

УДК 538.9; 539.2

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА С РАЗНОЙ АТОМНОЙ ДОЛЕЙ ОЛОВА И ВИСМУТА

© 2023 г. Л.В. Баран

Белорусский государственный университет, Беларусь, 220030 Минск,

пр. Независимости, 4,

e-mail: baran@bsu.by

Поступила в редакцию
После доработки 2023 г.
Принята к публикации 2023 г.

АННОТАЦИЯ

Методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, КР- и Фурье-спектроскопии исследованы морфология поверхности, элементный и фазовый состав пленок фуллерита с разной атомной долей олова и висмута. Пленки получены из совмещенного атомно-молекулярного потока методом резистивного испарения в вакууме на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Толщина пленок составила 1 мкм. Установлено, что свежесконденсированные пленки состоят из частиц разных размеров от 30 до 200 нм, на рентгенограммах наблюдаются отражения от плоскостей фуллерита C_{60} с гранецентрированной кубической решеткой,

находящейся в напряженном состоянии из-за внедрения атомов металла, а также отражения от плоскостей решеток чистого олова и висмута. Методами оптической спектроскопии установлено образование комплексов фуллеренов с атомами олова и висмута.

Ключевые слова: тонкие пленки, фуллерены, морфология поверхности, твердофазное взаимодействие.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие интеркалированных в матрицу фуллерита атомов полупроводников и полуметаллов с молекулами фуллеренов приводит к существенному изменению структурно-фазового состояния и электронных свойств материала. Изменяя тип внедряемых атомов и их концентрацию, можно направленно изменять структуру и свойства интеркалятов [1-6]. Так, в работе [4] при изменении концентрации теллура от 0,1 до 6 атомов на одну молекулу фуллерена в образцах $C_{60}Te_x$ обнаружено возрастание электропроводности на несколько порядков, что авторы связывают с появлением канала протекания тока через примесь. Авторами работы [5] установлено, что добавление CdTe в пленку фуллерена уменьшает процессы окисления и полимеризации фуллеренов, что препятствует деградации образцов при взаимодействии с атмосферой. В композиционных полупроводниковых материалах из нанокристаллов Bi_2Te_3 , покрытых слоем молекул C_{60} , существенно изменяется концентрация свободных носителей заря-

да [6]. Добавление висмута [7, 8] или олова [9, 10] в пленки фуллерита приводит к уменьшению удельного электросопротивления пленок на несколько порядков. В работах [11-13] установлено образование новой фазы в результате термического отжига тонкопленочных систем C_{60} -Bi, C_{60} -Sn.

В работе представлены результаты исследования морфологии поверхности, элементного и фазового состава пленок фуллерита C_{60} , допированных атомами олова и висмута.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки фуллерит-олово-висмут толщиной 1 мкм получены методом резистивного испарения в вакууме. Из совмещенного атомно-молекулярного потока молекул C_{60} и атомов висмута и олова пленки осаждались на неподогреваемые подложки из окисленного монокристаллического кремния. Атомная доля металлов задавалась массой навески, а затем контролировалась методом рентгеноспектрального микроанализа. Исследовались пленки фуллерита с разной атомной долей олова и висмута: C_{60} - 1 ат.% Sn - 2 ат.% Bi, C_{60} - 3 ат.% Sn - 2 ат.% Bi, C_{60} - 20 ат.% Sn - 6 ат.% Bi. Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре Rigaku Ultima IV в медном K_{α} -излучении. Анализ элементного состава выполнен с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Морфология поверхности образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP и сканирующем зондо-

вом микроскопе Solver P47 Pro. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе конфокального микроскопа Nanofinder. Для возбуждения образца использовалось лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее $0,5 \text{ Вт/см}^2$, чтобы избежать фотоиндуцированных изменений в образцах и их разогрева. Исследование пленок методом ИК-спектроскопии проводилось на Фурье-спектрометре Vertex-70.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что свежеприготовленные пленки фуллерита с разной атомной долей олова и висмута имеют неоднородную морфологию поверхности: латеральный размер структурных элементов пленки фуллерита с атомной долей олова 1% и висмута 2% составляет 50-150 нм, средний перепад высот – 52 нм при среднеквадратичной шероховатости 14,6 нм, при этом на поверхности наблюдается незначительное количество крупных частиц размером 0,5-1,6 мкм, состоящих из углерода (рис. 1). Увеличение атомной доли олова в три раза при неизменной концентрации висмута не изменяет существенно морфологию поверхности пленок: уменьшается незначительно размер структурных элементов и составляет 50-130 нм, средний перепад высот – 43 нм, среднеквадратичная шероховатость – 13,7 нм. На поверхности прак-

