

ELECTRONIC AND CRYSTAL STRUCTURE OF C₆₀ FILMS

O.P. Dmytrenko^{*(1)}, **M.P. Kulish**⁽¹⁾, **M. Hietschold**⁽²⁾, **F. Muller**⁽²⁾, **L.V. Poperenko**⁽¹⁾,
I.V. Yurglevich⁽¹⁾, **Yu.I. Prylutskyi**⁽³⁾, **P. Scharff**⁽⁴⁾, **T. Braun**⁽⁵⁾

Kyiv National Shevchenko University, Departments of ⁽¹⁾Physics and ⁽³⁾Biophysics,
Volodymyrska Str., 64, 01033 Kyiv, Ukraine

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

⁽⁴⁾Technical University of Ilmenau, Institute of Physics, D-98684 Ilmenau, Germany

⁽⁵⁾Institute for Inorganic and Analytical Chemistry L. Eotvos University, 1443 Budapest, Hungary

Introduction

The C₆₀ films, which widely are used for studying the properties of fullerites, differ over wide limits depending on their morphology, caused by the preparation technology. Therefore the study of their physical properties cause difficulties in the interpretation of the obtained results without the detailed investigation of the films structure and their morphology, defects of crystal lattice, and also by their transformations, caused by external actions. Furthermore, the thermal, and also other types of the film treatment, most frequently is carried out in air. The oxidation, which in this case occurs, also can substantially influence a number of the properties, determined by the electron structure of the C₆₀ films.

In this work the structure, change in the crystallinity, influence of oxidation on the electron spectra and the optical conductivity of the C₆₀ films during the heat treatment in the temperature range, close to the room are studied by use the methods of X-ray diffraction analysis, scanning and translucent electron microscopy, and also ellipsometric spectrometry.

Results and Discussion

The obtaining films is described in the paper [1]. In the initial state the fine dispersed fcc crystal structure when the high density of the packing defects is present, sometimes interpreted as the origin of hdp phase [2] is observed in the films. Against the background of the totality of these small crystals, whose sizes on the average correspond to 40 nm, are observed the crystallites of large sizes with the specific orientation. The annealing of

films at a temperature of 200 °C during 5 hours leads to a noticeable increase in the small crystals (Fig. 1), that contributes to a change in the morphology of films due to an improvement in their crystallinity. This change in the crystallinity is accompanied by essential transformation of electronic states, especially, in the region of the higher energy levels. The redistribution of oxygen at the donor and acceptor levels is observed in proportion to the improvement of crystal structure, that indicates an increase in the intercalation of crystal lattice of fullerite to the detriment of saturation by oxygen of the C₆₀ molecules as a result of the chemical reaction. The results of the spectral dependence of optical conductivity $\sigma(\nu)=\nu nk$, where n is the refractive index and k is the extinction coefficient of the C₆₀ films are given in Fig. 2. The using of a ellipsometric spectrometry method for determining the $\sigma(\nu)$ value is described in the paper [3]. It is evident that the width of the optical forbidden band practically does not change under the varied conditions of annealing, that indicates the determining value of dynamic disordering in comparison with the static one [4]. In the forbidden band several discrete states of optical conductivity, which testify about the presence of the donor and acceptor states of oxygen, are observed. The role of oxygen, capable of filling the voids of crystal lattice and entering into the chemical reaction with the C₆₀ molecule, essentially also influences the behavior of the background of Raman scattering, obtained with the annealing of the same films [2]. The position of the energy levels of impurity traps remains constant, however, in proportion to an improvement in

