Міністерство освіти і науки

 Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ПЛІВОК ФУЛЕРИТІВ С60**

**ПРИ ЛЕГУВАННІ МЕТАЛАМИ ТА ОПРОМІНЕННІ**

1. ПАВЛЕНКО Олена Леонідівна – кандидат фізико-математичних наук, асистент фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

**Реферат**

**Київ – 2014**

ВСТУП

Фулеритові плівки перспективні для застосування у наноелектроніці, зокрема, як ефективні захисні покриття, фоторезистори, а також у нанобіотехнологіях і медицині. Проте, у звичайних умовах ці напівпровідники є молекулярними кристалами, внаслідок чого їх властивості є обмеженими. В зв’язку з цим важливим є вивчення полімеризованого стану плівок фулеритів, у якому вони мають унікальні властивості. Серед них відмічається суттєве зростання міцності, а також зміна типу провідності від діелектриків до надпровідників.

Усі відомі способи полімеризації фулеритів, а саме їх легування лужними металами, довготривале опромінення ультрафіолетом, застосування високого тиску та температур є недосконалими. Зокрема, у випадку інтеркаляції лужними металами полімеризований стан є нестійким, а використання високих тисків можливе лише для об’ємних зразків. У зв’язку з цим для одержання полімеризованих фаз перспективним є легування фулеритових плівок нелужними металами, а також їх опромінення різними типами бомбардуючих частинок. При легуванні металами поява полімеризації стає можливою за рахунок переносу електронів від атомів металів до молекул С60 із виникненням між ними донорно-акцепторної взаємодії, а при опроміненні частинками за рахунок збудження електронної підсистеми молекул.

Проте, на відміну від легування плівок С60 лужними металами, механізми полімеризації і структура полімеризованих фаз у випадку їх легування іншими металами вивчені недостатньо. При цьому необхідно врахувати, що в плівках з нелужними металами, як правило, формується гранульована структура з неоднорідним розподілом атомів у плівці, що створює додаткові труднощі в інтерпретації зародження полімеризованого стану. Незрозумілими залишаються механізми полімеризації фулеритів різними типами атомів, які можна віднести до *d*- і *p*-елементів. Крім того, представляє інтерес вивчення впливу опромінення в такому діапазоні енергій бомбардуючих електронів та іонів, в якому значними є не лише електронні, а також ядерні втрати частинок у фулеритах, які можуть приводити до деградації фулеренів. Важливо також встановити роль іонів різного типу та дозові залежності полімеризації і аморфізації структур.

*Метою* даної серії наукових робіт є встановлення механізмів полімеризації і структури полімеризованих фаз у плівках фулеритів С60 шляхом їх легування атомами нелужних металів, які належать до *d*- і *p*-елементів, а також визначення впливу опромінення електронами та іонами різних металів у діапазоні енергій значних ядерних втрат на процеси полімеризації і аморфізації структури плівок конденсованих фулеренів.

***Об’єкт дослідження*** – морфологія, кристалічна структура, оптичні властивості фулеритів С60.

***Предмет дослідження*** – конденсований стан фулеренів С60 у вигляді плівок.

***Методи дослідження.***У роботі використовувалися експериментальні методи скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифрактометрії, інфрачервоного (ІЧ) поглинання, комбінаційного розсіяння світла (КРС), еліпсометричної спектроскопії, фотолюмінесценції, а також теоретичні методи із застосуванням програмних пакетів Gaussian-03, SRIM-2010.

Серія наукових робіт є комплексним науковим дослідженням структурних та оптичних властивостей плівок фулеритів С60 під дією опромінення високоенергетичними частинками різного типу та легування металами, а також чистих плівок С60, для чого використано ряд передових експериментальних та розрахункових методик. Статті та тези відображають усі аспекти оригінальних досліджень, що проводилися протягом жовтня 2009 – січня 2013 років.

Загальна кількість реферованих публікацій – 19.

У міжнародних журналах 12,  загальна кількість посилань на публікації   7 (згідно бази даних SCOPUS),  h-індекс =1.

