

VIBRATIONAL SPECTRA OF Cu-C₆₀ FILMS

O.P. Dmytrenko^{*(1)}, **M.P. Kulish**⁽¹⁾, **M.M. Biliy**⁽¹⁾, **M. Hietschold**⁽²⁾,
S. Schulze⁽²⁾, **L.A. Matveeva**⁽³⁾, **E.M. Shpilevskiy**⁽⁴⁾, **Yu.I. Prylutsky**⁽⁵⁾, **J. Ulanski**⁽⁶⁾,
R. Wojciechowski⁽⁶⁾, **M. Kozanecki**⁽⁶⁾

Kyiv National Shevchenko University, Departments of ⁽¹⁾Physics and ⁽²⁾Biophysics,
Volodymyrska Str., 64, 01033 Kyiv, Ukraine

⁽²⁾Chemnitz University of Technology, Institute of Physics, Solid Surfaces Analysis Group, D-
09107 Chemnitz, Germany

⁽³⁾Institute of Semiconductors of NAS of Ukraine, Department of Semiconductor Heterostructures,
Nauky pr., 45, 03650 Kyiv, Ukraine

⁽⁴⁾Belarus State University, Skorina pr., 4, 220050 Minsk, Belarus

⁽⁶⁾Technical University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Molecular Physics,
ul. Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

Introduction

The creation of the fullerene film samples, alloyed by different metallic impurities, has exceptionally great importance for the solution of the problems of physics and chemistry of functional materials. There are different methods for precipitation of the impurities, with which obtain both multi- and single-emulsion metal-fullerene (Me-C_n) films [1]. It occurs that depending on the method of spraying, current of metals and fullerenes, it is possible to obtain the films, which are characterized by different conductivity type [2]. In the case of using the alkali metals of different compositions (A_x) the transport properties of the A_xC₆₀ films change from the metallic to the dielectric ones. At the same time even in the case of the simultaneous metal pulverization and fullerenes known does not occur the dissolution of metals in the lattice, possibly whether obtaining chemical compounds or occurs the formation of heterophase structures.

In this work the influence of copper in the single-emulsion Cu-C₆₀ films of different compositions on the Raman vibrational modes is studied. The Cu-C₆₀ films were obtained during the simultaneous dispersion of copper and fullerenes C₆₀ [1].

Results and Discussion

As show X-ray diffraction and electron-microscopic investigations, in the initial state

the structure of films is molecular amorphous phase with the impregnations of the separate fullerene crystals and copper oxides (Fig. 1). The values of the lattice parameters of fullerenes with fcc structure are overstated in comparison with the lattice parameters for pure fullerite C₆₀ ($a=14.01 \text{ \AA}$) and depend on composition, temperature and annealing time. This testifies about the partial introduction of copper into the fullerite C₆₀ lattice.

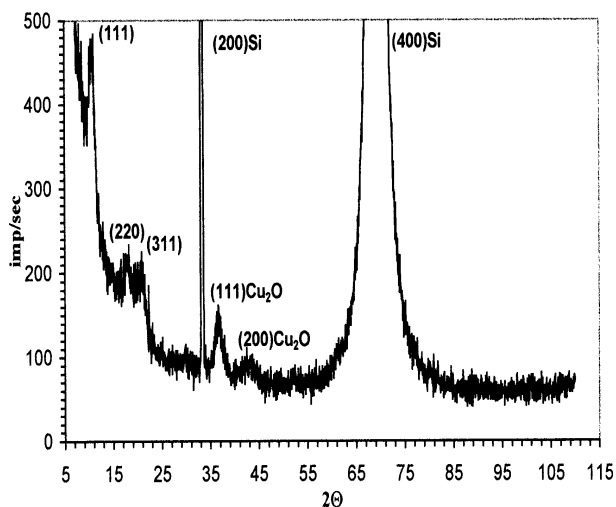
Vibrational spectrum shows the presence of all 10 active Raman modes (Fig. 2). The characteristic property of spectrum is a noticeable change in the background when in films a noticeable quantity of oxygen is present [3]. With an increase in temperature and annealing time, the spectral background, observed at the high frequencies in the C₆₀ films, disappears in the Cu-C₆₀ films. This decrease of background is accompanied by an increase in the intensity of reflections from the Cu₂O oxide.

Raman spectra in the case of the low concentrations of Cu do not undergo substantial changes, i.e. the role of the dissolved atoms of copper insignificantly affects the behavior of the intramolecular vibrations of C₆₀ fullerene. From other side, copper, binding oxygen, noticeable influences electron-phonon interactions, that also leads to the decrease of the background of the vibrational spectrum of molecules.

