

УДК 538.9539.2

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛОКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА С РАЗНОЙ АТОМНОЙ ДОЛЕЙ ОЛОВА И ВИСМУТА

© 2023 г. Л. В. Баран\*

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: baran@bsu.by

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2023 г.

Методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, КР- и Фурье-спектроскопии исследованы морфология поверхности, элементный и фазовый составы, локальные электрические свойства 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 свежеконденсированные пленки состоят из частиц разных размеров – от 30 до 200 нм, на рентгенограммах наблюдаются отражения фуллерита  $C_{60}$  с гранцентрированной кубической решеткой, находящейся в напряженном состоянии из-за внедрения атомов примеси, а также отражения чистых олова и висмута. С помощью оптической спектроскопии выявлено образование комплексов фуллеренов с атомами Sn и Bi. Электросиловая микроскопия показала значительное уменьшение поверхностного потенциала пленок фуллерита, легированных оловом и висмутом, и неоднородное распределение градиента поверхностной емкости.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, фуллерит, легирование оловом и висмутом, морфология поверхности, твердофазное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060040, **EDN:** ELSZHX

### ВВЕДЕНИЕ

Фуллеритовые пленки в чистом виде не нашли широкого практического применения из-за низких механических свойств (в кристаллической решетке молекулы  $C_{60}$  связаны силами Ван-дер-Ваальса и, как следствие, обладают малой твердостью, легко разрушаются) и высокого удельного электросопротивления [1]. Легирование фуллерита различными элементами приводит к возникновению более сильной ковалентной связи и способствует получению химически более стойкого материала, что значительно расширяет его функциональные возможности и области применения. Добавление, например, висмута [2, 3] или олова [4, 5] в пленки фуллерита приводит к уменьшению их удельного электросопротивления на несколько порядков, а термический отжиг способствует возникновению ковалентных связей между атомами примеси и молекулами фуллерена [6–8]. Однако и олово [9], и фуллерит [10] при хранении на воздухе подвержены самопроизвольному росту нитевидных кристаллов. Для предотвращения образования вискеров и перехода  $\beta$ -Sn в  $\alpha$ -Sn олово легируют различными элементами, в т.ч. висмутом [11]. К настоящему времени известно достаточно огра-

ниченное число работ, посвященных двойному легированию фуллеритовых пленок. В основном такие работы проводились при изучении сверхпроводимости в системах фуллерит–металл, когда в качестве интеркалятов использовалось по 2–3 щелочных или щелочноземельных металла, что способствовало увеличению температуры перехода в сверхпроводящее состояние [12]. Также имеется незначительное количество работ по исследованию влияния полупроводниковых соединений CdTe,  $Bi_2Te_3$  на термоэлектрические свойства фуллерита [13, 14].

Представляет научный и практический интерес создание новых материалов на основе фуллерита, легированного одновременно несколькими примесями, способствующими образованию ковалентных связей и повышению электропроводности. Цель таких исследований заключается в поиске эффективных способов контролируемого изменения структурно-фазового состояния новых нанокомпозитов для управления их свойствами. Олово и висмут имеют низкую температуру плавления (231.89 и 271.3°C соответственно), что позволяет в одном технологическом цикле ввести примесь заданной концентрации в пленки фуллерита. Боль-

шой радиус атома (0.158 нм для Sn и 0.182 нм для Bi), сопоставимый с радиусом октаэдрических пустот кристаллической решетки фуллерита (0.206 нм), будет благоприятствовать одноатомному (а не кластерному) внедрению примеси в кристаллическую решетку, тем самым создавая меньшие микронапряжения.

