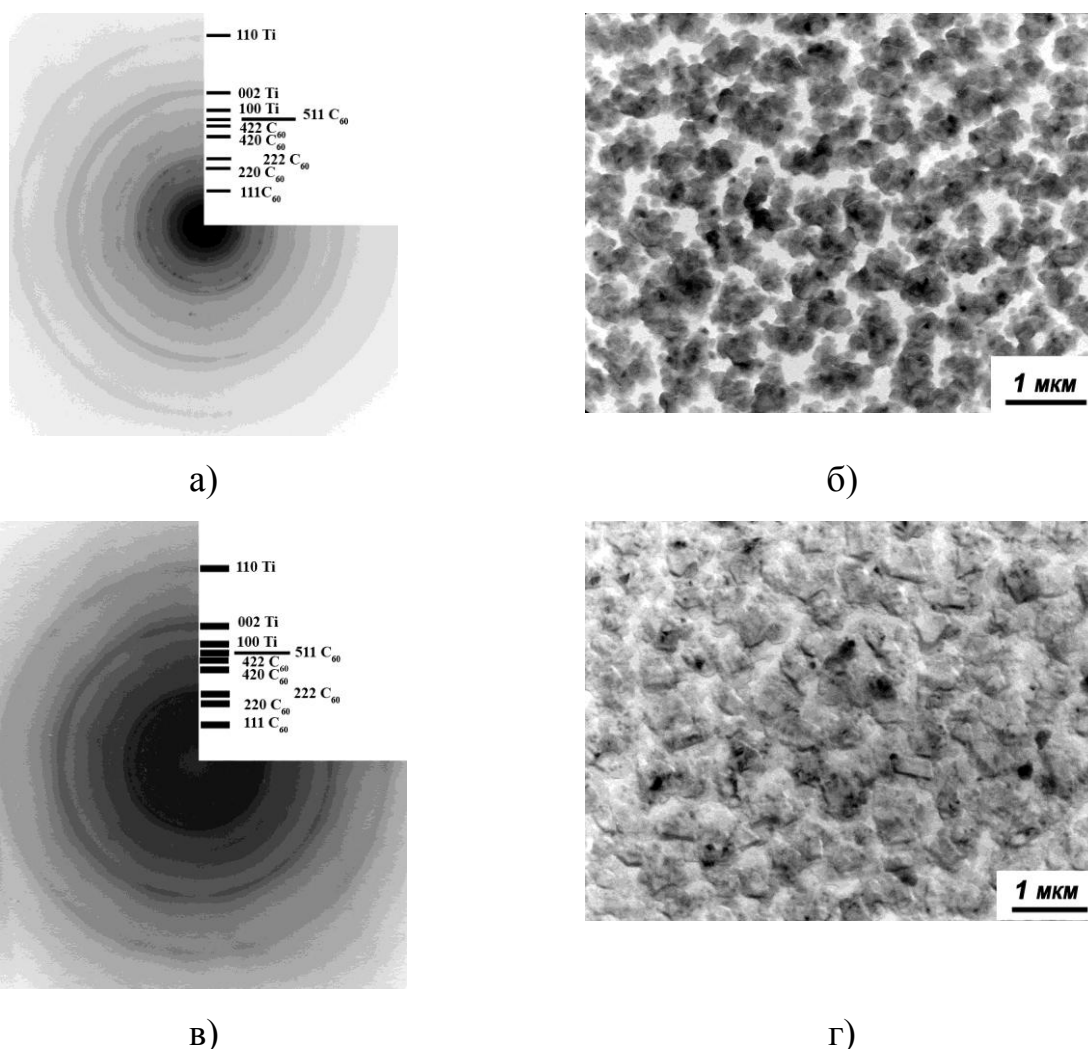


Рис. 5.10. Электронограммы (а, в) и изображения структуры (б, г) исходных (а, б) и облученных (в, г) плёнок стекло/ $C_{60}$ /Ti/ $C_{60}$ /Ti

Ионная бомбардировка применялась с целью перемешивания атомов в многослойной структуре. При вышеуказанных значениях энергии ионов, дозы облучения и угле падения наблюдалась рекристаллизация, увеличение доли аморфной фазы, фрагментация кристаллитов и изменение параметров решетки для  $C_{60}$  – на 3,5 %, для Ti – только параметра  $a$  на 4,4 %. Изменение параметров решетки может быть связано с увеличением концентрации вакансий.

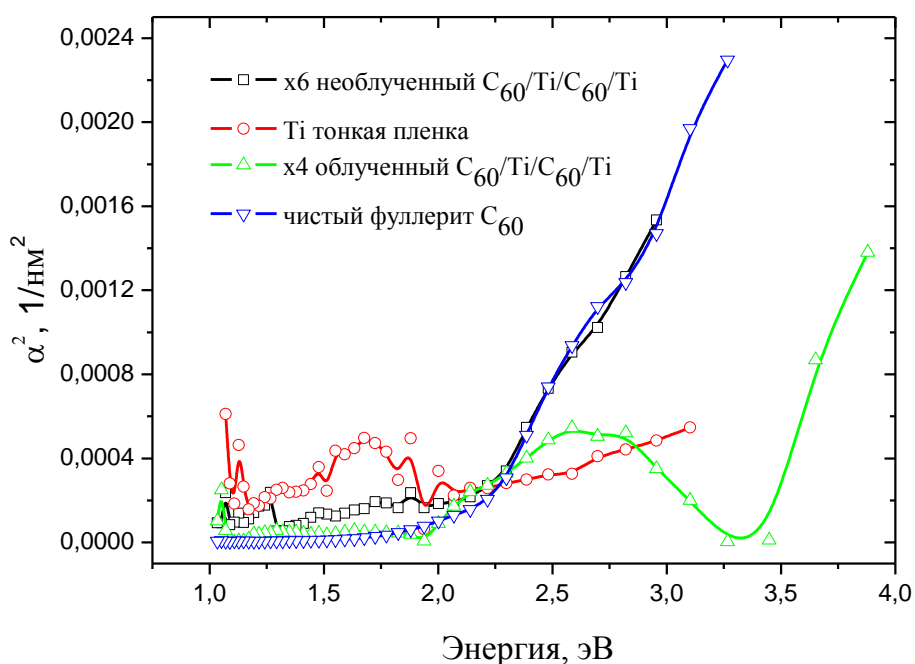


Рис. 5.11. Спектры поглощения плёнки чистого фуллерита  $C_{60}$ , облученной и необлученной структуры стекло/ $C_{60}/Ti/C_{60}/Ti$

После ионного облучения наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны композита  $C_{60}/Ti/C_{60}/Ti$  до значения  $E_g = 3,2$  эВ. Это возможно из-за окисления титана.

Облучение композитов  $C_{60}:Cu$  ионами аргона с энергией 5 кэВ приводит к дроблению зёрен меди на блоки и азимутальной разориентировке этих блоков, что проявляется в изменении характера дифракционных колец меди. В фуллерите наряду с ГЦК-модификацией обнаруживается

гексагональная составляющая. Размытия рефлексов обеих составляющих свидетельствует о напряженном состоянии обеих модификаций  $C_{60}$ .

Кроме того облучение вызывает формирование призматических дислокационных петель как в меди, так и в фуллерите. Их количество возрастает с увеличением дозы облучения от  $1 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup> до  $5 \cdot 10^{18}$  ион/м<sup>2</sup>. Возможность возникновения дислокационных петель определяется скоростью образования точечных дефектов.

Отсутствие полосчатого контраста, типичного для наклонных дефектов упаковки, позволяет считать [138], что дислокационные петли создаются полными дислокациями с вектором Бюргерса  $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ . Наряду с дислокационными петлями, в облученном композите растёт по сравнению с исходным состоянием концентрация дефектов упаковки, количество мелких и крупных пор, являющихся результатом коагуляции вакансий, появляются двойники.

Таким образом, образование новой фазы обнаружено не было, однако спектры оптического поглощения были трансформированными, что свидетельствует об изменении электронной структуры плёнок. Это может быть связано с увеличением числа дефектов, перестройкой атомов и молекул, допированием кислородом, расположенным на поверхности плёнки.

Основные научные результаты, изложенные в разделе 5, опубликованы в работах [1, 2, 4, 7, 12, 16, 18, 19, 23, 28].

## 5.5. Выводы

1. Экспериментально определены значения коэффициентов распыления фуллеритовой плёнки при бомбардировке ионами  $Ar^+$  с энергией 25 кэВ и токе пучка 5 мкА, который составил  $S = (0,72 \pm 0,14) \frac{\text{молекул} \cdot C_{60}}{\text{ион}}$  и

при бомбардировке ионами  $H^+$  с энергией 5 кэВ  $S = (0,0137 \pm 0,0027) \frac{\text{мол.}C_{60}}{\text{ион}}$ .

Полученное значение коэффициента распыления указывает на возможность исследования поверхности фуллеритовых пленок ионным возбуждением, методом ионно-фотонной эмиссии.

2. Показано, что трансформация структуры фуллерита  $C_{60}$  при облучении ионами аргона с энергией 3–4 кэВ и дозами  $10^{18}$ – $10^{19}$  ион·м<sup>-2</sup> заключается в разупорядочении структуры  $C_{60}$ , проявляющемся в образовании дислокационных петель внедрения, повышении количества дефектов упаковки, вакансий и аморфной фазы при угле падения ионов  $30^\circ$ , а при перпендикулярном падении, кроме того, в двойниковании, протекающем в кристаллитах, ориентированных  $\langle 110 \rangle C_{60}$  параллельно направлению пучка бомбардирующих ионов аргона.

3. Произведена оценка напряжений в облученной пленке  $C_{60}$  по изменению среднего размера ячеек дислокационных сеток, которая дает значение порядка 200 МПа.

4. Облучение фуллеритовых пленок, осажденных на титановые подложки, не изменяет типа решетки  $C_{60}$ , но увеличивает её параметр на  $\sim 1\%$ , вызывает дробление островков на блоки и азимутальную разориентировку этих блоков; доля аморфной составляющей увеличивается до  $\sim 15$ – $22\%$ , в основном, за счет областей, прилегающих к границам кристаллов.

5. Впервые исследована хемилюминесценция фуллерита при возбуждении атомарным водородом и установлен её механизм.

6. Установлено, что облучение ионами аргона структуры  $C_{60}/Ti/C_{60}/Ti$  влияет на электронную структуру при неизменном фазовом составе.



## РАЗДЕЛ 6

### ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

Солнечные фотоэлементы на основе полупроводниковых полимеров выступают перспективной альтернативой современным кремниевым фотоэлементам. В последнее время показано, что один из перспективных путей создания полимерных фотоэлектрических материалов может быть основан на композитах полупроводниковых полимеров с фуллеренами, образующими т. н. объемный гетеропереход. Полимер-фуллереновые фотоэлементы, основанные на объемном гетеропереходе, активно исследуют с 1994 г., когда работами А. Хигера было показано, что добавление фуллерена  $C_{60}$  в сопряженный полимер МЕН-PPV на несколько порядков величины увеличивает КПД фотоэлемента. В последние годы наибольшее внимание привлекли фотоэлементы на основе объемного гетероперехода из поли[3-гексилтиофена] (РЗНТ) и высокорастворимого метанофуллерена  $C_{60}$  РСВМ. Тщательные измерения показали, что наибольший КПД фотоэлементов на основе РЗНТ/РСВМ немного превышает 4 % [172]. Разделение зарядов при фотовозбуждении активного слоя и транспорт электронов к электродам в нанокompозите РЗНТ/РСВМ выполняются с очень высокой эффективностью. Так, внешняя квантовая эффективность фотоэлементов, т. е. число носителей заряда, собранных на электродах, в расчете на падающий фотон, достигает 70 % [173]. При этом эффективность диссоциации связанной электронно-дырочной пары (экситона) на свободную достигает 90 %.