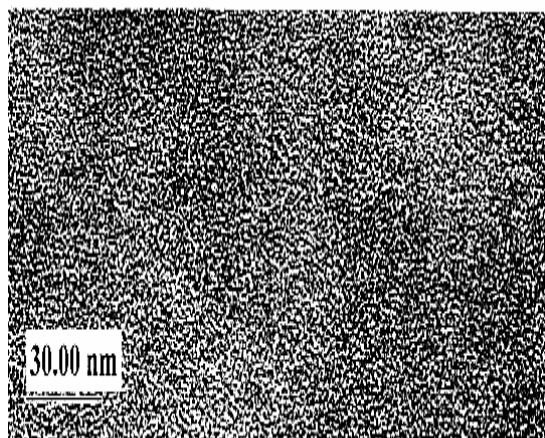
*Fax: +380 44 252 08 27, E-mail: o_dmytrenko@ua.fm

Acknowledgements

O.P.D. is grateful to the Polish Academy of Sciences for providing the Mianowskiego Scholarship to carry out this research work.



a)



b)

Fig. 1. Diffraction of X-rays (a) and the electron-microscopic image (b) of Cu-C₆₀ films: the content of copper 10.2 at.% in the initial state of spraying. Thickness of film is 100 nm.

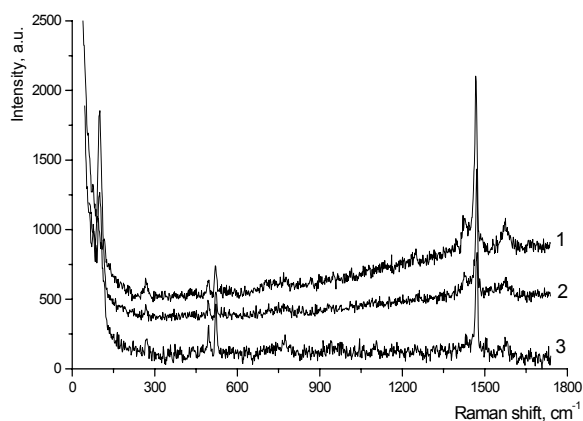


Fig. 2. Raman spectra of Cu-C₆₀ films at the different temperatures and annealing times: 1 - 80 °C, 20 min., 2 - 120 °C, 20 min., 3 - 180 °C, 1 hour.

References

1. Shpilevskiy EM, Baran LA, Okatova GP. The phase composition of Cu-C₆₀ films, obtained by simultaneous condensation in the vacuum. Abstracts of the reports "Fullerenes and fullerene-like structures in the condensed media", Minsk: "Tekhnoprint", 2002. p. 73-74.
2. Makarova TL. The electrical and optical properties of monomer and polymerized fullerenes. *Fiz.Tekh.Polupr.* 2001; 35: 257-293.
3. Dmytrenko OP, Bilyi MM, Gubanov VO, Kulish MP, Rodionova TV, Vertsimakha YaI, Matveeva LA, Prylutskyi YuI, Scharff P, Braun T. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C₆₀ films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002; 385: 43-49.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПЛЕНОК Cu-C₆₀

О.П. Дмитренко^{*(1)}, Н.П. Кулиш⁽¹⁾, Н.М. Белый⁽¹⁾, М. Хиецхольд⁽²⁾,
С. Шульзе⁽²⁾, Л.А. Матвеева⁽³⁾, Э.М. Шпилевский⁽⁴⁾, Ю.И. Прилуцкий⁽⁵⁾, Я. Улански⁽⁶⁾,
Р. Войцеховски⁽⁶⁾, М. Козанески⁽⁶⁾

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ⁽¹⁾Физический и
⁽⁵⁾биологический факультеты, ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина

⁽²⁾Chemnitz University of Technology, Institute of Physics, Solid Surfaces Analysis Group, D-
09107 Chemnitz, Germany

⁽³⁾Институт полупроводников НАН Украины, Отдел полупроводниковых гетероструктур,
пр. Науки, 45, 03650 Киев, Украина

⁽⁴⁾Белорусский государственный университет, пр. Скорины, 4, 220050 Минск, Беларусь

⁽⁶⁾Technical University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Molecular Physics,
ul. Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

Введение

Создание пленочных образцов фуллеренов, легированных различными металлическими примесями, имеет исключительно важное значение для решения задач физики и химии функциональных материалов. Существуют различные методы осаждения примесей, при которых получают как много- так и однослойные пленки металл-фуллерен (Me-C_n) [1]. Оказывается, что в зависимости от метода напыления, тока металлов и фуллеренов, можно получать пленки, которые характеризуются различным типом проводимости [2]. В случае использования щелочных металлов различных составов (A_x) транспортные свойства пленок A_xC₆₀ меняются от металлических до диэлектрических. В то же время даже в случае одновременного распыления металлов и фуллеренов не известно происходит ли растворение металлов в решетке, возможно ли получение химических соединений или имеет место образование гетерофазных структур.

В данной работе изучено влияние меди в однослойных пленках Cu-C₆₀ различных составов на колебательные моды спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Пленки были получены при одновременном распылении меди и фуллеренов C₆₀ [1].