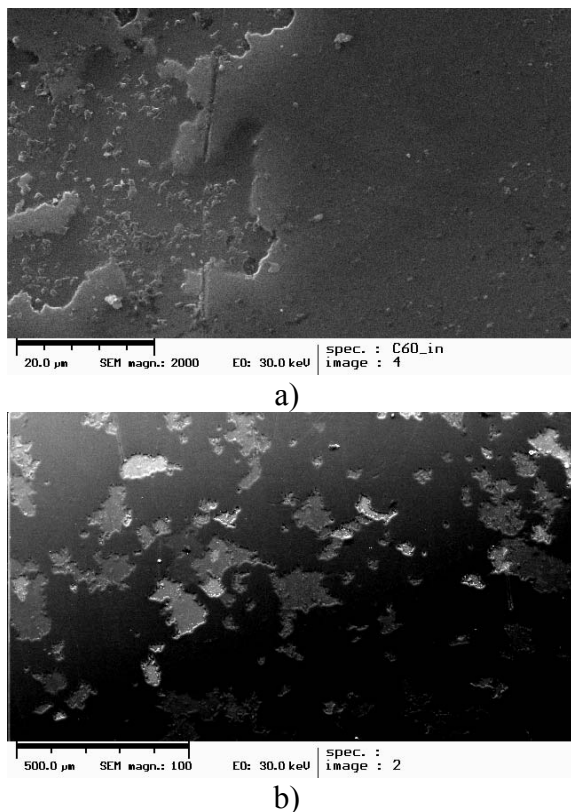


Fig. 1. Scanning electron microscopy of film fullerites C_{60} in the initial state and after annealing at 200 °C during 5 hours.

the crystallinity of samples with the annealing the density of acceptor states decreases due to an increase in the density of the donor levels of oxygen. This increase of optical conductivity because of the absorption of light quanta at the donor levels testifies about an increase in the concentration of intercalated oxygen [4]. The spectral special features of the C_{60} films, obtained as a result of annealing, in the case of inter-zone transitions [3] become also noticeable. Especially the $\sigma(\nu)$ changes are observed for the sample, annealed at 200 °C during 5 hours (Fig. 2, curve 4). The considerable broadening of the peaks of the inter-zone transitions, caused by high energy zones, that is accompanied by the sharp decrease of optical conductivity is also observed. Increase the level of the crystallinity of the C_{60} film leads, thus, to reduction in the density and delocalization of energy states in the D and F zones. The annealing at lower temperatures (Fig. 2, curves 2 and 3), on the contrary, contributed to localization and increase in the

density of the states of electrons for these zones in comparison with

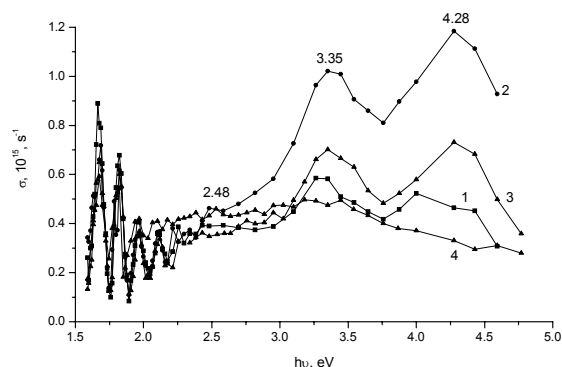


Fig. 2. Spectra of the optical conductivity of the C_{60} films at the annealing: 1 - initial state; 2 – 120 °C, 20 min.; 3 – 180 °C, 1 hour; 4 - 200 °C, 5 hours.

the initial crystalline state of films. This testifies about the complexity of the processes of an improvement in the crystallinity with the annealing in the C_{60} films.

References

1. Dmytrenko OP, Kulish MP, Prylutsky YuI, Rodionova TV, Matveeva LA, Vertsimakha YaI. Structure of annealed vacuum condensate of fullerenes. Abstracts of the reports “Fullerenes and fullerene-like structures in the condensed media”, Minsk: “Tekhnoprint”, 2002. p. 68-69.
2. Dmytrenko OP, Bilyi MM, Gubanov VO, Kulish MP, Rodionova TV, Vertsimakha YaI, Matveeva LA, Prylutsky YuI, Scharff P, Braun T. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C_{60} films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002; 385: 43-49.
3. Dmytrenko OP, Kulish MP, Poperenko LV, Prylutsky YuI, Vinnichenko MV, Yurgelevich IV, Matveeva LA. Optical conductivity of the C_{60} films at the annealing. Abstracts of the reports “Fullerenes and fullerene-like structures in the condensed media”, Minsk: “Tekhnoprint”, 2002. p. 195-196.
4. Makarova TL. The electrical and optical properties of monomer and polymerized fullerenes. *Fiz.Tekh.Polupr.* 2001; 35: 257-293.

ЭЛЕКТРОННАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК C₆₀

О.П. Дмитренко⁽¹⁾, Н.П. Кулиш⁽¹⁾, М. Хиецхольд⁽²⁾, Ф. Мюллер⁽²⁾, Л.В. Поперенко⁽¹⁾,
И.В. Юргелевич⁽¹⁾, Ю.И. Прилуцкий⁽³⁾, П. Шарф⁽⁴⁾, Т. Браун⁽⁵⁾

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,⁽¹⁾ Физический и
⁽³⁾биологический факультеты, ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина

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

⁽⁴⁾Technical University of Ilmenau, Institute of Physics, D-98684 Ilmenau, Germany

⁽⁵⁾Institute for Inorganic and Analytical Chemistry L. Eotvos University, 1443 Budapest, Hungary

Введение

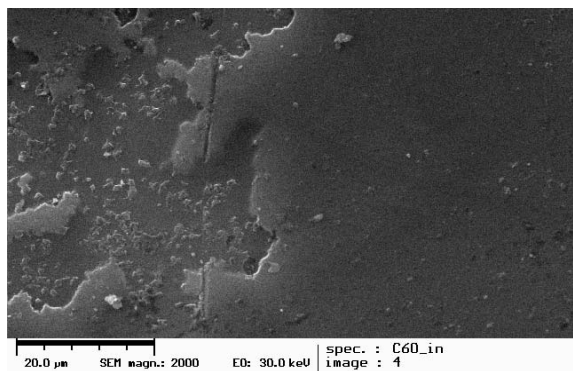
Пленки C₆₀, которые широко используются для изучения свойств фуллеритов, отличаются в широких пределах в зависимости от их морфологии, обусловленной технологией приготовления. Поэтому исследования их физических свойств вызывает затруднения в интерпретации полученных результатов без детального изучения структуры пленок и их морфологии, дефектов кристаллической решетки, а также их превращениями, вызванными внешними воздействиями. Кроме того, термическая, а также другие типы обработок пленок, чаще всего проводятся на воздухе. Окисление, которое при этом имеет место, также может существенно влиять на ряд свойств, определяемых электронной структурой пленок C₆₀.

В данной работе методами рентгенодифракционного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также эллипсометрической спектроскопии изучены структура, изменение кристалличности, влияние окисления на электронные спектры и оптическую проводимость пленок C₆₀ при термической обработке в области температур, близких к комнатной.

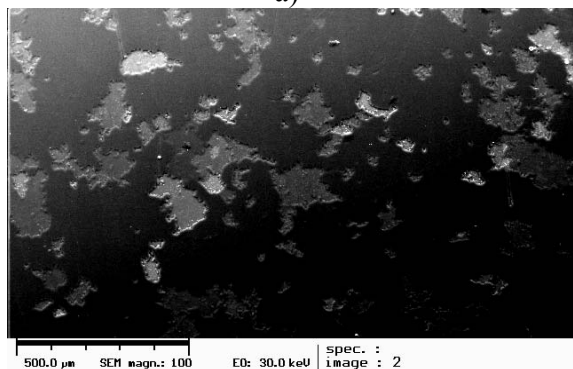
Результаты и обсуждение

Получение пленок описано в работе [1]. В исходном состоянии в пленках наблюдается мелкодисперсная ГЦК кристаллическая структура при наличии большой плотности дефектов упаковки, иногда интерпретируемых как зарождение ГПУ-фазы [2]. На фоне совокупности этих кристалликов, размеры которых в среднем соответствуют 40 нм, наблюдаются кристаллиты больших размеров с опре-