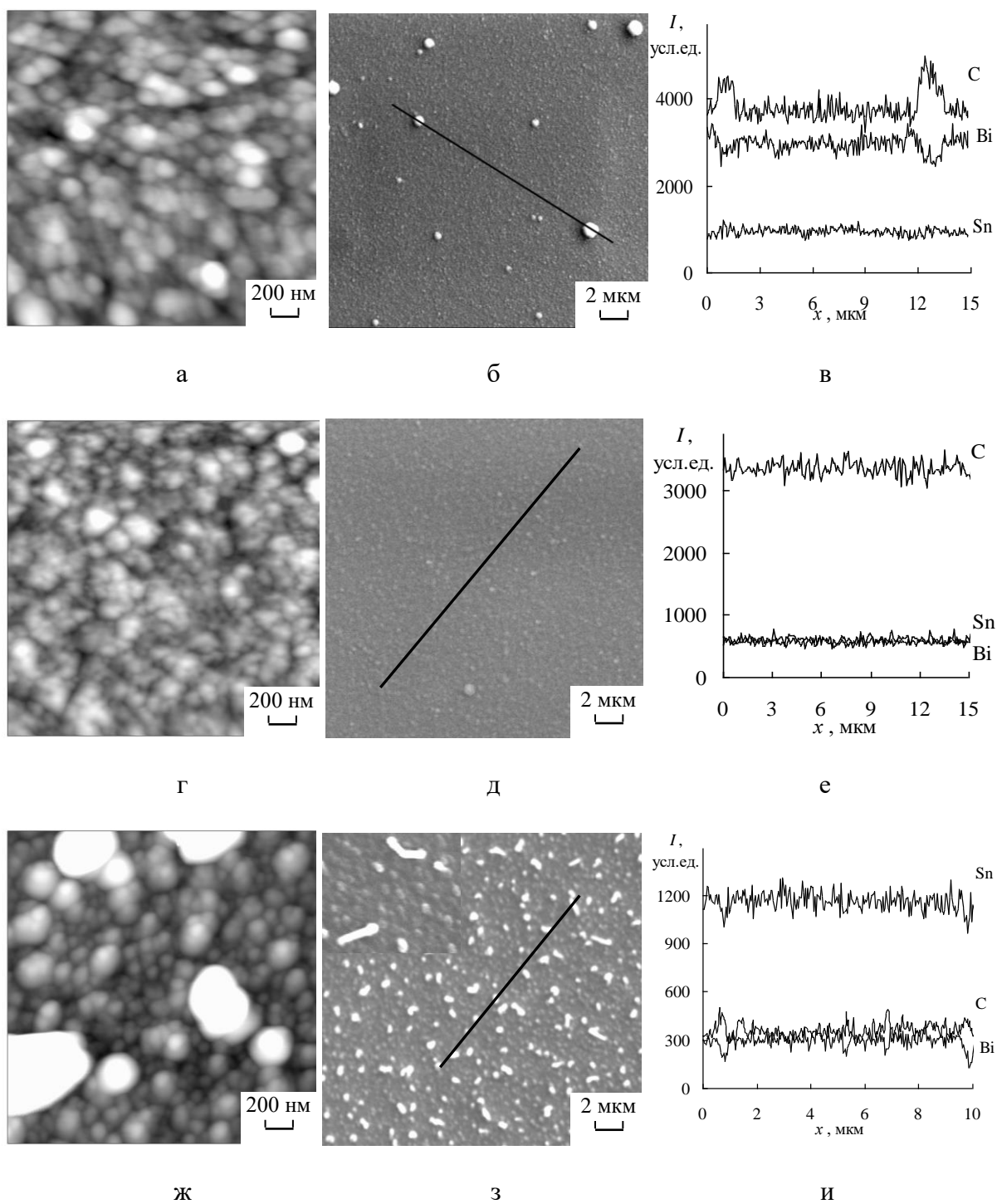


Рис. 1. АСМ- (а, г, ж) и РЭМ-изображения (б, д, з) морфологии поверхности и распределение интенсивности характеристического излучения элементов (в, е, и) при сканировании электронным лучом вдоль выделенной линии на РЭМ-изображениях пленок C_{60} -Sn-Bi разного состава: а, б, в - C_{60} -1 ат.% Sn-2 ат.% Bi; г, д, е - C_{60} -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi; ж, з, и - C_{60} -20 ат.% Sn-6 ат.% Bi

тически отсутствуют крупные частицы микронных размеров (рис. 1 д), что связано, вероятнее всего, с тем, что атомы полуметаллов препятствуют росту крупных фуллеритовых частиц. Уменьшение размера структурных элементов ранее наблюдалось в работах при исследовании пленок фуллерита, допированных атомами олова, алюминия, меди [14-16].