Результаты и обсуждение

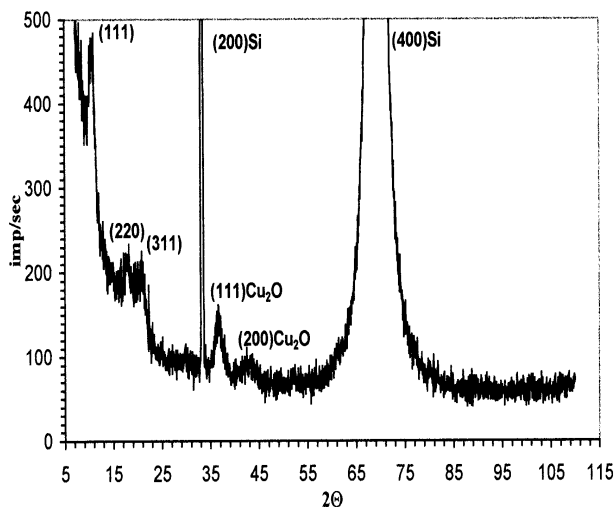
Как показывают рентгенодифракционные и электронно-микроскопические исследования, в исходном состоянии структура пленок представляет собой молекулярную аморфную фазу с вкраплениями отдельных кристаллов фуллеренов и окислов меди (Рис. 1). Значения параметров решетки фуллеритов с ГЦК структурой завышены по сравнению с параметрами решетки для чистого фуллерита C₆₀ (a=14.01 Å) и зависят от состава, температуры и времени отжига. Это свидетельствует о частичном внедрении меди в решетку фуллерита C₆₀.

Колебательный спектр показывает наличие всех 10 мод, активных в КРС (Рис. 2). Характерной особенностью спектра является заметное изменение фона при наличии в пленках заметного количества кислорода [3]. По мере увеличения температуры и времени отжига, спектральный фон, наблюдаемый при больших частотах в пленках C₆₀, исчезает в пленках Cu-C₆₀. Такое уменьшение фона сопровождается увеличением интенсивности отражений от окисла Cu₂O.

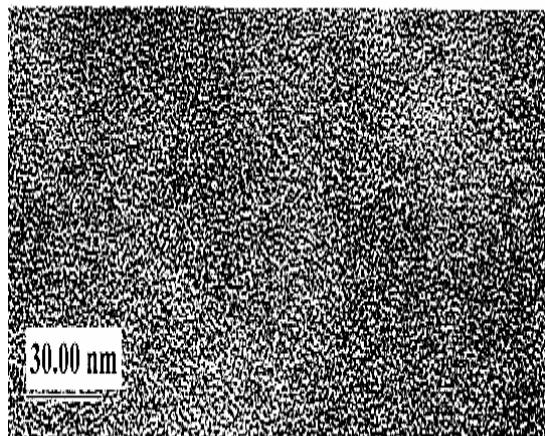
Спектры КРС в случае низких концентраций Cu не претерпевают существенных изменений, т.е. роль растворенных атомов меди незначительно сказывается на поведении внутри-молекулярных колебаний фуллеренов C₆₀. С другой стороны, медь, связывая кислород, заметным образом влияет на

*Fax: +380 44 252 08 27, E-mail: o_dmytrenko@ua.fm

электрон-фононные взаимодействия, что и приводит к уменьшению фона колебательного спектра молекул.



а)



б)

Рис.1. Дифракция рентгеновских лучей (а) и электронно-микроскопическое изображение (б) пленок Cu-C₆₀: содержание меди 10.2 ат. % в исходном состоянии напыления. Толщина пленки 100 нм.

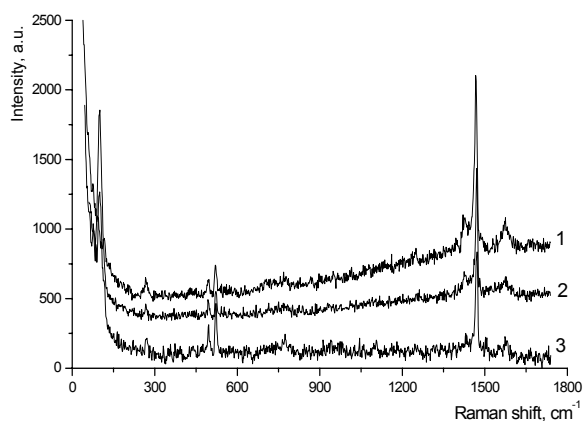


Рис. 2. Спектры КРС пленок Cu-C₆₀ при различных температурах и временах отжига: 1 – 80 °С, 20 мин., 2 – 120 °С, 20 мин., 3 – 180 °С, 1 час.

О.П.Д. выражает признательность Польской Академии Наук за предоставленный ей грант (Стипендия Мияновского) для выполнения этой работы.

Литература

1. Шпилевский ЭМ, Баран ЛА, Окатова ГП. Фазовый состав пленок Cu-C₆₀, полученных совместной конденсацией в вакууме. Сб. тезисов докладов "Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах", Минск: УП "Технопринт", 2002. с. 73-74.
2. Макарова ГЛ. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. ФТП 2001; 35: 257-293.
3. Dmytrenko OP, Bilyi MM, Gubanov VO, Kulish MP, Rodionova TV, Vertsimakha YaI, Matveeva LA, Prylutskyu YuI, Scharff P, Braun T. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C₆₀ films. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2002; 385: 43-49.