Для достижения максимально возможного КПД солнечного фотоэлемента необходим эффективный сбор фотоиндуцированных зарядов на электродах фотоэлемента. Для этого уровни Ферми электродов должны быть согласованы с транспортными энергетическими уровнями дырок и электронов таким образом, чтобы катод (анод) образовывал омический контакт с материалом акцептора (донора). В простейшем случае, уровень

Ферми верхнего электрода, собирающего электроны, должен быть не ниже уровня низшей вакантой молекулярной орбитали акцептора (края зоны проводимости). Помимо указанного согласования энергетических уровней, на КПД органических фотоэлементов сильно влияют условия формирования контактной области. Так, например, при нанесении металла на органический полупроводник могут образовываться интерфейсные слои, изменяющие электрические свойства контакта. Поэтому актуальна задача исследования зависимости фотовольтаических свойств солнечных фотоэлементов от материала электродов и условий их нанесения.

В данном разделе проведены исследования зависимости вольт-амперных характеристик полимерно-фуллереновых фотоэлементов на основе композита РЗНТ/РСВМ от материала верхнего электрода, а также возможность создания барьера Шоттки на основе полимер-фуллерена (PEDOT:PSS-C<sub>60</sub>).

## **6.1. Гетероструктуры на основе фуллеренов и полимеров**

**6.1.1. Зависимость вольт-амперных характеристик от материала катода.** Для исследования влияния материала верхнего электрода на эффективность фотоэлектрического преобразования были изготовлены солнечные фотоэлементы на основе нанокompозита производной фуллерена РСВМ и полупроводникового полимера РЗНТ с верхними электродами из Al, Yb, Au и CaAl. Нижним электродом служил слой PEDOT:PSS. На рис. 6.1 приведена энергетическая диаграмма изготовленных структур ИТО/PEDOT:PSS/РЗНТ:РСВМ[C<sub>60</sub>]/металл.

Для изготовленных фотоэлементов были измерены ВАХ в темноте и при освещении ячейки имитатором солнечного света с плотностью потока 100 мВт/см<sup>2</sup>. Полученные ВАХ в логарифмическом масштабе приведены на рис. 6.2.

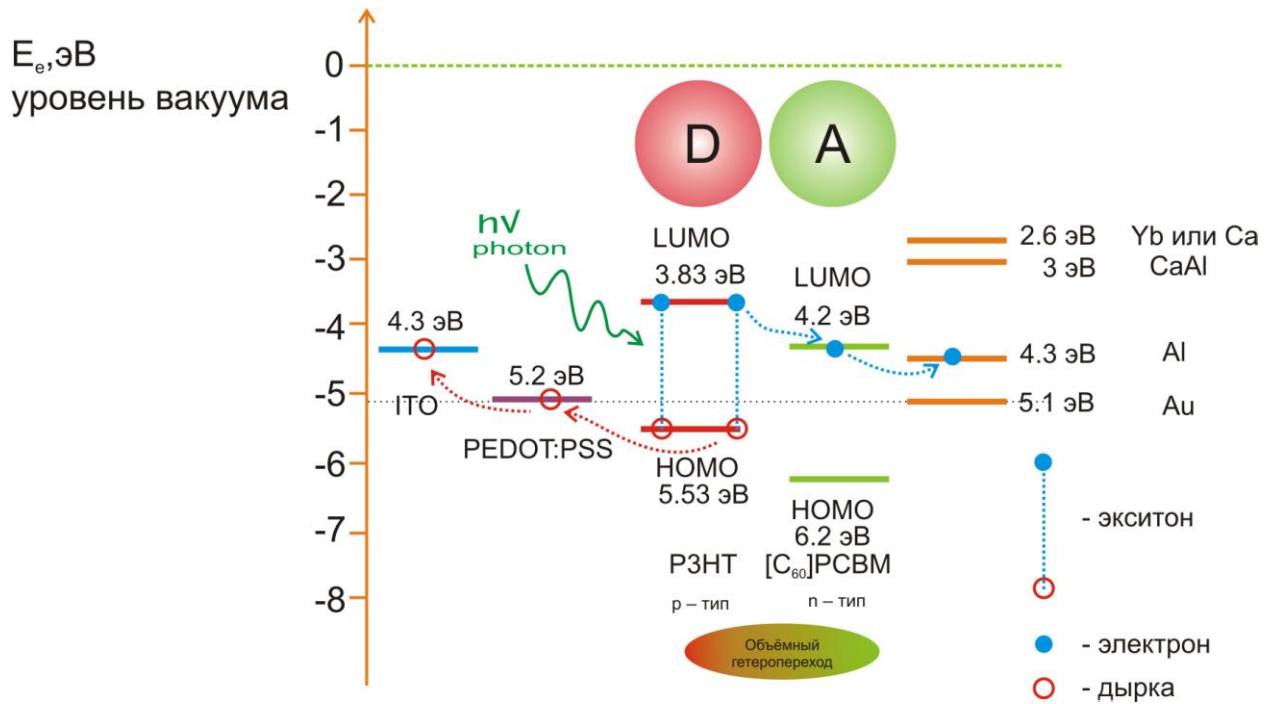


Рис. 6.1. Энергетическая диаграмма структуры ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM[C<sub>60</sub>]/металл

Из полученных фотоэлектрических характеристик были определены значения КПД, плотности тока короткого замыкания  $J_{KЗ}$ , напряжения холостого хода  $V_{ХХ}$  и фактора заполнения  $\Phi_3$ . Эти данные приведены в таблице 6.1.

Для наглядности ВАХ всех четырёх фотоэлементов в линейном масштабе при освещении белым светом приведены на рис. 6.3.

Фотоэлемент с материалом CaAl в качестве верхнего электрода показал КПД 1,97 % при достаточно высоких для этого типа фотоэлементов факторе заполнения  $\Phi_3 = 61\%$  и напряжении холостого хода  $V_{ХХ} = 0,56$  В. Данный фотоэлемент не отжигался, с чем может быть связана более низкая плотность тока короткого замыкания  $J_{KЗ} = 5,8$  мА/см<sup>2</sup>, чем в лучших фотоэлементах на основе P3HT:PCBM [C<sub>60</sub>] после термической обработки [169].

У фотоэлементов с электродами из CaAl, Al и Yb обратный ток слабо зависит от приложенного отрицательного напряжения, т.е. практически достигается режим насыщения. Такое поведение указывает на то, что почти все фотоиндуцированные носители зарядов дают вклад в ток. Напротив, у

фотоэлементов с верхним электродом из золота заметна зависимость силы тока от напряжения при отрицательном смещении, не выходящая на насыщение, что может быть следствием высокой работы выхода Au, которая практически совпадает с работой выхода PEDOT:PSS (см. рис. 6.1).

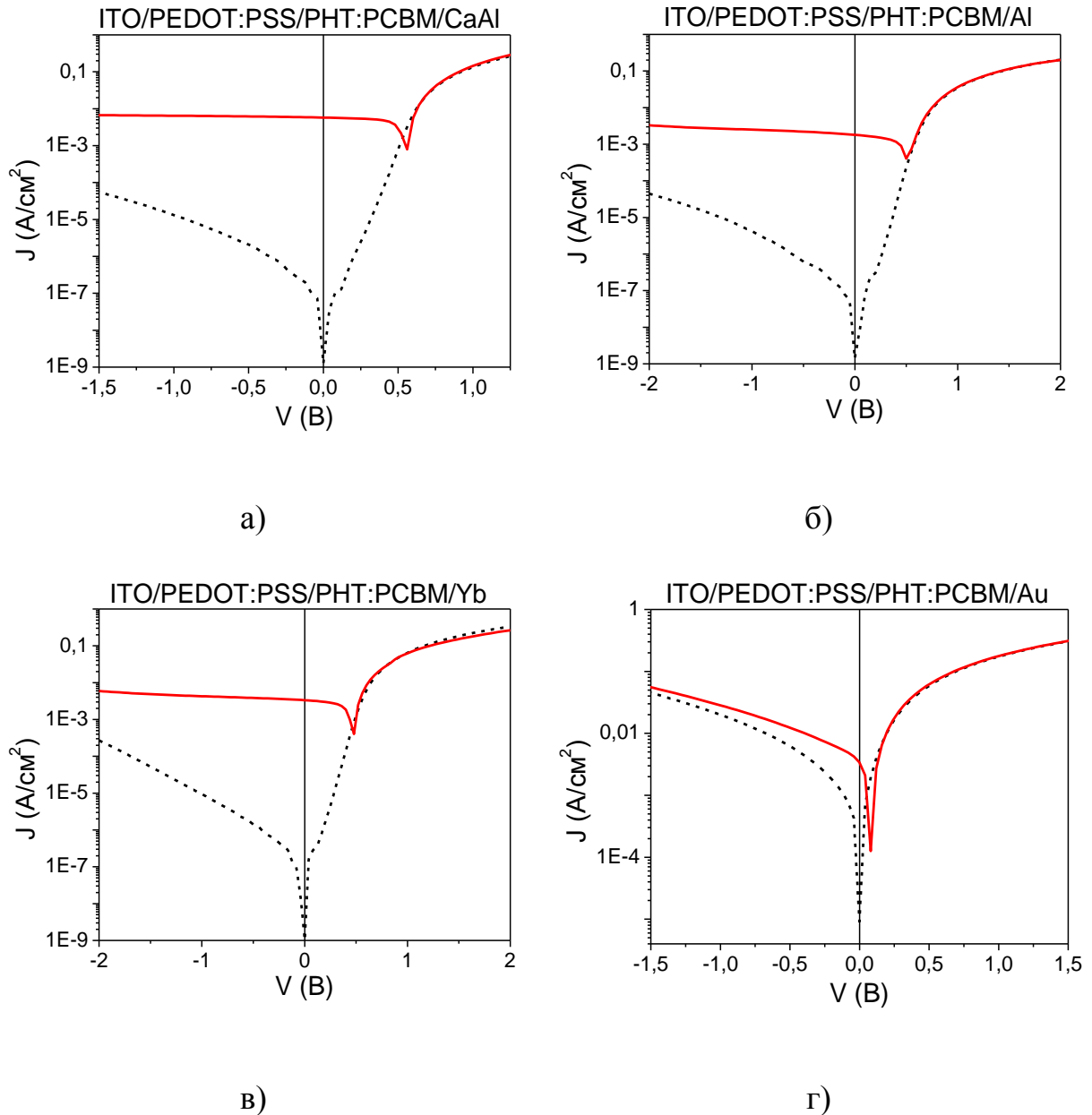


Рис. 6.2. ВАХ в логарифмическом масштабе для образцов с активным слоем 1:1 PHT:PCBM[C<sub>60</sub>] и верхними электродами CaAl (а), Al (б), Yb (в) и Au (г). Пунктирные линии отвечают темновым ВАХ, сплошные – ВАХ при освещении белым светом с плотностью потока 100 мВт/см<sup>2</sup>