В пленках C_{60} -20 ат.% Sn-6 ат.% Bi установлено образование нитевидных кристаллов фуллерита длиной 0,3-1,2 мкм и диаметром 100-300 нм. Рост нитевидных кристаллов обусловлен релаксацией внутренних механических напряжений, возникающих в пленках из-за несоответствия параметров кристаллических решеток контактирующих фаз, внедрения атомов олова и висмута в кристаллическую решетку фуллерита и наличия структурных дефектов. Образование нитевидных кристаллов фуллерита наблюдалось также в работах [17-20]. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что средняя высота неровностей поверхности пленок C_{60} -20 ат.% Sn-6 ат.% Bi составляет 88 нм при среднеквадратичной шероховатости 78 нм.

На дифрактограмме пленки C_{60} -1 ат.% Sn-2 ат.% Bi присутствуют отражения от плоскостей гранецентрированной кубической решетки фуллерита (111), (220), (311), практически все линии висмута в заданном интервале углов (рис. 2), что свидетельствует о поликристаллической структуре металлической фазы, и рентгеновские максимумы олова небольшой интен-

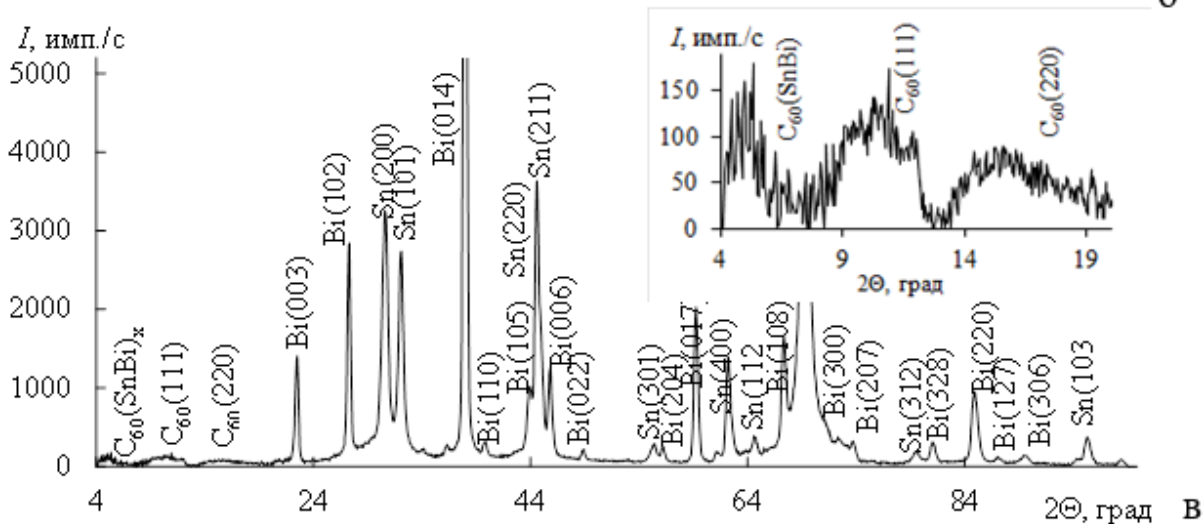
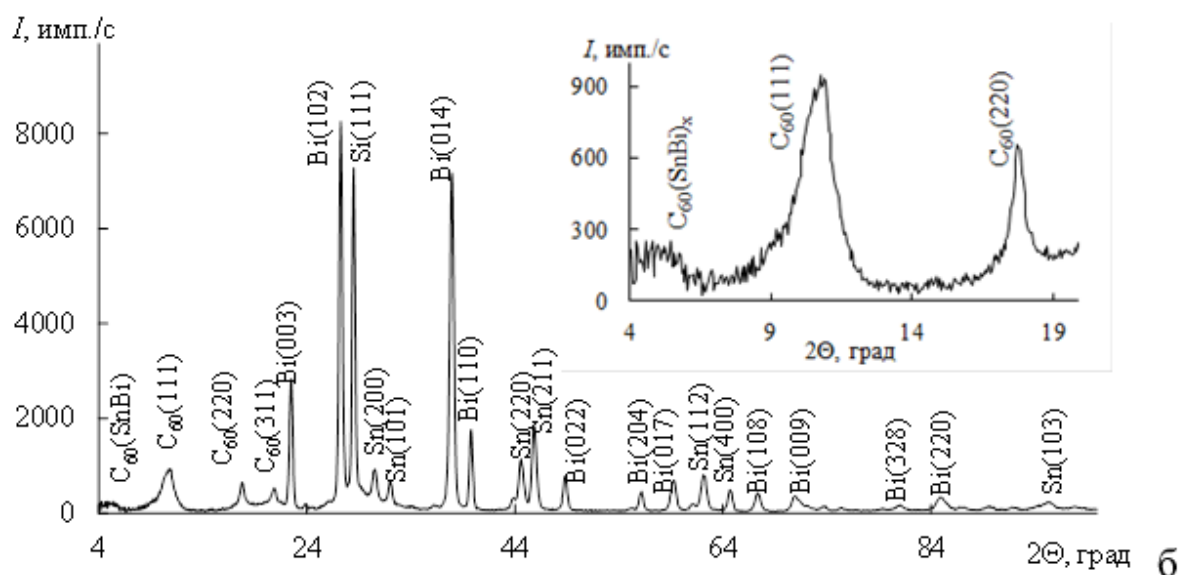
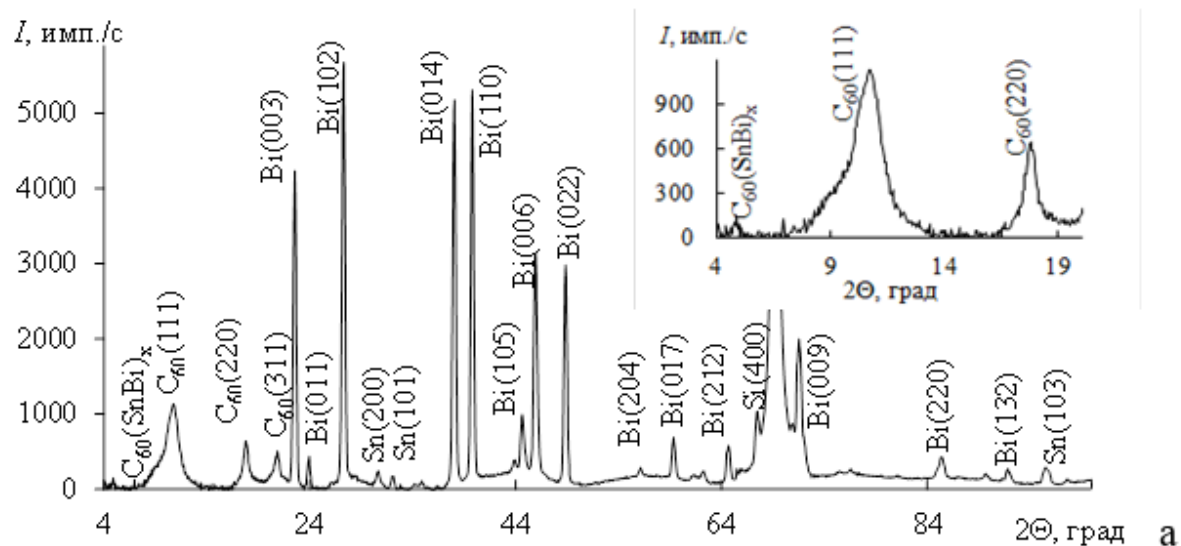