Цель работы – исследование влияния атомов олова и висмута разной концентрации на морфологию поверхности, фазовый состав и локальные электрические свойства пленок фуллерита  $C_{60}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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 элементов задавалась массой навески, а затем контролировалась методом рентгено-спектрального микроанализа. Исследовались пленки фуллерита с разным содержанием олова и висмута (ат. %):  $C_{60}$ –1 Sn–2 Bi,  $C_{60}$ –3 Sn–2 Bi,  $C_{60}$ –20 Sn–6 Bi. Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре Rigaku Ultima IV в  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Анализ элементного состава выполнен с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1455 VP и сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro. Локальные электрические свойства изучали методами электросиловой микроскопии. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе конфокального микроскопа Nanofinder. Для возбуждения образца использовалось лазерное излучение с  $\lambda = 532$  нм. Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее 0.5 Вт/см<sup>2</sup>, чтобы избежать фотоиндуцированных изменений в образцах и их разогрева. Исследование пленок методом ИК-спектроскопии проводилось на Фурье-спектрометре Vertex-70.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

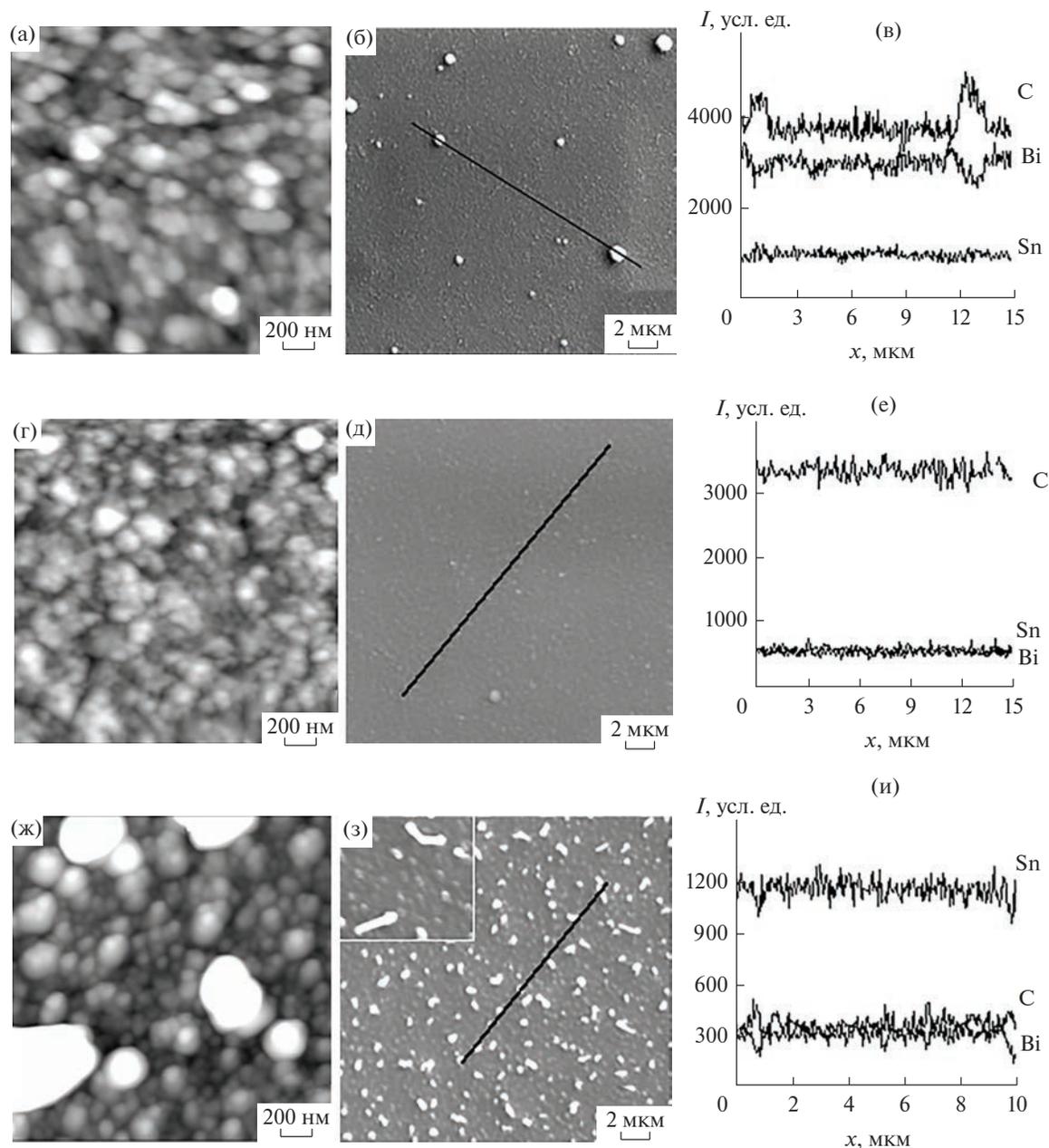
Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что свежеприготовленные пленки фуллерита с разной атомной долей олова и висмута имеют неоднородную морфологию поверхности: латеральный размер структурных элементов пленки фуллерита с 1 ат. % Sn и 2 ат. % Bi составляет 50–150 нм, средний перепад высот – 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). Увели-