**Основные характеристики фотоэлементов структуры ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM[C<sub>60</sub>]/металл.**

Материал электрода	Работа выхода материала, эВ	$J_{кз}$ , мА/см <sup>2</sup>	$V_{хх}$ , В	$\Phi_3$ , %	КПД, %
Ca/Al	2,6	5,8	0,56	61	1,97
Al	4,3	1,8	0,52	50	0,47
Yb	2,6	3,3	0,48	54	0,84
Au	5,1	3,4	0,08	30	0,08

В результате этого образовавшиеся свободные электроны и дырки при нулевом смещении не имеют преимущественного направления движения и могут собираться как на аноде, так и на катоде. При росте отрицательного смещения всё большее число носителей зарядов начинают двигаться под действием приложенного поля и обратный ток возрастает. Ещё одной причиной зависимости обратного тока от напряжения у данного фотоэлемента может быть инжекция дырок из Au в активный слой, о чём свидетельствует аналогичное поведение темновой ВАХ фотоэлемента при отрицательных смещениях (рис. 6.2). Низкое значение напряжения холостого хода у данного фотоэлемента ( $V_{хх} = 0,08$  В) также объясняется высокой работой выхода Au: данный контакт не является омическим и напряжение холостого хода фотоэлемента определяется не разницей НОМО донора и LUMO акцептора, а разницей работ выхода электродов [170]. Таким образом, Au не подходит на роль материала верхнего электрода в полимер-фуллереновых фотоэлементах.

Фотоэлементы с электродами из Al и Yb продемонстрировали гораздо более низкие плотности тока короткого замыкания, чем фотоэлемент с электродом из CaAl. При этом, исходя из значений работ выхода данных материалов (рис. 6.1), все три фотоэлемента должны были показать сходные

характеристики. Различие в плотностях тока короткого замыкания может означать, что эффективная площадь контакта активного слоя с Al и Yb меньше расчётного значения. Причиной тому может быть быстрое окисление данных металлов по краям электродов или образование оксидной плёнки между металлом и активным слоем при нанесении электродов. Следовательно, данные металлы также не являются оптимальными материалами для верхних электродов в исследуемых фотоэлементах.

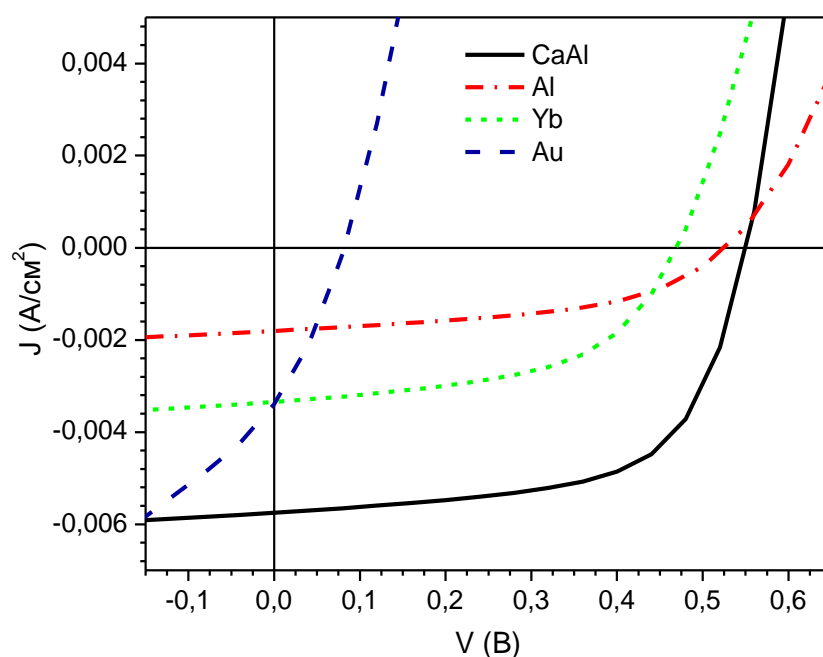


Рис. 6.3. ВАХ в линейном масштабе для образцов с активным слоем 1:1 РЗНТ:РСВМ[ $C_{60}$ ] и верхними электродами CaAl, Al, Yb и Au при освещении белым светом (см. Таблица 6.1)

Таким образом, наилучшие характеристики показал фотоэлемент с электродами из CaAl, что позволяет считать сплав CaAl наиболее подходящим материалом для верхних электродов в полимер-фуллереновых фотоэлементах.

**6.1.2. Влияние отжига на вольт-амперные характеристики структуры стекло\ITO\PEDOT:PSS\РЗНТ:PCBM[C<sub>60</sub>]\CaAl.** При исследовании влияния вакуумного отжига на КПД фотоэлементов было установлено следующее. Хотя напряжение холостого хода уменьшается (на 7 %), наблюдалось увеличение тока короткого замыкания (на 38 %). В результате значение КПД после отжига увеличилось на 50 %. Это можно объяснить модификацией активного слоя РЗНТ:PCBM[C<sub>60</sub>] как указывалось в работе [169]. Основные характеристики фотоэлементов до и после отжига в вакууме ( $2 \cdot 10^{-5}$  Торр) при температуре 100 °С в течение 30 минут, определённые из ВАХ, представлены в таблице 6.2.

Исходя из спектров внешней квантовой эффективности (рис. 6.5), можно видеть, что фотонно-электронное преобразование для системы РЗНТ:PCBM[C<sub>60</sub>] происходит в диапазоне от 400 нм до 650 нм.

Таблица 6.2

**Сравнительные характеристики фотоэлементов структуры ITO/PEDOT:PSS/РЗНТ:PCBM[C<sub>60</sub>]/CaAl до и после отжига.**

Время отжига, мин	$J_{кз}$ , мА/см <sup>2</sup>	$V_{хх}$ , В	$\Phi_3$ , %	КПД, %
0	7,03	0,58	58,4	2,38
30	11,29	0,54	58,7	3,58

После отжига для верхнего электрода CaAl наблюдается уменьшение значения фотонно-электронного преобразования. Для структуры с верхним электродом Al отжиг приводит к уменьшению коэффициента фотонно-электронного преобразования в диапазоне от 400 нм до 470 нм, а в диапазоне от 470 нм до 650 нм к увеличению.

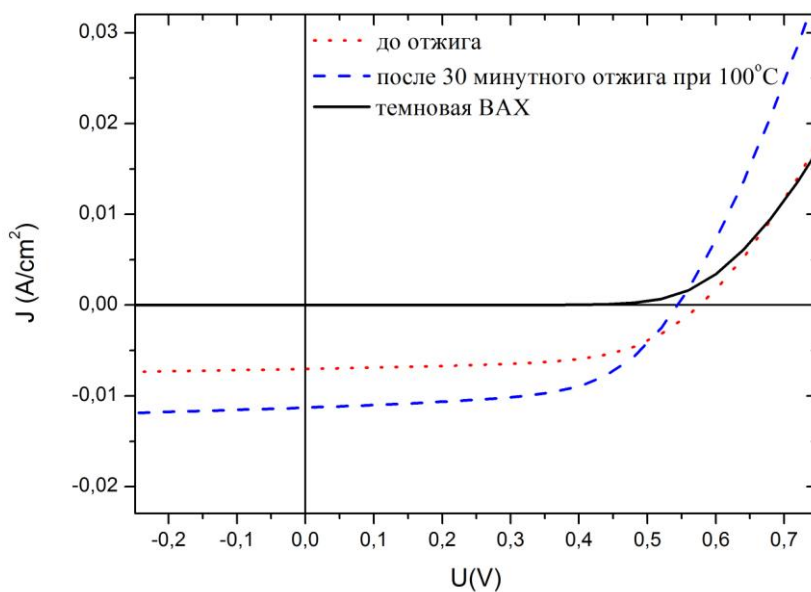


Рис. 6.4. ВАХ фотоэлементов структуры ИТО/PEDOT:PSS/PЗНТ:PCBM[ $C_{60}$ ]/CaAl до и после отжига

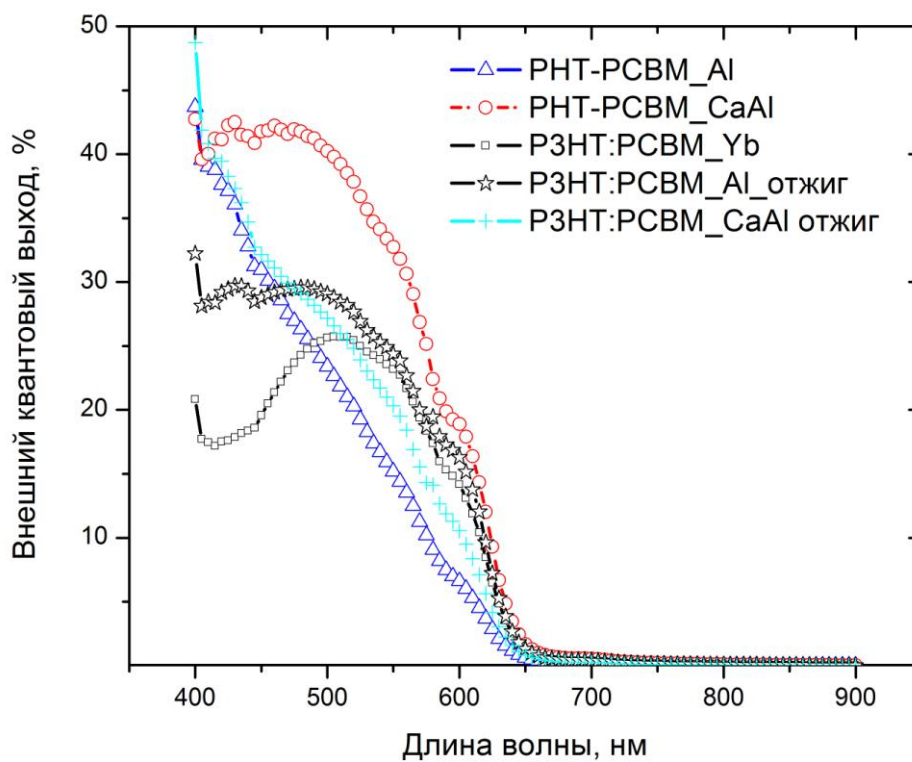


Рис. 6.5. Внешний квантовый выход фотоэлементов структуры ИТО/PEDOT:PSS/PHT:PCBM/катод



Также из рис. 6.5 можно видеть, что максимальное фотоэлектронное преобразование, которое соответствует максимальной площади под кривой, обеспечивает структура с верхним электродом (катодом) из CaAl.