Рис. 2. Дифрактограммы пленок фуллерита с разной атомной долей олова и висмута: а - C_{60} -1 ат.-% Sn-2 ат.-% Bi; б - C_{60} -3 ат.-% Sn-2 ат.-% Bi; в - C_{60} -20 ат.-% Sn-6 ат.-% Bi

сивности (200), (101), (103). В области малых углов появляется пик, обусловленный, вероятнее всего, образованием новой фазы $C_{60}(SnBi)_x$.

В пленках C_{60} -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi все линии C_{60} сдвинуты в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки. Расчет показал, что параметр решетки составляет 1,3989 нм, что на 2,2 % меньше по сравнению с параметром решетки чистого фуллерита (пр.гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 1,4308$ нм). На дифрактограмме увеличивается интенсивность и количество линий олова. При этом в области углов $2\Theta=4-6$ град появляется малоинтенсивное гало, связанное, вероятно, с образованием новой фазы. При добавлении в пленки фуллерита 20 ат.% Sn и 6 ат.% Bi интенсивность гало в области углов $2\Theta=4-6$ град увеличивается, что свидетельствует об увеличении доли новой фазы. В области линий фуллерита (111) и (220) появляются широкие гало, что может быть связано с уменьшением размера структурных элементов фуллерита. Значительно увеличивается интенсивность отражений от плоскостей кристаллической решетки олова и висмута по сравнению с пленками с низким содержанием Sn и Bi, что свидетельствует о наличии кристаллических включений этих фаз.