До *наукової новизни* слід віднести наступні положення.

1. Теоретично показано можливість існування симетричних і несиметричних комплексів фулеренів з атомами заліза, титану, міді, олова та полімерних комплексів з титаном, оловом та вуглецем за рахунок переносу зарядів від атомів металів до фулеренів. Поява комплексів молекул С60 з атомами металів та вуглецю приводить до значного ускладнення коливних спектрів інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіяння світла, яке проявляється у розщепленні коливних мод, виникненні нових коливань. Характер змін коливних спектрів залежить від атомів, які створюють комплекс, і типу самого комплексу. Найменші зміни коливних спектрів мають місце у комплексах всіх типів молекул С60 з вуглецем.
2. Легування фулеритів С60 нелужними металами, які належать до *р*-елементів (Sn, In, Bi) сприяє формуванню полімеризованих структур, тип і ступінь яких залежить від здатності атомів металів створювати комплекси з молекулами С60. Виникнення полімеризації фулеритів обумовлено перенесенням зарядів від атомів до молекул та появою між ними в основному стані донорно-акцепторної взаємодії, яка стимулює подолання реакційного бар’єру між високотемпературною та полімеризованою фазами в плівках конденсованих фулеренів. Лише в системі з чотрьохвалентним атомом олова С60-Sn має місце формування димерів, орторомбічної та тетрагональної полімеризованих структур.
3. При використанні високоенергетичного опромінення плівок фулеритів С60 електронами та іонами Fe+, Ti+, яке характеризується значними ядерними втратами, полімеризація структури виникає як результат радіаційних пошкоджень каркасу молекул з подальшим утворенням їх комплексів з міжвузловими атомами вуглецю. Полімеризація молекул у більшій мірі проявляється при початкових дозах поглинання до 20 МГр для електронів і флюенсів опромінення до 1,2∙1013 іон/см2 для іонів. При більших дозах поглинання, 25 МГр, у випадку електронного опромінення і флюенсі іонів 0,66∙1014 іон/см2 для іонів переважаючою стає аморфізація структури фулеритів за рахунок деградації молекул С60.

*Практична значимість*

Виявлені в роботі особливості поведінки плівок фулеритів С60 при легуванні атомами нелужних металів та опроміненні високоенергетичними частинками, які вказують на виникнення полімеризованих структур, служать основою створення функціональних елементів для наноелектроніки, нанооптики та медицини.

Основні результати та висновки

1. Вивчено тонку структуру коливних смуг ІЧ-поглинання та КРС для плівок фулеритів С60. Показано, що у спектрах ІЧ-поглинання додатково спостерігаються коливання, активні у спектрах КРС і, навпаки, в останніх спектрах виникають смуги ІЧ-активних коливань, а також, що тонка структура коливних смуг *Hg*(1), *Ag*(1) *Fu*(1-4) чистих фулеритів С60 обумовлена давидівським розщепленням, присутністю коливних резонансів та ізотопним розщепленням. Низькочастотна асиметрія смуг спричинена наявністю компонент давидівського розщеплення. Давидівське розщеплення для мод *Аg*(1) складає 4.5 см-1, для Нg(1) 18 см-1, що свідчить про незначні прояви колективних ефектів кристалічного поля для вихідних, неполімеризованих плівок фулеритів С60. Високочастотна асиметрія смуг *Hg*(1), *Ag*(1), *Ag*(2) пов’язана з резонансною генерацією сумарних та різницевих тонів *Нg*(3)-*Нg*(2), *Нg*(4)-*Аg*(1), *Нg*(2)-*Нg*(1), *Нg*(3)+*Нg*(4) внаслідок сильної коливально-електронної взаємодії молекул. Коливні резонанси та давидівське розщеплення вказують на пониження симетрії молекул С60 у ГЦК фазі, що приводить до підсилення міжмолекулярної взаємодії у плівках фулеритів.