деленной ориентацией. Отжиг пленок при температуре 200 °С в течение 5 часов приводит к заметному росту кристалликов (Рис. 1), что способствует изменению морфологии пленок за счет улучшения их кристалличности. Такое изменение кристалличности сопровождается существенной перестройкой электронных состояний, особенно, в области более высоких энергетических уровней. По мере совершенствования кристаллической структуры наблюдается перераспределение кислорода на донорных и акцепторных уровнях, что свидетельствует об увеличении интеркалирования кристаллической решетки фуллерита в ущерб насыщению кислородом молекул C₆₀ вследствие химической реакции. На Рис.2 приведены результаты спектральной зависимости оптической проводимости $\sigma(\nu) = \nu n k$, где n – показатель преломления и k – коэффициент экстинкции пленок C₆₀. Использование метода эллипсометрической спектроскопии для определения величины $\sigma(\nu)$ описано в работе [3]. Видно, что ширина оптической запрещенной зоны практически не изменяется при различных условиях отжига, что указывает на определяющее значение динамического разупорядочения по сравнению со статическим [4]. В запрещенной зоне наблюдается несколько дискретных состояний оптической проводимости, свидетельствующих о наличии донорных и акцепторных состояний кислорода. Роль кислорода, способного заполнять пустоты кристаллической решетки и вступать в химическую реакцию с молекулой C₆₀, существенным образом также



а)



б)

Рис. 1. Растровая электронная микроскопия пленочных фуллеритов C_{60} в исходном состоянии и после отжига при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов.

влияет на поведение фона КРС, полученном при отжиге этих же пленок [2]. Положение энергетических уровней примесных ловушек остается неизменным, однако по мере улучшения кристалличности образцов при отжиге плотность акцепторных состояний уменьшается за счет роста плотности донорных уровней кислорода. Такое возрастание оптической проводимости из-за поглощения квантов света на донорных уровнях свидетельствует об увеличении концентрации интеркалированного кислорода [4]. Заметными оказываются также спектральные особенности пленок C_{60} , полученные в результате отжига, в случае межзонных переходов [3]. Особенно изменения $\sigma(\nu)$ наблюдаются для образца, отожженного при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов (Рис. 2, кривая 4). Также наблюдается существенное уширение пиков межзонных переходов, обусловленных высокоэнергетичными зонами, сопровождающееся резким уменьшением оптической проводимости. Повышение уровня кристалличности пленок C_{60} приводит, та-

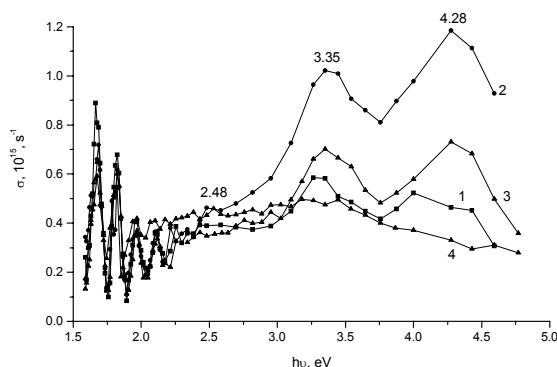


Рис. 2. Спектры оптической проводимости пленок C_{60} при отжиге: 1 – исходное состояние; 2 – $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 мин., 3 – $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 час, 4 – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 часов.

ким образом, к снижению плотности и делокализации энергетических состояний в зонах D и F. Отжиг при более низких температурах (Рис. 2, кривые 2 и 3), наоборот, способствовал локализации и увеличению плотности состояний электронов для этих зон по сравнению с исходным кристаллическим состоянием пленок. Это свидетельствует о сложности процессов улучшения кристалличности при отжиге в пленках C_{60} .

Литература

1. Дмитренко ОП, Кулиш НП, Прилуцкий ЮИ и др. Структура отожженных вакуумных конденсатов фуллеренов. Сб. тезисов докладов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”, Минск: УП “Технопринт”, 2002. с. 68-69.
2. Dmytrenko OP, Bilyi MM, Gubanov VO, Kulish MP et al. Structural peculiarities and Raman vibrational modes in the C_{60} films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002; 385: 43-49.
3. Дмитренко ОП, Кулиш НП, Поперенко ЛВ и др. Оптическая проводимость пленок C_{60} при отжиге. Сб. тезисов докладов “Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах”, Минск: УП “Технопринт”, 2002. с. 195-196.
4. Макарова ТЛ. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов. *ФТП*, 2001; 35: 257-293.