Об образовании новой фазы в пленках свидетельствуют и спектры комбинационного рассеяния света (рис. 3). В КР-спектрах проявляются все 10 колебательных мод, характерных для фуллеренов [21]. В работе [22] при изучении фуллеридов щелочных металлов установлено, что смещение тангенциальной моды $A_g(2)$ на 6 см^{-1} соответствует переносу одного элек-

трона с атома металла на молекулу фуллерена. При разложении с использованием формы линии Лоренца моды $A_g(2)$, отвечающей за симметричные колебания пентагонов молекулы C_{60} , установлено, что она разделена на три пика: 1442, 1458 и 1468 см^{-1} (вставка на рис. 3). Как известно, в чистом фуллерите пик $A_g(2)$ расположен при 1468,4 см^{-1} . Наличие исходной моды C_{60} в пленках свидетельствует о том, что некоторые молекулы C_{60} свободны от взаимодействия с атомами олова и висмута, а появление пиков 1442 и 1458 см^{-1} вызвано образованием комплексов молекул C_{60} с атомами Sn и Bi.

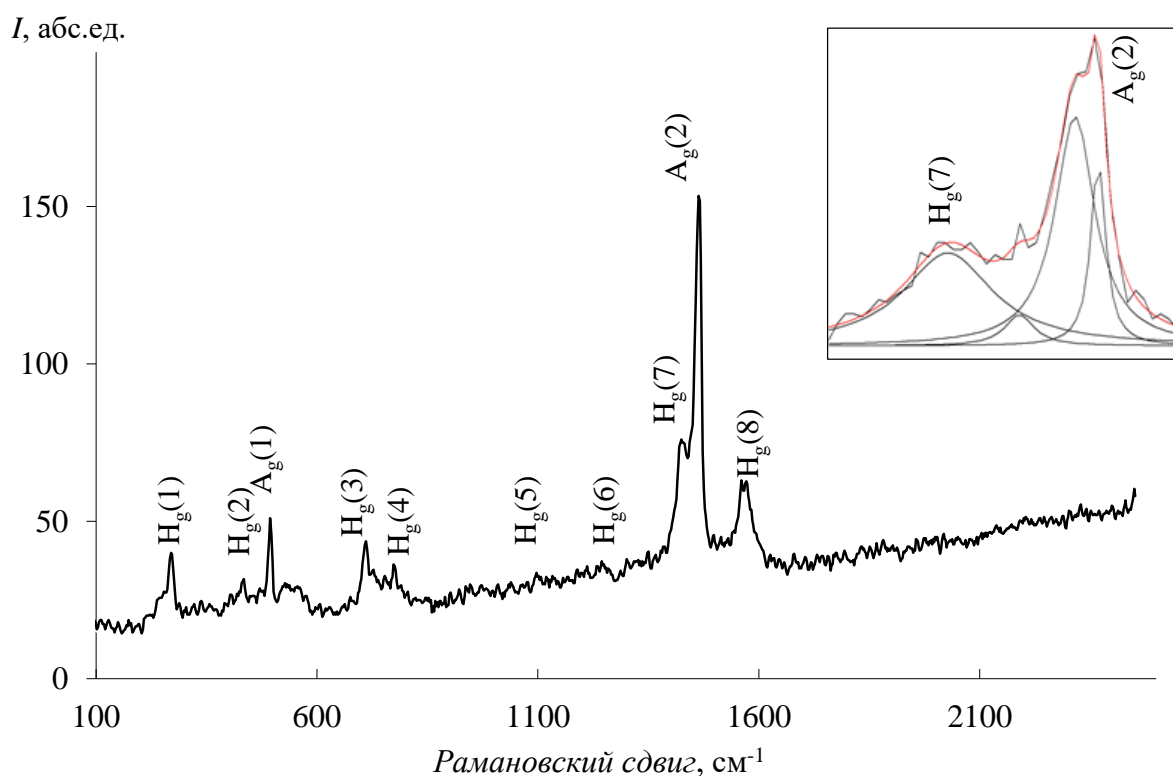


Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния света

пленок C_{60} -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi

На рис. 4 приведен спектр поглощения пленок C_{60} -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi. Как известно, из 46 нормальных колебаний свободных молекул C_{60} , благодаря их высокой симметрии, только четыре являются активными в ИК-спектрах [23].