## **6.2. Структура и свойства фотодиода на основе барьера Шоттки – стекло\ITO\PEDOT:PSS\C<sub>60</sub>\Al**

В качестве подложек использовали стекло с нанесенным прозрачным слоем оксида индия, легированного оксидом олова ITO (Asahi U, 10 Ом/квadrat), с толщиной слоя ITO 250–300 нм. Подложки предварительно промывали в водном растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте. На слой ITO наносили водный раствор полимеров PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), Sigma Aldrich 2,8 wt %) методом центрифугирования. Для осаждения делали подбор скорости вращения такой, чтобы слой PEDOT:PSS был около 60 нм. После нанесения PEDOT:PSS проводили отжиг при температуре 120 °C в течение 15 минут. Нанесение и отжиг PEDOT:PSS проводили на воздухе. Слой фуллерита C<sub>60</sub> (исходный порошок фирмы Sigma Aldrich, 99,9%) осаждали терморезистивным методом в вакууме при помощи установки ВУП-5М при остаточном давлении в камере 1·10<sup>-5</sup> Торр. Верхний электрод (катод) осаждали таким же методом в вакууме и в качестве материала катода использовали алюминий. Толщина фуллеритового слоя и алюминиевого равнялась ≈ 200 нм. Толщина пленок контролировалась при помощи оптического микроинтерферометра МИИ-4.

Исходя из энергетической диаграммы диода Шоттки, работа выхода для ITO и Al равняется 4,3 эВ. Контакт алюминий-фуллерит является омичным, так как работа выхода алюминия меньше, чем уровень наинизшей незанятой молекулярной орбитали фуллерита (4,5 эВ). Барьер Шоттки образуется на интерфейсе фуллерит-полимер PEDOT:PSS.

Энергетическая диаграмма диода Шоттки на основе  $C_{60}$  приведена на рис. 6.6.

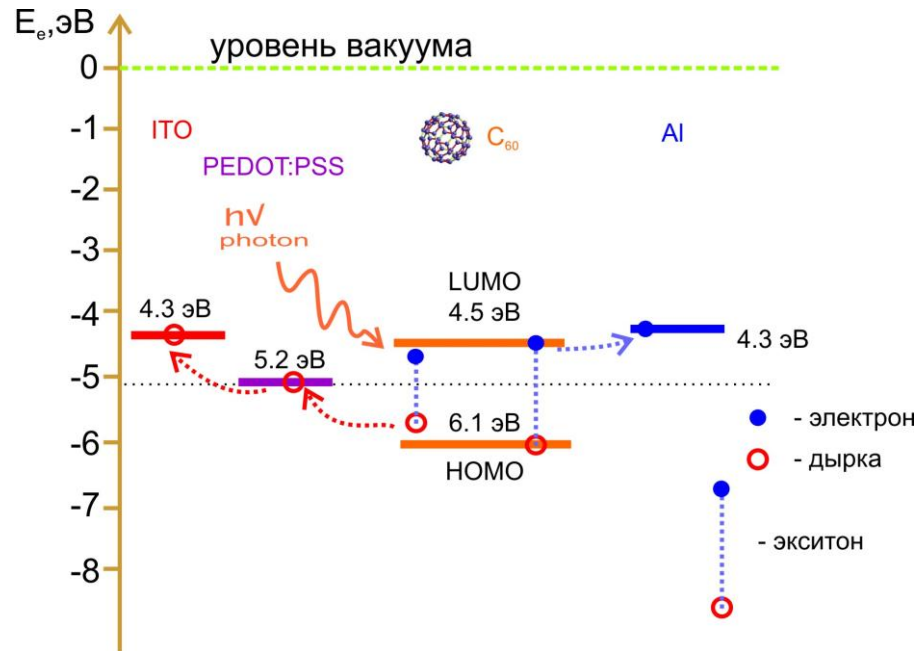


Рис. 6.6. Энергетическая диаграмма диода Шоттки на основе  $C_{60}$

Планарная структура диода Шоттки на основе фуллерита  $C_{60}$  с указанными значениями толщины слоев показана на рис. 6.7.

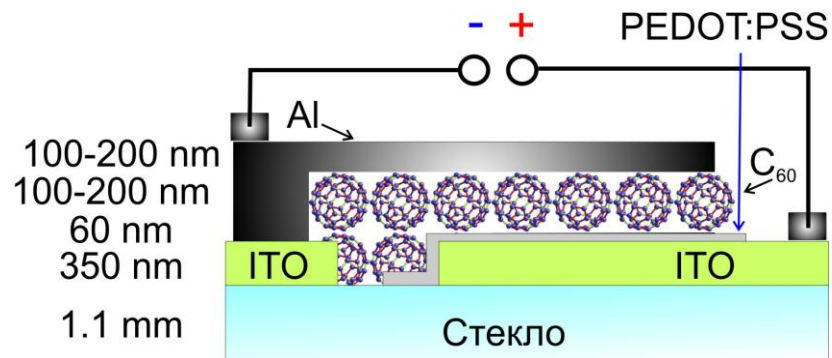


Рис. 6.7. Планарная структура диода Шоттки на основе фуллерита  $C_{60}$

Исходя из рентгеноструктурного анализа образцов, который делали при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4, было установлено, что слои фуллерита, ITO и алюминия являются поликристаллическими.

Дифрактограммы для чистых пленок ITO, C<sub>60</sub> и Al, а также полученной структуры приведены на рис. 6.8.

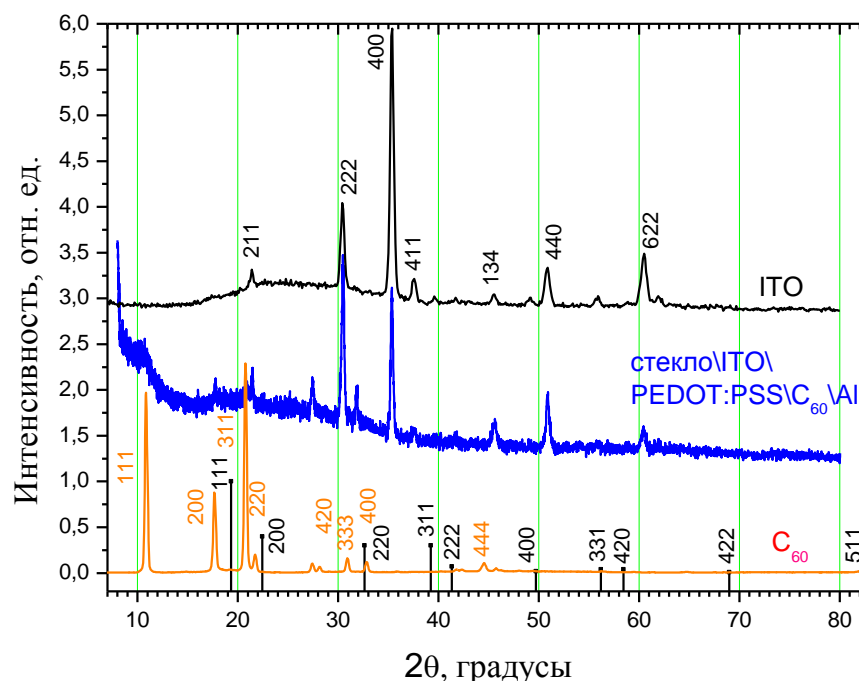


Рис. 6.8. Рентгеновские дифрактограммы от пленок ITO, C<sub>60</sub> и Al, а также от полученной структуры стекло/ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/Al

Вольт-амперная характеристика имеет нелинейный характер, который соответствует диоду. Эксперименты были проведены в темноте, а также при освещении белым светом от лампы накаливания. При освещении диода в цепи регистрировался фототок.

Все измерения ВАХ проводили на воздухе. При использовании в качестве верхнего электрода алюминия структура фотодиода была стабильна.

Таким образом, экспериментально показано, что структура диода Шоттки стекло/ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/Al работает как тонкопленочный фотодиод. Возможно также создание тонкопленочных фотодиодов на гибких подложках, например на полиэтилентерефталатной (ПЭТ) пленке.

Основные научные результаты, изложенные в разделе 6, опубликованы в работах [8, 27, 31].

### 6.3. Выводы

1. Установлено, что для полимер-фуллереновых гетероструктур ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM[C<sub>60</sub>]/металл наилучшие характеристики показал фотоэлемент с электродами из CaAl.

2. Получасовой отжиг гетероструктуры ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM[C<sub>60</sub>]/CaAl приводит к увеличению КПД ячейки на 50 % из-за увеличения тока короткого замыкания, что может быть обусловлено рекристаллизацией и упорядочением активного слоя в ячейке.

3. Экспериментально показано, что структура диода Шоттки стекло/ITO/PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>/Al работает как тонкопленочный фотодиод. Барьер Шоттки образуется на границе полимер – фуллерит (PEDOT:PSS/C<sub>60</sub>).

## ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена поставленная научная задача и установлены физические закономерности структурообразования фуллеритовых пленок при вариации их состава и условий получения, а также определена роль дефектов кристаллической структуры в формировании оптических свойств этих пленок.

Основные научные и практические результаты работы такие:

1. Впервые исследована хемилюминесценция фуллерита (фуллеритовых пленок осажденных на NaCl) при возбуждении атомарным водородом и установлен её механизм. Установлено, что хемилюминесценция является радикало-рекомбинационной люминесценцией (РРЛ). Показано, что спектры ионолюминесценции и РРЛ имеют одинаковые полосы излучения:  $\lambda_1 = 635$  нм и  $\lambda_2 = 730$  нм. Первая полоса  $\lambda_1$  соответствует процессам адсорбции водорода на фуллерите и его химическим преобразованиям (переходы между LUMO и HOMO орбиталями фуллеренов с химически присоединённой C-H связью), а за полосу  $\lambda_2$  – отвечают экситоны, автолокализованные на двух атомах C<sub>2</sub> с локальным геометрическим искажением каркаса молекулы C<sub>60</sub>. Релаксация возбуждения молекулы водорода на поверхности фуллерита возможна при трансформации колебательной энергии в энергию электронного возбуждения центра свечения.

2. На основании изучения влияния скорости осаждения, температуры и типа подложки на структуру фуллеритовых пленок уточнён механизм формирования фуллеритовых пленок, который отличается от известных ранее учётом влияния подложки на формирование двойников роста и дефектов упаковки плёнок, концентрация которых при данных условиях осаждения зависит от типа подложки. Установлено, что образование двойников роста и микродвойниковых прослоек в фуллеритовых плёнках обусловлено сравнительно низкой температурой подложки, высоким

пересыщением пара, существенными отличиями термических коэффициентов расширения плёнки и подложки, а также малой величиной модуля сдвига фуллерита.

3. Впервые обнаружена трансформация структуры фуллерита  $C_{60}$  при его облучении ионами аргона с энергией 3 – 4 кэВ и дозами  $10^{18}$  –  $10^{19}$  ион·м<sup>-2</sup>, заключающаяся в разупорядочении структуры  $C_{60}$ , которая проявляется в образовании дислокационных петель внедрения и в увеличении количества дефектов упаковки

4. Установлено, что природа поглощения света фуллеритовыми плёнками в длинноволновой области спектра связана с их структурным совершенством. Определены энергии электронных переходов, которые отвечают за формирование этой части спектра и показано, что увеличение степени совершенства плёнок увеличивает энергию низкоэнергетических электронных переходов. Экспериментально установлено, что зависимости коэффициента поглощения квантов от доли аморфной фазы в фуллеритовых плёнках, а также от плотности дислокаций имеют линейный характер.