2. В результаті розрахунків показано, що молекули фулеренів утворюють комплекси з атомами заліза, титану, міді, олова за рахунок переносу заряду від атомів металів до С60. Атоми металів можуть приєднуватися як до подвійних так і до одинарних зв’язків молекул з утворенням симетричних та несиметричних комплексів C60-Ti(6,6) C60-Ti(5,6) C60-Fe (6,6) C60-Fe(5,6) C60-Sn(6,6) C60-Sn(5,6) за виключенням атомів міді, що формують несиметричний комплекс C60-Cu(5,6). Крім того, молекули фулеренів можуть полімеризуватися за рахунок об’єднання з атомами Ті і Sn з утворенням комплексів C60-Ti(6,6)-С60 та C60-Sn(6,6)-С60. Енергія усіх комплексів є меншою від сумарної енергії їх складових, що свідчить про енергетичну вигідність формування комплексів. Під’єднання атомів металів порушує ікосаедричну симетрію молекули С60, що приводить до зміни довжин зв’язків молекули у комплексах та до складної модифікації спектрів КРС та ІЧ-поглинання. У коливних спектрах комплексів спостерігається розщеплення коливних мод, їх зміщення, послаблення та підсилення внаслідок зміни форми коливань молекули за рахунок під’єднаних атомів металів. Величини розщеплення коливних смуг змінюються в залежності від маси приєднаного атома.

3. Встановлено, що пошарове напилення плівок С60 та плівок *р*-металів In, Bi, Sn та їх подальший відпал сприяє дифузії атомів металів в об’єм С60 та їх взаємодії з молекулами С60. Дифузія атомів індію у плівку фулериту приводить до зсуву і розщеплення дифракційних максимумів, зменшення параметрів гратки ГЦК фази, появи різницевих тонів та резонансів Фермі-Давидова, змін в області найбільш структурно-чутливих коливних мод *Ag*(2), *Нg*(8), зокрема додаткових коливних мод у спектрі КРС, що свідчить про формування у плівках з In нових полімеризованих фаз, зокрема стисненої ГЦК, ГЩУ і тетрагональної структур внаслідок взаємодії атомів індію з молекулами С60. Нанесення плівки вісмуту на фулерит С60 супроводжується агрегацією атомів вісмуту і не вносить помітних змін у поведінку дифракційної картини та спектру КРС та не приводить до взаємодії з молекулами. На відміну від легування плівок С60 атомами In, їх допування атомами Вi не приводить до полімеризації структури фулеритів, що узгоджується з квантово-хімічними розрахунками, що вказують на неможливість формування комплексів молекул С60 з атомами Ві.

4. Показано, що інтенсивна дифузія атомів олова відбувається ще при нанесенні шару С60 на плівку олова та суттєво зростає при відпалі з формуванням гранульованої структури, яка подібна до тієї, що має місце для плівок С60, легованих залізом та міддю. Це приводить до виникнення та розщепленя дифракційних максимумів ГЦК гратки фулериту, значного ускладнення тонкої структури, зміщення коливних мод *Hg*(7), *Ag*(2), *Hg*(8), появи нових коливань у спектрі КРС. Це вказує на те, що в фулеритах С60-Sn відбувається полімеризація структури, яка реалізується внаслідок перенесення заряду від атомів Sn до молекул С60 з формуванням димерних комплексів С60-Sn-С60, що узгоджується з квантово-хімічними розрахунками. Положення компонент в області коливної моди *Ag*(2) вказує на наявність у плівках С60-Sn димерів і ланцюгів молекул, які сприяють формуванню орторомбічної структури. При осадженні на плівку Sn шару С60 переважно формуються димери, а після відпалу збільшується доля орторомбічної фази.