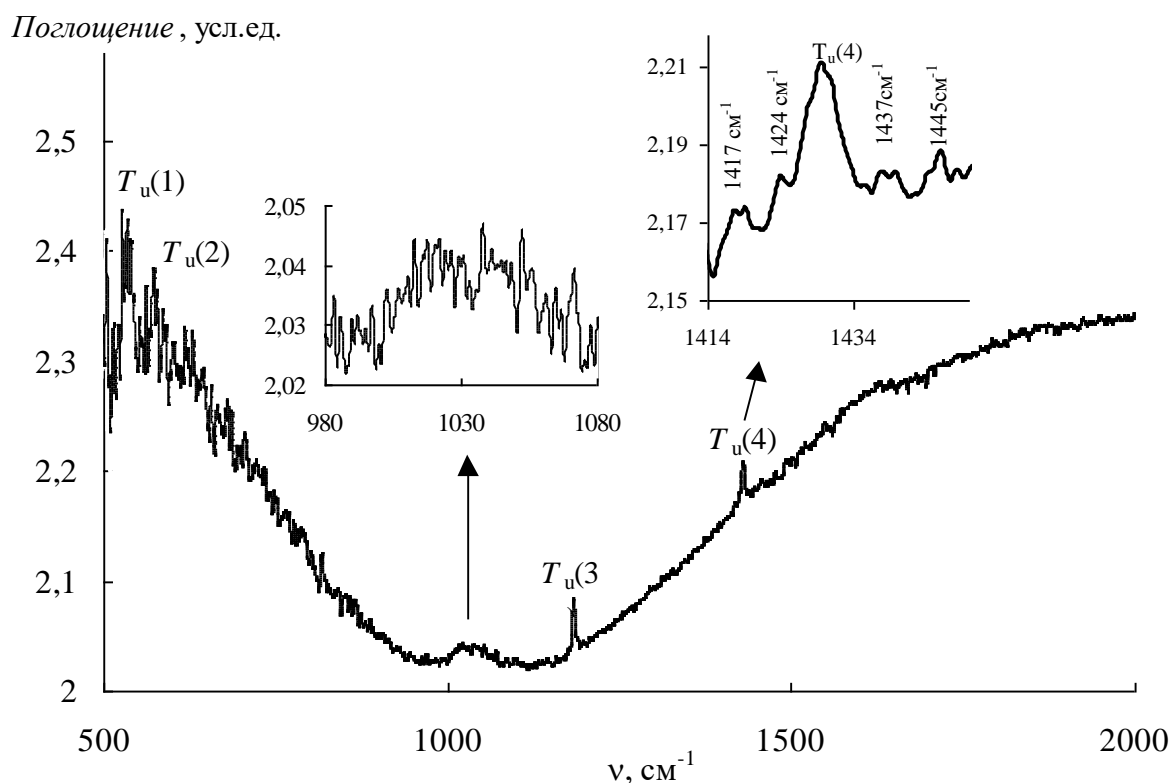


Рис. 4. ИК-спектры пленок C_{60} -1 ат.% Sn-2 ат.% Bi (1)
и C_{60} -3 ат.% Sn-2 ат.% Bi

Нарушение симметрии окружения и перераспределение электронной плотности при образовании соединений C_{60} приводят к частичному разрешению запрещенных по симметрии колебаний и проявлению их в ИК-спектрах. В ИК-спектрах пленок фуллерита, интеркалированных атомами олова и висмута, присутствуют все 4 колебательные моды $T_u(1-4)$: 527,

576, 1183 и 1429 см^{-1} , при этом рядом с модой $T_u(4)$ появляются новые линии 1417, 1424, 1437 и 1445 см^{-1} , как видно на вставке рис. 4. Поскольку колебание $T_u(4)$ является наиболее чувствительным к переносу заряда в молекуле C_{60} , то появление новых линий может свидетельствовать о взаимодействии атомов олова и висмута с фуллеритом. Смещение моды $T_u(4)$ было установлено в работах [24, 25] при исследовании взаимодействия фуллерита с калием, литием и натрием.

Также на ИК-спектрах наблюдается широкая полоса в спектральном диапазоне 1000-1100 см^{-1} , свидетельствующая о полимеризации фуллеритовой фазы за счет химического взаимодействия, приводящего к образованию молекулярных комплексов, содержащих агрегаты C_{60} . Наличие широкой полосы на ИК-спектрах в указанном спектральном диапазоне наблюдалось и в работах [26-28] при исследовании фуллеритовых пленок различного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что добавление в небольших концентрациях атомов висмута (1-3 ат.%) и олова (2 ат.%) в матрицу фуллерита приводит к формированию нанокompозитного материала, содержащего новую фазу $\text{C}_{60}(\text{BiSn})_x$, при этом высота неровностей поверхности составляет 40-50 нм при среднеквадратичной шероховатости около 14 нм. Измерение ИК- и КР-спектров подтверждают

образование новой фазы в пленках фуллерит-олово-висмут. При увеличении атомной доли олова до 20% и висмута до 6% в пленках C_{60} возникают значительные внутренние механические напряжения, релаксация которых вызывает рост нитевидных кристаллов фуллерита.