5. Впервые было установлено, что при одновременном осаждении металла (Cu, Ag, Au, Al) и фуллерена формируются нанокристаллические плёнки, которые состоят из металла и фуллерита, причём молекулы фуллерита способствуют уменьшению размера кристаллитов металлов, на которых наблюдалось поверхностное резонансное плазмонное поглощение.

6. Впервые установлено, что облучение плёнок  $C_{60}$  ионами  $Ar^+$  с энергией 4 кэВ и дозами  $10^{18}$  ион·м<sup>-2</sup> создаёт условия для прохождения пластической деформации фуллеритовых кристаллов  $(110) C_{60} \parallel (001) NaCl$  двойникованием. Оценка механических напряжений в облучённой плёнке  $C_{60}$  по изменению среднего размера ячеек дислокационных сеток даёт значение около 200 МПа, что превышает значение концентрации напряжений (100 МПа), необходимое для формирования двойникового источника деформации.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бажин А. И. Фазовый состав, структура и радиационная стойкость фуллеритовых пленок / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Вестник Запорожского государственного университета. – 2000. – №1. – С. 160 – 165.
2. Трансформация фуллеритовых пленок  $C_{60}$  при ионной бомбардировке низкоэнергетичными ионами  $Ag^+$  / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, Р. А. Миникаев [и др.] // Известия Российской Академии Наук. Серия Физика. – 2002. – Т.66, №7. – С. 1019 – 1022.
3. Фазові і структурні неоднорідності фулеритових покриттів на титані / А. І. Бажин, А. М. Троцан, Р. О. Мінікаєв, С. В. Чертопалов // ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА. – 2002. – Т.3, №3. – С. 521 – 525.
4. Люминесценция фуллерита при бомбардировке атомами и ионами водорода низких энергий / А. И. Бажин, В. В. Стыров, В. И. Тютюнников [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №5. – С. 56 – 60.
5. Коррозионная стойкость монокристаллов меди покрытых фуллереновой пленкой / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Ступак // Физико-химическая механика материалов. – 2006. – Т.2, №5. – С. 523 – 526.
6. Влияние структуры фуллеритовых плёнок на оптические свойства / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Глазунова // Вісник донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2010. вип. 1. – С. 101 – 106.
7. Двойникование в фуллеритовых пленках при ионном облучении аргоном / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Ступак // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т.9, №4. – С. 357 – 362.
8. Вольт-амперные характеристики полимер-фуллереновых структур солнечных фотоэлементов / С. В. Чертопалов, В. В. Бруевич,

- А. А. Громченко, Д. Ю. Паращук // «Наноматериалы и наноструктуры». – 2010. – №1. – С. 54 – 57.
9. Влияние подложки на дефектность фуллеритовых пленок / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов [и др.] // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: Сб. науч. Тр. Мн.: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2006. – С. 205 – 211.
  10. Морфология и тонкая структура текстурированных фуллеритовых плёнок / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, А. В. Шалимов, С. В. Чертопалов // Материалы VIII Международной конференции по физике и технологии тонких плёнок, Ивано-Франковск, 2001. – С. 270 – 271.
  11. Фазовые и структурные неоднородности фуллеритовых покрытий на титане / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, Р. А. Миникаев, С. В. Чертопалов // Материалы VIII Международной конференции по физике и технологии тонких плёнок, Ивано-Франковск, 2001. – С. 271 – 272.
  12. Троцан А. Н. Трансформация аморфно-кристаллических пленок фуллерита  $C_{60}$  при ионном облучении / А. Н. Троцан, Р. А. Миникаев, С. В. Чертопалов // Материалы XV Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью – 2001», Звенигород, 2001. – Т.2. – С. 88 – 90.
  13. Преобразования тонкой структуры фуллеритовых пленок при вакуумном отжиге / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. А. Мирошниченко, С. В. Чертопалов // Материалы Международной научно-технической конференции “Плёнки – 2002”, Москва, 2002. – Т.2. – С. 242 – 244.
  14. Бажин А. И. Влияние технологических режимов получения фуллеритовых пленок на их дислокационную структуру / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Материалы IX Международной конференции по физике и технологии тонких плёнок, Ивано-Франковск, 2003. – С. 37 – 38.
  15. Структурные преобразования композитов  $C_{60}Cu$  при ионной бомбардировке / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов,



- А. А. Савченко // Материалы XVI Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью - 2003», Звенигород, 2003. – Т.2. – С. 262 – 265.
16. Радиационная стойкость фуллеритовых пленок / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов, В. А. Ступак // Материалы III Международного симпозиума “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”, Минск, 2004. – С. 143 – 145.
17. Электрохимическое поведение композитов фуллерит-монокристалл меди / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов [и др.] // Proceedings of IX International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” Sevastopol’, 2005. – P. 714 – 717.
18. The influence of ions bombardment on the electrochemical behaviour of fullerite – single crystalline copper / A. I. Bazhin, A. N. Trotsan, S. V. Chertopalov, V. A. Stupak // Abstracts of 12th Israel Materials Engineering Conference IMEC – 2006, Beer Sheva, 2006. – P. 235.
19. Optical Emission Properties of Fullerene Films / A. Bazhin, A. Miloslavskii, S. Chertopalov, V. Shatalov // Abstracts of 12th Israel Materials Engineering Conference IMEC – 2006, Beer Sheva, 2006. – P. 241.
20. Оптические свойства фуллеритовых пленок / С. В. Чертопалов, А. И. Бажин, В. А. Ступак [и др.] // Материалы IV Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые – 2006», 14–18 ноября 2006, Москва, 2006. – Т.2. – С. 295 – 297.
21. Бажин А. И. Межкристаллитная адсорбция в системе медь-фуллерит  $C_{60}$  / А. И. Бажин, А. Н. Троцан, С. В. Чертопалов // Материалы международной конференции «Мезоскопические явления в твердых телах», 26.02 – 01.03.2007, г. Донецк, Украина, 2007. – С. 96.
22. Структура и оптические свойства аморфно-кристаллических фуллереновых плёнок / А. И. Бажин, Е. А. Беседа, В. А. Глазунова [и др.] // Materials of conference XI International conference on the physics and technology of thin films, Ivano-Frankivsk, 2007. – С. 52 – 53.

23. Структурные преобразования композитов  $C_{60}/Ti$  при ионной бомбардировке / С. В. Чертопалов, А. И. Бажин, В. А. Ступак [и др.] // XVIII International conference «Interaction ion with surface – 2007», Звенигород, 2007. – Т2. – С. 97 – 100.
24. Influence of degree of fullerite films perfection on their optical properties / A. I. Bazhin, E. A. Beseda, V. A. Glazunova [et al.] // Proceedings of X International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials” Sudak, Crimea, 2007. – P. 762 – 765.
25. Чертопалов С. В. Оптические свойства фуллеритовых пленок разной степени совершенства [Электронный ресурс] / С. В. Чертопалов // Материалы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» / Отв. ред. И. А. Алешковский, П. Н. Костылев, А. И. Андреев.— М.: Издательство МГУ; СП МЫСЛЬ, 2008. – С. 48 – 49.
26. Влияние кристаллографической ориентации сапфировых подложек на структуру и оптические свойства фуллеритовых пленок / А. Н. Троцан, А. И. Бажин, С. В. Чертопалов [и др.] // Материалы международного семинара «Взаимодействие атомных частиц и кластеров с поверхностью твердого тела», Запорожский национальный университет, классический частный университет, Запорожский национальный технический университет. Запорожье: КПУ, 2008. – С. 45 – 46.
27. Влияние материала верхнего электрода на вольт-амперные характеристики полимер-фуллереновых солнечных фотоэлементов / С. В. Чертопалов, В. В. Бруевич, А. А. Громченко, Д. Ю. Паращук // Материалы Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые – науке, технологиям и профессиональному образованию», 10–13 ноября 2008 г., г. Москва:/ Под ред. чл.-корр. РАН А. С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – Часть 3. – С. 61 – 64.
28. Influence of ion mixing on structure and optical properties of metal-fullerite composites / S. V. Chertopalov, A. I. Bazhin, V. A. Stupak [et al.] /

Proceedings of 7-th International Conference "ELECTRONIC PROCESSES IN ORGANIC MATERIALS" (ICEPOM – 7), May 26 – 30, L'viv, Ukraine, 2008. – P. 52.

29. Chertopalov S. V. Using the ZnO porous structure for creation of hybrid ZnO-polymer-fullerene solar cell / S. V. Chertopalov, T. Yoshida // IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, м. Запоріжжя, Україна 15–19 вересня, 2009. – Т.2. – С. 81.
30. Влияние толщины фуллеритовой плёнки  $C_{60}$  на её оптические свойства / А. И. Бажин, А. С. Первушина, В. А. Ступак [и др.] // III Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур», 21–23 октября 2009 г., г. Харьков. – 2009. – С. 549 – 551.
31. Чертопалов С. В. Барьер Шоттки на основе фуллерита  $C_{60}$  / С. В. Чертопалов, Д. А. Самодуров // Збірник тез V Української наукової конференції з фізики напівпровідників, УНКФН–5, м. Ужгород, 9–15 жовтня, 2011. – С. 307 – 308.
32. Бочвар Д. А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбо- s-икосаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // Докл. АН СССР. – 1973. – №209. – С. 610–612.
33. Кац Е. А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей / Е. А. Кац. – М: Издательство ЛКИ, 2008. – 296 с. – (Науку — всем! Шедевры научно-популярной литературы).
34. Solid  $C_{60}$ : a new form of carbon / W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 354–358.
35. Orientational ordering transition in solid  $C_{60}$  / P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66, № 22. – P. 2911–2914.
36. Saito S. Cohesive Mechanism and Energy Band of Solid  $C_{60}$  / S. Saito, A. Oshiyama // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66, № 20. – P. 2637–2640.
37. Макарова Т. Л. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов / Т. Л. Макарова, И. Б. Захарова. – СПб: Наука, 2001. – 70 с.