5. Спектри фотолюмінесценції плівок С60-Ві після осадження та довготривалого відпалу майже не змінюються у порівнянні із аналогічним спектром неполімеризованих плівок С60, що вказує на неможливість формування полімеризованих структур у плівках фулеритів С60, легованих вісмутом. У випадку легування плівок фулеритів атомами In, особливо після відпалу з’являється значне зростання свічення в області випромінювання триплетних екситонів. У більшій мірі перебудова спектру фотолюмінесценції спостерігається для відпаленої плівки С60-Sn. Цей спектр характеризується появою широких смуг синглетного і триплетного випромінювання в області власної димерної Х-пастки. Така трансформація спектру фотолюмінесценції для плівок С60, легованих металами виникає внаслідок перебудови потенціальної енергії основного і збудженого станів донорно-акцепторної взаємодії між компонентами, обумовленої перенесенням зарядів, С60-Sn, при якій зникає реакційний бар’єр, що перешкоджає переходу від неполімеризованої фази до полімеризованих структур. Утворення при цьому димерів і полімеризованих фаз супроводжується появою нових Х-пасток, що приводять до зміщення у червону область спектру і розширення спектру фотолюмінесценції в діапазонах синглетного і триплетного випромінювання.

6. В результаті квантово-хімічних розрахунків показано, що атомам вуглецю, які можуть бути зміщені з каркасу фулеренів С60 при опроміненні плівок фулеритів бомбардуючими частинками вигідно формувати комплекси з молекулами С60 С60-С(5,6) та С60-С(6,6), а також полімерні комплекси С60-С-С60, що приводить до змін довжин зв’язків і, відповідно, до порушення симетрії молекул С60. Внаслідок співрозмірності мас приєднаного атома вуглецю і атомів С молекули С60 величини розщеплень коливних смуг у КРС та ІЧ-спектрах фулеритів є незначними. У випадку опромінення плівок фулеритів С60 високоенергетичними електронами (*Ее*=1,8 МеВ), які переважно зазнають ядерних втрат, в області доз поглинання від 1 до 25 МГр у дифракційній картині рентгенівських променів з’являються інтерференційні піки (200), (400), що не властиві ГЦК фазі фулеритів, а також асиметрія максимумів високотемпературної структури. Така трансформація дифракційної картини вказує на виникнення орторомбічної і тетрагональної полімеризованих фаз. При значній дозі поглинання 25 МГр інтенсивність піків ГЦК фази сильно зменшується при зростанні інтенсивності максимумів (200), (400), що пов’язано з аморфізацією структури, обумовленої руйнуванням молекули С60, яка співіснує з полімеризованими фазами.

Із зростанням дози поглинання суттєвих змін також зазнають спектри КРС і фотолюмінесценції та оптичної провідності $σ(Е)$. Особливо значними вони є при дозі поглинання 25 МГр. При цій дозі спостерігається зміщення і зменшення інтенсивностей коливної моди *Ag*(2), розщеплення смуг Hg особливо Hg(8), зростання інтенсивності і розширення максимуму триплетного випромінювання, зникнення міжзонних переходів і падіння величини $σ(Е)$. Така перебудова вказаних спектрів свідчить про значне зростання при даній дозі 25 МГр долі аморфної фази із збереженням полімеризованих структур. Опромінення при значних енергіях бомбардуючих електронів не є ефективним засобом полімеризації структури фулеритів і в більшій мірі сприяє виникненню аморфної фази вуглецю (а-С).

7. Бомбардування плівок фулеритів С60 іонами Fe+, Ti+ з енергією 140 кеВ і флюенсами 1,2·1012, 1,2·1013, 0,6·1014 іон/см2 показує, що при зростанні дози поглинання з’являються значні зміни дифракційної картини рентгенівських променів і спектрів КРС. Зміни параметрів гратки і наявність різноманітних компонент структурно-чутливої коливної пінч-моди *Ag*(2) свідчать, що при всіх флюенсах опромінення має місце полімеризація структури фулеритів з утворенням димерів, орторомбічної, тетрагональної фаз. У випадку флюенса 0,6·1014 іон/см2 іон/см2 переважаючим стає руйнування молекул С60, що супроводжується формуванням аморфної структури (а-С). Опромінення іонами Ar+ у плазмі тліючого розряду приводить до аморфізації поверхні плівок С60.