Автор выражает благодарность Злоцкому С.В. за получение дифрактограмм исследуемых пленок, Королик О.В. – за измерение КР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang R.-N., Dong G.-Y., Wang S.-F., Fu G.-S., Wang J.-L. Thermoelectric Properties of Fullerene-Based Junctions: a First-Principles Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 40. P. 28117-28124. doi 10.1039/C6CP04339A
2. Popov M., Buga S., Vysikaylo P., Stepanov P., Skok V., Medvedev V., Tatyannin E., Denisov V., Kirichenko A., Aksenonkov V., Blank V.V. C₆₀-doping of Nanostructured Bi–Sb–Te Thermoelectric // *Phys. Status Solidi. A.* 2011. V. 208. № 12. P. 2783–2789. <https://doi.org/10.1002/pssa.201127075>
3. Wang Z., Vemishetti A., Ejembi J.I., Wei G., Zhang B., Wang L., Zhang Y., Guo S., Luo J., Chepko C., Dai Q., Tang J.K., Zhao G.-L. High Thermoelectric Performance of Fullerene Doped Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Alloys // *Mater. Sci. Eng., B.* 2016. V. 205. P. 36-39. doi 10.1016/j.mseb.2015.12.001
4. Макарова Т.Л., Мелехин В.Г., Серенков И.Т., Сахаров В.И., Захарова И.Б., Гасумянц В.Э. Оптические и электрические свойства пленок C₆₀Te_x // *ФТТ.* 2001. Т. 43. Вып. 7. С. 1336-1342. [Makarova T.L., Melekhin V.G., Serenkov I.T., Sakharov V.I., Zakharova I.B., Gasumyants V.É. Optical and Electrical Properties of C₆₀Te_x Films // *Physics of the Solid State.* 2001. V. 43. № 7. P. 1393–1399.]
5. Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М., Квятковский О.Е., Макарова Т.Л. Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия // *ФТТ.* 2014. Т. 56. Вып. 5. С. 1024-1029. [Zakharova I.B., Ziminov V.M., Romanov N.M., Kvyatkovskii O.E., and Makarova T.L.

Optical and Structural Properties of Fullerene Films Doped with Cadmium Telluride // *Physics of the Solid State*. 2014. V. 56. № 5. P. 1064–1070. doi 10.1134/S1063783414050345]

6. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю. Термоэлектрические свойства нанокompозитов теллурида висмута с фуллеренами // *ФТП*. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1241-1245. [*Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Blank V.D., Buga S.G., Popov M.Yu.* Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Nanocomposites with Fullerene // *Semiconductors*. 2011. V. 45. № 9. P. 1194-1198. doi 10.1134/S1063782611090132]

7. Баран Л.В. Влияние атомной доли металла на шероховатость поверхности и электросопротивление пленок фуллерит–висмут. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 1. С. 38–44. DOI: 10.31857/S004418562201003X [*Baran L.V.* The Influence of the Atomic Part of Metal on the Surface Roughness and Electrical Resistance of Fullerite–Bismuth Films // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. № 1. P. 28–34. doi 10.1134/S2070205122010038]

8. Gothard N., Spowart J.E., Tritt T.M. Thermal Conductivity Reduction in Fullerene-Enriched P-Type Bismuth Telluride Composites // *Phys. Status Solidi A*. 2010. V. 207. № 1. P. 157-162. <https://doi.org/10.1002/pssa.200925145>

9. Ke N., Cheung W.Y., Wong S.P., Peng S.Q. Electrical and Defect Properties of Sn – doped C₆₀ Thin Films // *Carbon*. 1997. V. 35. № 6. P. 759–762. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00032-8)

10. Баран Л.В. Электросиловая микроскопия локальных электрических свойств пленок олово-фуллерит // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 86-90.
11. Баран Л.В. Твердофазное взаимодействие в пленках фуллерит-висмут при термическом отжиге // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 30-34. doi 10.1134/S0207352819080031 [*Baran L.V. Solid-Phase Interaction in Fullerite-Bismuth Films in the Process of Thermal Annealing // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2019. V. 13. № 4. P. 695-699. doi 10.1134/S1027451019040219]
12. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е., Пугачев А.Т. Особенности формирования дифракционных картин кристаллами металлофуллеренов // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1861-1866. [*Drozдов A.N., Vus A.S., Pukha V.E., and Pugachev A.T. Specific Features of the Formation of Diffraction Patterns of Metallofullerene Crystals // Physics of the Solid State.* 2010. V. 52. № 9. P. 1999–2004. doi 10.1134/S1063783410090350]
13. Баран Л.В. Структурные и фазовые изменения в пленках олово-фуллерит при отжиге // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 8. С. 89-94. [*Baran L.V. Changes in the Structures and Phases of Tin–Fullerite Films during Annealing // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2010. V. 4. № 4. P. 691–695. doi 10.1134/S1027451010040294]
14. Баран Л.В. Структурно-фазовое состояние пленок фуллерит - олово с различной атомной долей металла // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 3.