- 38.Елецкий А. В. Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // УФН. –1993. – Т. 163, № 2. – С. 33–60.
- 39.Елецкий А. В. Фуллерены и структура углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // УФН. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.
- 40.Deposition and characterization of fullerene films / A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, A. R. Kortan // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 59, № 17. – P. 2109–2111.
- 41.C<sub>60</sub> films on surface-treated silicon: recipes for amorphous and crystalline growth / A. F. Hebard, O. Zhou, Q. Zhong [et al.] // Thin Solid Films. – 1995. – V. 257, № 2. – P. 147–153.
- 42.The growth of crystalline vapor deposited carbon-60 thin films / W. Krakow, N. M. Rivera, R. A. Roy [et al.] // Appl. Phys. A. – 1993. – № 56. – P. 185–192.
- 43.Yanagi H. Epitaxial growth of C<sub>60</sub> and KI(001) surface / H. Yanagi, T. Sasaki // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V.65, №10. – P. 1222–1223.
- 44.Начальные стадии образования фуллереновой пленки на кремниевой подложке / Ю. Ф. Бирюлин, А. Я. Вуль, И. К. Ионова [и др.] // ФТТ. – 1995. – Т. 37, № 10. – С. 3124–3129.
- 45.Absence of saturation in the normal-state resistivity of thin films of K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> and Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub> / A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, R. C. Haddon, R. M. Fleming // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, № 13. – P. 9945–9948.
- 46.Fisher J. E. Pseudo-epitaxial C<sub>60</sub> films prepared by a hot-wall method / J. E. Fisher, E. Werwa, P. A. Heiney // Appl. Phys. A. – 1993. – № 56. – P. 193–196.
- 47.Meijer G. Laser deposition of carbon clusters on surfaces: A new approach to the study of fullerenes / G. Meijer, D. S. Bethune // J. Chem. Phys. – 1990. – № 93. – P. 7800–7802.
- 48.Crystal growth of C<sub>60</sub> thin films on layered substrates / K. Tanigaki, S. Kuroshima, J. Fujita, T. W. Ebbesen // Appl. Phys. Lett. – 1993. – V. 63, № 17. – P. 2351–2353.

49. Growth and morphology of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  single crystals / J. Li, T. Mitsuki, M. Ozawa [et al.] // *J. Cryst. Growth*. – 1994. – V. 143, № 1/2. – P. 58–65.
50. Ориентированный рост бескислородных кристаллитов  $C_{60}$  на кремниевых подложках / Т. Л. Макарова, И. Б. Захарова, Т. И. Зубкова, А. Я. Вуль // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41, вып. 2. – С. 354–359.
51. Vapor pressure of Buckminsterfullerene / J. Abrefah, D. R. Olander, M. Balooch, W. J. Seikhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60, № 11. – P. 1313–1314.
52. Crystallization and phase transitions in  $C_{60}$  / P. Byszewski, R. Diduszko, E. Kowalska [et al.] // *Appl. Phys. Letters*. – 1992. – V. 61, № 25. – P. 2981–2983.
53. Fivefold twinned  $C_{60}$  crystals grown by vacuum deposition / Y. Saito, Y. Ishikawa, A. Ohshita [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V. 46, № 3. – P. 1846–1848.
54. Growth and morphology of  $C_{60}$  crystals / M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer [et al.] // *Chem. Phys. Letters*. – 1992. – V. 191, № 3/4. – P. 339–344.
55. Growth and properties of pure  $C_{60}$  fullerene single crystal from vapor / J. Li, S. Komiya, T. Tamura [et al.] // *Physica C*. – 1992. – V. 195, № 1/2. – P. 205–208.
56. Geng J. Crystal Structure and Growth Mechanism of Unusually Long Fullerene ( $C_{60}$ ) Nanowires / J. Geng, W. Zhou, p. Skelton [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 2527 – 2534.
57. Growth of large, defect-free pure  $C_{60}$  single crystals / R. L. Meng, D. Ramirez, X. Jiang [et al.] // *Appl. Phys. Letters*. – 1991. – V. 59, № 26. – P. 3402 – 3403.
58. Vapor transport growth of  $C_{60}$  crystals / J. Z. Liu, J. W. Dykes, M. D. Lan [et al.] // *Appl. Phys. Letters*. – 1993. – V. 62, № 5. – P. 531–532.

59. Сканирующая туннельная микроскопия фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников / Р. З. Бахтизин, Т. Хашицуме, Ш.-Д. Вонг, Т. Сакурай // УФН. – 1997. – Т. 167, № 3. – С. 289–307.
60. Pandey K. C. New  $\pi$ -Bonded Chain Model for Si(111)–(2×1) Surface / K. C. Pandey // Physical Review Letters. – 1981. – V. 47, № 26. – P. 1913–1917.
61. Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy / K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1985. – №3. – pp. 1502–1506.
62. Hamers R. J. Surface Electronic Structure of Si(111)-(7×7) Resolved in Real Space / R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth // Phys. Rev. Lett. – 1986. – V. 56, №1 8. – P. 1972–1975.
63. Галль Н. Р. Адсорбция и трансформация молекул C<sub>60</sub> на поверхности (100)Si / Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде // ФТП. – 2002. – Т. 36, вып.9. – С. 1084–1088.
64. Altman E. I. Nucleation, growth, and structure of fullerene films on Au(111) / E. I. Altman, R. J. Colton // Surf. Sci. – 1992. – V. 279. – P. 49–67.
65. Altman E. I. Determination of the orientation of C<sub>60</sub> absorbed on Au(111) and Ag(111) / E. I. Altman, R. J. Colton // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 18244–18249.
66. Altman E. I. The interaction of C<sub>60</sub> with noble metal surfaces / E. I. Altman, R. J. Colton // Surf. Sci. – 1993. – V. 295. – P. 13–33.
67. Structure of layered C<sub>60</sub> on Si(100) surface studied by ab initio and classical molecular dynamics simulations / Y. Kawazoe, Y. Maruyama, H. Rafii-Tabar [et al.] // Mater. Sci. and Eng. – 1993. – B 19. – P. 165–171.
68. Ohno K. Stability and reactivity of C<sub>60</sub> studied by all-electron mixed-basis molecular-dynamics simulations at finite temperatures / K. Ohno, Y. Maruyama, Y. Kawazoe // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, № 7. – P. 4078–4082.

69. Рут'ков Е. В. Исследование пленки фуллерита по поверхности иридия методом ЭОС / Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, Ю. С. Грушко // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 57, вып. 11. – С. 712–714.
70. Rut'kov E.V. Evidence for a  $C_{60}$  monolayer intercalated between a graphite monolayer and iridium / E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, M. M. Usufov // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 74, № 5. – P. 758–760.
71. Применение молекул  $C_{60}$  для глубокого науглероживания рения в условиях сверхвысокого вакуума / Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, № 23. – С. 26–30.
72. Взаимодействие молекул  $C_{60}$  с поверхностью (100) Mo / Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов // ЖТФ. – 1999. – Т. 69, вып. 11. – С. 117–122.
73. Галль Н. Р. Взаимодействие молекул  $C_{60}$  с поверхностью (100)W – адсорбция, начальные стадии роста пленок и термическая трансформация адсорбированного слоя / Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 9. – С. 1061–1067.
74. Adsorption of  $C_{60}$  molecules / P. A. Gravi, M. Devel, Ph. Lambin [et al.] // Physical Review B. – 1996. – V. 53, № 3. – P. 1622–1629.
75. Aggregation mechanism in fullerene thin films on several substrates / K. Yase, N. Ara-Kato, T. Hanada [et al.] // Thin Solid Films. – 1998. – V. 331. – P. 131–140.
76. Структура и параметр решетки тонких пленок  $C_{60}$  / А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко, Х. Саадли // ФНТ. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 298–304.
77. Аморфно-кристаллические пленки фуллерита  $C_{60}$  / Н. И. Горбенко, Е. Н. Зубарев, С. А. Медведев [и др.] // ФНТ. – 1999. – Т. 25, № 1. – С. 105–107.
78. Палатник Л. С. Ориентированная кристаллизация / Л. С. Палатник, И. И. Папиров. – М.: Metallurgy, 1964. – 408 с.

79. Atomic Force Microscope Studies of Fullerene films: Highly Stable  $C_{60}$  fcc (311) free surfaces / E. J. Snyder, M. S. Anderson, W. M. Tong [et al.] // *Science*. – 1991. – V. 253, № 5016. – P. 171–173.
80. Tanigaki K. Crystal growth and structure of fullerene thin films / K. Tanigaki, S. Kuroshima, T. W. Ebbesen // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 257. – P. 154–165.
81. Phase transitions in solid  $C_{70}$ : Supercooling, metastable phases, and impurity effect / A. R. McGhie, J. E. Fischer, P. A. Heiney [et al.] // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49. – P. 12614–12619.
82. Палатник Л. С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
83. Лысенко А. В. Дефекты упаковки в частично упорядоченных фуллеритах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  / А. В. Лысенко // *Сверхтвердые материалы*. – 1997. – № 2. – С. 60–62.
84. Research of Structure and Conductivity of Films Systems  $C_{60}$ -Bi / V. A. Dudkin, A. S. Vus, V. E. Pukha [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2001. – V. 361. – P. 245–250.
85. Measuring of fullerene molecular form factor in condensed  $C_{60}$  films / I. F. Mikhailov, V. E. Pukha, O. V. Sobol, V. V. Varganov // *Functional Mater.* – 2003. – V. 10, № 2. – P. 266–269.
86. Xu W. Growing high-quality  $C_{60}$  films by using Sb buffer layer / W. Xu, J. G. Hou // *J. of Crystal Growth*. – 2000. – V. 208. – P. 355–369.
87. Surfactant effect of Sb on the growth of (111) orientated fullerene thin films / J. G. Hou, Wentao Xu, Wang Haiqian, Yang Li // *J. of Applied Physics*. – 1998. – V. 84, № 5. – P. 2906–2908.
88. Влияние нанослоёв висмута на ориентированный рост фуллерена  $C_{60}$  на аморфных подложках / В. Е. Пуха, В. В. Варганов, И. Ф. Михайлов, А. Н. Дроздов / *ФТТ*. – 2004. – Т. 46, вып. 8. – С. 1526–1528.



89. Ion-beam-induced modification of fullerene films as studied by electron-energy-loss spectroscopy / A. Hoffman, P. J. K. Paterson, S. T. Johnston, S. Prawer // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53. – P. 1573–1578.
90. Бажин А.И. Ионно-фотонная эмиссия и ионолюминесценция фуллеритов / А. И. Бажин, Г. М. Дружинин, В. Н. Рыжов // *Мат. XIII Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью»*. Т. 2 – М. МАИ, 1997. – С. 24–27.
91. Распыление фуллерита ионами цезия. Эксперимент и модельные представления / А. Д. Беккерман, И. В. Веревкин, С. В. Верхотуров [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая.* – 1996. – Т. 60, вып. 7. – С. 121–127.
92. Каналирование быстрых ионов в фуллереновых кристаллах / В. В. Афросимов, Р. Н. Ильин, В. И. Сахаров, И. Т. Серенков // *ФТТ.* – 2002. – Т. 44, вып. 4. – С. 612–615.
93. Materials Characterization and effect of purity and ion implantation on the friction and wear of sublimed fullerene films / B. K. Gupta, Bharat Bhushan, C. Capp, J.V.Coe // *Journal of Materials Research.* – 1994. – V. 9, Issue 11. – P. 2823–2838.
94. Improved wear properties of high energy ion-implanted polycarbonate / G. R. Rao, E. H. Lee, R. Bhattacharya, A. W. McCornick // *Journal of materials Research.* – 1995. – V. 10, Issue 1. – P. 190–201.
95. Фототрансформация пленок  $C_{60}$  в присутствии и в отсутствие кислорода / Т. Л. Макарова, В. И. Сахаров, И. Т. Серенков, А. Я. Вуль // *ФТТ.* – 1999. – Т. 41, вып. 3. – С. 554–558.
96. Влияние ультраслабого ионизирующего облучения на магнитоэлектрический эффект в монокристаллах фуллерита  $C_{60}$  / Ю. И. Головин, А. А. Дмитриевский, Р. К. Николаев, И. А. Нушин // *ФТТ.* – 2003. – Т. 45, вып. 1. – С. 187–190.
97. Palmetshofer L. Ion bombardment of  $C_{60}$ : Raman study of amorphization and polymerization / L. Palmetshofer, J. Kastner // *Nuclear Instr. And Methods in Phys. Research B.* – 1995. – V. 96. – P. 343–346.

98. Very large sputtering yields of ion irradiated  $C_{60}$  films / F. C. Zawislak, M. Behar, D. Fink [et al.] // *Phys. Lett. A.* – 1997. – V. 226. – P. 217–222.
99. Disintegration of  $C_{60}$  by heavy-ion irradiation / R. Kalish, A. Samoiloff, A. Hoffman [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48, № 24. – P. 18235–18238.
100. Ion irradiation hardening of  $C_{60}$  thin films / C. E. Foerster, C. M. Lepienski, F. C. Serbena, F. C. Zawislak // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 340. – P. 201–204.
101. Fusion and rainbow scattering of  $C_{60}^+$  on crystalline fullerite films / T. Lill, F. Lacher, H.-G. Busmann, I. V. Hertel // *Physical Review Letters.* – 1993. – V. 71, № 20. – P. 3383–3386.
102. Tracks in metals by MeV fullerenes / H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesuer [et al.] // *Physical Review Letters.* – 1995. – V. 74. – P. 1135–1138.
103. Модификация наноструктуры алмазоподобных пленок углерода бомбардировкой ионами ксенона / И. А. Файзрахманов, В. В. Базаров, А. Л. Степанов, И. Б. Хайбуллин // *ФТП.* – 2003. – Т. 37, вып. 6. – С. 748–752.
104. Особенности распыления фуллеритовых пленок  $C_{60}$  при бомбардировке ионами и атомами аргона с энергией 0,1–1 кэВ / И. П. Сошников, А. В. Лунев, М. Э. Гаевский, Л. Г. Роткина, В. Т. Барченко // *ЖТФ.* – 2000. – Т. 70, вып. 6. – С. 98–101.
105. Ion beam radiation damage of thin fullerene films / D. Fink, R. Klett, P. Szimkoviak [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* – 1996. – V. 108. – P. 114–124.
106. Гордеев Ю. С. Спектры элементарных возбуждений фуллерита  $C_{60}$  и влияние на них электронного облучения / Ю. С. Гордеев, В. М. Микушкин, В. В. Шнитов // *ФТТ.* – 2000. – Т. 42, вып. 2. – С. 371–377.
107. The optical absorption and photoluminescence spectra of  $C_{60}$  single crystals / C. Wen, T. Aida, I. Honma [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – V. 6, № 8. – P. 1603–1610.

108. Catalan J. Fluorescence of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  / J. Catalan, J. Elguero // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 9249–9252.
109. Sibley S. P. A photoluminescence study of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  / S. P. Sibley, S. M. Argentine, A. H. Francis // Chem. Phys. Letters. – 1992. – V. 188, № 3, 4. – P. 187–193.
110. Photoluminescence of solid  $C_{60}$  / J. L. Sauvajol, Z. Hricha, N. Zahab, R. Aznar // J. Phys.: Condens. Matter. – 1993. – V. 5. – P. 2045–2054.
111. Photophysical properties of solid films of fullerene  $C_{60}$  / K. Pichler, S. Graham, O. M. Gelsen [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – V. 3, № 47. – P. 9259–9270.
112. Low-temperature photoluminescence characterization of fullerene  $C_{60}$  films on polymer substrates / S. E. Orlov, S. S. Moliver, S. N. Mirov [et al.] // Book of Abstracts, 6th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic clusters, St. Petersburg, Russia, June 30 – July 4, 2003. – P. 186.
113. Динамика и кинетика излучательных переходов в  $C_{60}$  при УФ и ВУФ возбуждениях / М. А. Терехин, Н. Ю. Свешников, В. Г. Станкевич [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1995. – Т. 78, №1. – С. 75–83.
114. Бажин А. И. Эмиссионные оптические свойства фуллереновых молекул / А. И. Бажин, В. Н. Варюхин, В. М. Шаталов // Физика и техника высоких давлений. – 1998. – Т. 8, № 3. – С. 36–41.
115. Matus M. Self-Trapped Polaron Exciton in Neutral Fullerene  $C_{60}$  / M. Matus, H. Kuzmany, E. Sohmen // Phys. Rev. Letter. – 1992. – V. 68. – P. 2822–2829.
116. Solar cells from Carbon / M. Koltun, D. Feiman, S. Goren [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 1996. – V. 44. – P. 485–491.
117. Comparative Raman Study of the Ti Complex  $Cp_2Ti(\eta^2-C_{60})\cdot C_6H_5CH_3$  and  $Ti_xC_{60}$  Films / A. V. Talyzin, U. Jansson, A. V. Usatov [et al.] // Physics of the Solid State. – 2002. – V. 44, № 3. – P. 506–508.

118. Talyzin A. V. A comparative Raman study of some transition metal fullerenes / A. V. Talyzin, U. Jansson // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 429, № 1–2. – P. 96–101.
119. Structural and magnetic properties of polymerized C<sub>60</sub> with Fe / A. Talyzin, A. Dzwilewski, L. Dubrovinsky [et al.] // *European Physical Journal B*. – 2007. – V. 55, № 1. – P. 57–62.
120. Wasser R. Nanoelectronics and Information Technology. Advanced Electronic Materials and Novel Devices / Wasser R. – Wiley-VCH., 2005. – 996 p.
121. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals / W. Kohn // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – V. 71. – P. 1253–1266.
122. Hafner J. Atomic-scale computational materials science / J. Hafner // *Acta Mat.* – 1999. – V. 48. – P. 71–92.
123. Mochizuki S. An optical study on C<sub>60</sub> vapour, microcrystal beam and film / S. Mochizuki, M. Sasaki, R. Ruppin // *J. Phys.: Cond. Mat.* – 1998. – V. 10. – P. 2347–2361.
124. Structure of single-phase superconducting K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> / P. Stephens, L. Mihaly, P. Lee [et al.] // *Nature*. – 1991. – V. 351. – P. 632–634.
125. McCready D. Powder data for buckminsterfullerene C<sub>60</sub> / D. McCready, M. Alnajjar // *Powder Diffraction*. – 1994. – V. 9, Issue 02. – P. 93–95.
126. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М: МИСИС, 2002. – 360 с.
127. Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л. М. Утевский. – М: Металлургия, 1973. – 584 с.
128. Хирш П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови. – М.: Мир, 1968. – 575 с.
129. Палатник Л. С. Структура и физические свойства твёрдого тела. Лабораторный практикум: Учебн. пособие / Под ред. проф. д-ра физ.-мат.

- наук Л. С. Палатника. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1983. – 264 с.
130. Мельничук И. А. Распыление замещённых ферритов-гранатов, особенности свойств доменных границ и цилиндрических магнитных доменов в областях, подвергнутых имплантации и распылению : дис. канд. фіз.-мат. наук / Мельничук И. А. – Донецк, 1993.
131. Хохлов А. Ф. Физика твёрдого тела. Лабораторный практикум. В 2 т. / Под ред. проф. А. Ф. Хохлова. Т. 2. Физические свойства твёрдых тел. 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 484 с.
132. Фридель Ж. Дислокации / Ж. Фридель. – М: Мир, 1967. – 626 с.
133. Иевлёв В. М. Структурные превращения в тонких плёнках / В. М. Иевлёв, Л. И. Трусков, В. А. Холмянский. – М: Металлургия, 1982. – 248 с.
134. Deposition and structural characterization of high quality textured C<sub>60</sub> thin films / E. A. Katz, D. Faiman, S. Shtutina, A. Isakina // Thin Solid Films. – 2000. – V. 368. – P. 49–54.
135. Игнатенко П. И. Образование двойников в пленках, полученных методом твердофазной эпитаксии / П. И. Игнатенко, М. А. Муза, А. А. Гончаров, Ю. В. Куделин // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34, № 6. – С. 653–656.
136. Ройтбурд А. Л. Особенности развития фазовых превращений в кристаллах / А. Л. Ройтбурд // Проблемы современной кристаллографии. – М.: Наука, 1975. – С. 345–369.
137. Новиков И. И. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки / И. И. Новиков, К. М. Розин. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
138. Косевич В. М. Электронномикроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки / Под ред. Косевича В. М., Палатника Л. С. – М.: Наука, 1976. – 224 с.

139. Comprehensive analysis of intermolecular charge-transfer excited states in  $C_{60}$  and  $C_{70}$  films / S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58, № 12. – P. 7689–7700.
140. Optical response of  $C_{60}$  thin films and solutions / J. Hora, P. Panek, K. Navratil [et al.] // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54, № 7. – P. 5106–5113.
141. Temperature dependence of the optical-absorption edge in  $C_{60}$  thin films / T. Gotoh, S. Nonomura, H. Watanabe [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58, № 15. – P. 10060–10063.
142. Mochizuki S. An optical study on  $C_{60}$  vapour, microcrystal beam and film / S. Mochizuki, M. Sasaki, R. Ruppin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1998. – V. 10. – P. 2347–2361.
143. Бонч-Бруевич В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
144. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М.:Наука, 1978. – 615 с.
145. Локальные центры захвата носителей заряда в монокристаллах  $C_{60}$  / Ю. И Головин, Д. В. Лопатин, Р. К. Николаев [и др.] // ФТТ. – 2006. – Т. 48, вып. 9. – С. 1723–1726.
146. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т. Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 3. – С. 257–293.
147. Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography / G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks [et al.] // Nano Letters. – 2007. – V. 7, № 7. – P. 1947–1952.
148. Pedersen D. B. Surface Plasmon Resonance Spectra of  $2.8 \pm 0.5$  nm Diameter Copper Nanoparticles in Both Near and Far Fields / D. B. Pedersen, S. Wang // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111, № 47. – P. 17493–17499.
149. Kreibig U. Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer., Springer-Verlag: Heidelberg, 1995. V. 25. – 535 с.