- C. 260–268. DOI: 10.7868/S0002337X13020012 [*Baran L.V.* Effect of Metal Content on the Structure and Phase Composition of Fullerite–Sn Films // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 3. P. 257–265. doi 10.1134/S0020168513020015]
15. *Баран Л.В.* Структурно-фазовое состояние и локальные механические свойства пленок фуллерит – алюминий с разной атомной долей металла // *Перспективные материалы.* 2014. № 12. С. 51-58.
16. *Popescu R., Macovei D., Devenyi A., Manaila R., Barna P.B., Kovacs A., and Labar J.L.* Metal Clusters in Metal/C₆₀ Thin Film Nanosystems // *Eur. Phys. J. B.* 2000. V. 13. P. 737-743. <https://doi.org/10.1007/s100510050093>
17. *Chen N., Yu P., Guo K., Lu X.* Rubrene-Directed Structural Transformation of Fullerene (C₆₀) Microsheets to Nanorod Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Properties // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 6. P. 954 (1-13). doi 10.3390/nano12060954
18. *Lei Y., Wang S., Lai Z., Yao X., Zhao Y., Zhang H., Chen H.* Two-dimensional C₆₀ Nano-meshes: Via Crystal Transformation // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 18. P. 8692–8698. doi 10.1039/c8nr09329f
19. *Баран Л.В.* Самопроизвольный рост монокристаллов различной формы в пленках олово-фуллерит // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 4. С. 736-741. [*Baran L.V.* Spontaneous growth of single crystals of various shapes in tin-fullerite films // *Crystallography Reports.* 2006. V. 51. № 4. P. 690-695. doi 10.1134/S1063774506040250]

20. Баран Л.В. Структура и условия образования кристаллитов фуллерита в пленках Sn-C₆₀ // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 112-115. [Baran L.V. Structure and Conditions for the Formation of Fullerite Crystallites in Sn-C₆₀ Films // Crystallography Reports. 2009. V. 54. № 1. P. 106–109. doi 10.1134/S1063774509010180]
21. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Raman Scattering in Fullerenes // J. Raman Spectrosc. 1996. V. 27. P. 351. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199603\)27:3/4%3C351::AID-JRS969%3E3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199603)27:3/4%3C351::AID-JRS969%3E3.0.CO;2-N)
22. Kuzmany H., Matus M., Burger B., and Winter J. Raman Scattering in C₆₀ fullerenes and fullerides // Adv. Mater. 1994. V. 6. № 10. P. 731-745. doi org/10.1002/adma.19940061004
23. Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Allaf A.W., Balm S., Walton D.R.M. The IR Spectra of Fullerene-60 and -70 // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. № 6. P. 412-413. <https://doi.org/10.1039/C39910000412>
24. Wilson William L., Hebard A.F., Narasimhan L.R., Haddon R.C. Doping-Induced Spectral Evolution in C₆₀: Evidence of Immiscible Stoichiometric Phases in A_xC₆₀ (A=K, Rb; X=0, 3, and 6) Thin Films // Phys. Rev. B. 1993. V. 46. № 4. P. 2591-2594. doi 10.1103/PhysRevB.46.2738
25. Титова С.Н., Домрачев Г.А., Хоршеев С.Я., Обьедков А.М., Калакутская Л.В., Кетков С.Ю., Черкасов В.К., Каверин Б.С., Жогова К.Б., Лопатин М.А., Карнацевич В.Л., Горина Е.А. Стехиометрический синтез соеди-

нений фуллерена с литием и натрием, анализ их ИК и ЭПР спектров // ФТТ. 2004. Т. 46. № 7. С. 1323-1327. [Titova S.N., Domrachev G.A., Khorshev S.Ya., Ob`edkov A.M., Kalakutskaya L.V., Ketkov S.Yu., Cherkasov V.K., Kaverin B.S., Zhogova K.B., Lopatin M.A., Karnatsevich V.L., and Gorina E.A. Stoichiometric Synthesis of Fullerene Compounds with Lithium and Sodium and Analysis of Their IR and EPR Spectra // Phys. Solid State. 2004. V. 46. № 7. P. 1365–1370.]

26. Sun Y.-P., Ma B., Bunker Christ.E. and Liu Bing. All-Carbon Polymers (Polyfullerenes) from Photochemical Reactions of Fullerene Clusters in Room-Temperature Solvent Mixtures // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12705-12711.

27. Shuichi Osawa, Jun Onoe and Kazuo Takeuchi. Coalesced C₆₀ Molecules in Toluene under Ultrahigh Pressure // Fullerene Sci. Technol. 1998. V. 6. № 2. P. 301-308.

28. Казаченко В.П., Рязанов И.В. Структура полимерных покрытий из C₆₀, полученных методом электронно-лучевого диспергирования фуллерита // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 822-827. [Kazachenko V.P., Ryazanov I.V. Structure of C₆₀ Polymer Coatings Deposited via Electron-Beam Dispersion of Fullerite. 2009. V. 51 № 4. P. 870-875. doi 10.1134/S1063783409040416]