150. Шпилевский Э. М. Плазмонный резонанс в наноструктурах золото-фуллерен / Э. М. Шпилевский, А. Д. Замковец // Оптический журнал. – 2008. – № 5. – С. 18–22.
151. Kojima N. Optical properties of  $C_{60}/a$ -C superlattice structures for solar cell application / N. Kojima, Y. Sugiura, M. Yamaguchi // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2006. – V. 90. – P. 3394–3398.
152. Макарова Т. Л. Анализ спектральных особенностей оптических констант фуллереновых и галогенофуллереновых пленок вблизи края поглощения / Т. Л. Макарова // ФТТ. – 2002. – Т. 44, вып. 3. – С. 478–480.
153. Бусыгина Е. Л. Моделирование оптических свойств и электронной структуры фуллеритов: Автореф. дис. к.ф.-м.н.: 01.04.01 / Е. Л. Бусыгина – Ижевск: Удмурдский гос. унив. – 2005. – 19 с.
154. Study of Microstructure and Interfacial Interaction in Al- $C_{60}$  Co-Evaporated Films / J. G. Hou, Yongqing Li, Yan Wang [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 1997. – V. 163, № 2. – P. 403–409.
155. Mechanical and optical characteristics of Al-doped  $C_{60}$  films / J. Nishinagaа, T. Aiharaа, H. Yamagataа, Y. Horikoshi // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 278. – P. 633–637.
156. Lee J. Y.  $C_{60}$  Modification of Al Anode for Efficient Hole Injection in Organic Light-Emitting Diodes / J. Y. Lee // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2009. – V. 499. – P. 333–339.
157. Structure and photoluminescence of single-emulsion  $C_{60}$  and Cu- $C_{60}$  films / O. P. Dmytrenko, N. M. Belyi, I. N. Dmytruk [et al.] // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. – 2004. – V. 12, № 1 & 2. – P. 311–317.
158. Bohren C. F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C. F. Bohren, D. E. Huffman. – Wiley–VCH, 1998. – 544 p.
159. Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. 1. Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Р. Бериш. – М: Мир, 1984. – 336 с. – (Проблемы прикладной физики).

160. Богорош А. Т. Новые источники физико-химической информации / А. Т. Богорош // Доповіді НАН України. – 2001. – № 3. – С. 73–81.
161. Talyzin A. V. Synthesis and characterisation of the  $C_{60}$  hydrofullerides / A. V. Talyzin, A. Jacob. // Book of Abstracts, 6-th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic clusters», St. Petersburg, Russia, June 30 – July 4. – 2003. – P. 113.
162. Electronic structure of 1D carbon nanostructures with defects: an *ab initio* study / P. V. Avramov, B. I. Yakobson, G. E. Scuseria, T. A. Romanova // Book of Abstracts, 6-th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic clusters», St. Petersburg, Russia, June 30 – July 4. – 2003. – P. 22.
163. Lobach A. S. Reaction of hydrofullerene  $C_{60}H_{36}$  with bromine / A. S. Lobach, B. L. Tumanskii // Book of Abstracts, 6-th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic clusters», St. Petersburg, Russia, June 30 – July 4. – 2003. – P. 134.
164. Бирюлин Ю. Ф. Об изменении энергетической структуры молекулярных орбиталей фуллерена  $C_{60}$  под воздействием химических связей / Ю. Ф. Бирюлин, В. С. Вихнин, В. Н. Згонник. // ФТТ. – 2000. – Т. 42, В. 1. – С. 188–189.
165. Degradation of fullerite  $C_{60}$  films / Y. S. Gordeev, V. V. Bryzgalov, V. M. Mikoushkin [et al.] // Book of Abstracts, 6-th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic clusters», St. Petersburg, Russia, June 30 – July 4. – 2003. – P. 314.
166. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродства электронов / В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев [и др.] Справочник. – М.: Изд. АН СССР, 1962. – 215 с.
167. Тюрин Ю. И. Возбуждение поверхности твердого тела атомами тепловой энергии / Ю. И. Тюрин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 9. – С. 115–125.
168. Бажин А. И. Модель колебательно-электронного механизма возбуждения ионолюминесценции и ионно-фотонной эмиссии /



- А. И. Бажин, Д. В. Гранкин // Изв. АН сер. физ. – 2002. – Т. 66, № 1. – С. 134–137.
169. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology / W. Ma, C. Yang, X. Gong [et. al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – V. 15, № 10. – P. 1617–1622.
170. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells / V. D. Mihailetschi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, M. T. Rispens // *Journal of Applied Physics*. – 2003. V. 94, № 10. – P. 6849–6854.
171. Зайцев Д. Д. фуллерит [Электронный ресурс] / Д. Д. Зайцев, И. Н. Иоффе // Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. – 2010. – Режим доступа до ресурсу: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1935>.
172. Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells / V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16, № 15. – P. 2016–2023.
173. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells / Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar [et al.] // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5, № 3. – P. 197–203.
174. Эндрюс К. Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. – М.: Мир, 1971. – 260 с.

## Приложение А

Таблица 1.

Фазовый состав композита  $C_{60}/TiO_2/Ti$ 

№	$I$	$2q, ^\circ$	$q, ^\circ$	$d_{HKL},$ нм	$HKL$	Тип решетки	Фаза	$a, \text{нм}$	$\Delta a, \text{нм}$
1	0,08	20,2	10,1	0,508	220	ГЦК	$C_{60}$	1,437	0,016
2	0,06	29,9	14,95	0,347	101	ГП	$TiO_2$		
3	0,06	35,4	17,7	0,294	422	ГЦК	$C_{60}$	1,440	0,009
4	0,06	37,6	18,8	0,276	333	ГЦК	$C_{60}$	1,434	0,008
5	0,18	41,5	20,75	0,253	100	ГП	Ti		
6	0,41	44,8	22,4	0,235	002	ГП	Ti		
7	1	46,8	23,4	0,225	101	ГП	Ti		
8	0,04	48,8	24,4	0,217	622	ГЦК	$C_{60}$	1,439	0,006
9	0,05	51,7	25,85	0,205	444	ГЦК	$C_{60}$	1,420	0,006
10	0,23	62,1	31,05	0,173	102	ГП	Ti		
11	0,05	63,1	31,55	0,171	105	ГП	$TiO_2$		
							$\langle a \rangle$	1,434	0,009

Таблица 2.

Фазовый состав композита  $C_{60}/TiH_2/Ti$ 

№	$I$	$2q, ^\circ$	$q, ^\circ$	$d_{HKL},$ нм	$HKL$	Тип решетки	Фаза	$a, \text{нм}$	$\Delta a, \text{нм}$
1	0,08	12,5	6,25	0,822	111	ГЦК	$C_{60}$	1,424	0,026
2	0,07	20,5	10,25	0,502	220	ГЦК	$C_{60}$	1,420	0,016
3	0,06	25	12,5	0,414	222	ГЦК	$C_{60}$	1,434	0,013
4	0,07	32,8	16,4	0,317	420	ГЦК	$C_{60}$	1,418	0,010
5	0,05	33,2	16,6	0,311	011	ОЦТ	$TiH_2$		
6	0,05	33,6	16,8	0,313	110	ОЦТ	$TiH_2$		
7	0,07	35,8	17,9	0,291	422	ГЦК	$C_{60}$	1,426	0,009
8	0,06	38,2	19,1	0,274	333	ГЦК	$C_{60}$	1,424	0,008
9	0,22	41,8	20,09	0,257	100	ГП	Ti		
10	0,29	44,8	22,4	0,235	002	ГП	Ti		
11	1	47	23,5	0,224	101	ГП	Ti		
12	0,06	50,2	25,1	0,211	622	ГЦК	$C_{60}$	1,400	0,006
13	0,06	53,2	26,6	0,203	200	ОЦТ	$TiH_2$		
							$\langle a \rangle$	1,421	0,012

Таблица 3.

**Фазовый состав композита  $C_{60}/TiO_2/Ti$ , прошедшего отжиг (2 часа,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ )**

№	$I$	$2q, ^\circ$	$q, ^\circ$	$d_{HKL},$ нм	$HKL$	Тип решетки	Фаза	$a, \text{ нм}$	$\Delta a, \text{ нм}$
1	0,06	12,8	6,4	0,803	111	ГЦК	$C_{60}$	1,391	0,025
2	0,04	15	7,5	0,675	-	-	X		
3	0,09	16,4	8,2	0,625	-	-	X		
4	0,06	18	9	0,572	-	-	X		
5	0,04	20,5	10,25	0,503	220	ГЦК	$C_{60}$	1,423	0,016
6	0,09	21	10,5	0,458	-	-	X		
7	0,08	23,1	11,55	0,447	-	-	X		
8	0,06	24,1	12,05	0,429	311	ГЦК	$C_{60}$	1,423	0,013
9	0,07	25,1	12,55	0,412	222	ГЦК	$C_{60}$	1,427	0,013
10	0,08	29	14	0,357	-	-	X		
11	0,05	29,4	14,7	0,352	101	ГП	$TiO_2$		
12	0,06	36,7	18,35	0,28	422	ГЦК	$C_{60}$	1,372	0,008
13	0,1	38,4	19,2	0,269	333	ГЦК	$C_{60}$	1,398	0,008
14	0,16	41,2	20,06	0,254	100	ГП	Ti		
15	0,05	42	21	0,249	440	ГЦК	$C_{60}$	1,409	0,007
16	0,06	44	22	0,239	004	ГП	$TiO_2$		
17	0,36	45,1	22,55	0,233	002	ГП	Ti		
18	1	47,1	23,55	0,224	101	ГП	Ti		
19	0,06	49	24,5	0,216	533	ГЦК	$C_{60}$	1,416	0,006
20	0,05	56,8	28,4	0,188	200	ГП	$TiO_2$		
							<a>	1,407	0,012

Таблица 4.

**Фазовый состав композита  $C_{60}/TiO_2/Ti$ , прошедшего отжиг (2 часа,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ )**

№	$I$	$2q, ^\circ$	$q, ^\circ$	$d_{HKL},$ нм	$HKL$	Тип решетки	Фаза	$a, \text{ нм}$	$\Delta a, \text{ нм}$
1	0,12	12,8	6,4	0,803	111	ГЦК	$C_{60}$	1,391	0,025
2	0,04	14,17	7,09	0,699	-	-	X		
3	0,06	16,8	8,4	0,613	-	-	X		
4	0,1	18	9	0,572	-	-	X		
5	0,11	20,5	10,25	0,503	220	ГЦК	$C_{60}$	1,423	0,016
6	0,09	21,6	10,8	0,478	-	-	X		
7	0,09	23,1	11,55	0,447	-	-	X		
8	0,07	24,1	12,05	0,429	311	ГЦК	$C_{60}$	1,423	0,013
9	0,07	25,1	12,55	0,412	222	ГЦК	$C_{60}$	1,427	0,013
10	0,06	29,6	14,8	0,35	-	-	X		
11	0,07	30,9	15,45	0,336	-	-	X		
12	0,07	32	16	0,325	331	ГЦК	$C_{60}$	1,417	0,010
13	0,05	33,6	16,8	0,311	110	ОЦТ	$TiH_2$		
14	0,07	34,7	17,35	0,301	-	-	X		
15	0,07	36,3	18,15	0,287	422	ГЦК	$C_{60}$	1,406	0,009
16	0,15	38,4	19,2	0,269	333	ГЦК	$C_{60}$	1,398	0,008
17	0,08	41,2	20,6	0,254	100	ГП	Ti		
18	0,05	42	21	0,249	440	ГЦК	$C_{60}$	1,409	0,007
19	0,3	45,1	22,55	0,233	002	ГП	Ti		
20	1	47,1	23,55	0,224	101	ГП	Ti		
21	0,08	49	24,5	0,216	533	ГЦК	$C_{60}$	1,416	0,006
22	0,09	52,3	26,15	0,203	200	ОЦТ	$TiH_2$		
							$\langle a \rangle$	1,412	0,012