чение атомной доли олова в три раза при неизменной концентрации висмута не изменяет существенно морфологию поверхности пленок: незначительно уменьшается размер структурных элементов до 50–130 нм, средний перепад высот – 43 нм, среднеквадратичная шероховатость – 13.7 нм. На поверхности практически отсутствуют крупные частицы микронных размеров (рис. 1д), что связано, вероятнее всего, с тем, что атомы полуметаллов препятствуют росту крупных фуллеритовых частиц. Уменьшение размера структурных элементов ранее наблюдалось при исследовании пленок фуллерита, легированных атомами олова, алюминия, меди [15–17].

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 кластеров атомов олова и висмута в кристаллическую решетку фуллерита и наличия структурных дефектов. Образование нитевидных кристаллов фуллерита наблюдалось также в работах [18–21]. Методом АСМ установлено, что средняя высота неровностей на 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 интенсивности: 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 (рис. 2б) увеличиваются интенсивность и количество линий олова. При этом в области углов  $2\theta = 4^{\circ}$ – $6^{\circ}$  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  $2\theta = 4^{\circ}$ – $6^{\circ}$  увеличивается, что свидетельствует об увеличении доли новой фазы. В области линий фуллерита 111 и 220 появляется широкое гало, что может быть связано с уменьшением размера структурных элементов фуллерита. Значительно увеличивается интенсивность отражений олова и висмута по сравнению с пленками



**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 (ат. %): а-в –  $C_{60}$ -1 Sn-2 Bi; г-е –  $C_{60}$ -3 Sn-2 Bi; ж-и –  $C_{60}$ -20 Sn-6 Bi.

с низким содержанием Sn и Bi, что свидетельствует о наличии кристаллических включений этих фаз.

Об образовании новой фазы в пленках свидетельствует и спектр КР света (рис. 3). В КР-спектре проявляются все 10 колебательных мод, характерных для фуллеренов [22]. В работе [23] при изучении фуллеридов щелочных металлов установлено, что смещение тангенциальной моды  $A_g(2)$  на  $6\text{ см}^{-1}$  соответствует переносу одного электрона с атома металла на молекулу фуллерена. При разложении с использованием формы линии Лоренца моды  $A_g(2)$ , отвечающей за симметричные ко-

лебания пентагонов молекулы  $C_{60}$ , установлено, что она состоит из трех пиков:  $1442$ ,  $1458$  и  $1468\text{ см}^{-1}$  (вставка на рис. 3). Как известно, в чистом фуллерите пик  $A_g(2)$  расположен при  $1468.4\text{ см}^{-1}$ . 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  $1458\text{ см}^{-1}$  вызвано образованием комплексов молекул  $C_{60}$  с атомами Sn и Bi.

На рис. 4 приведен спектр поглощения пленок  $C_{60}$ -3 ат. % Sn-2 ат. % Bi. Как известно, из 46 нор-

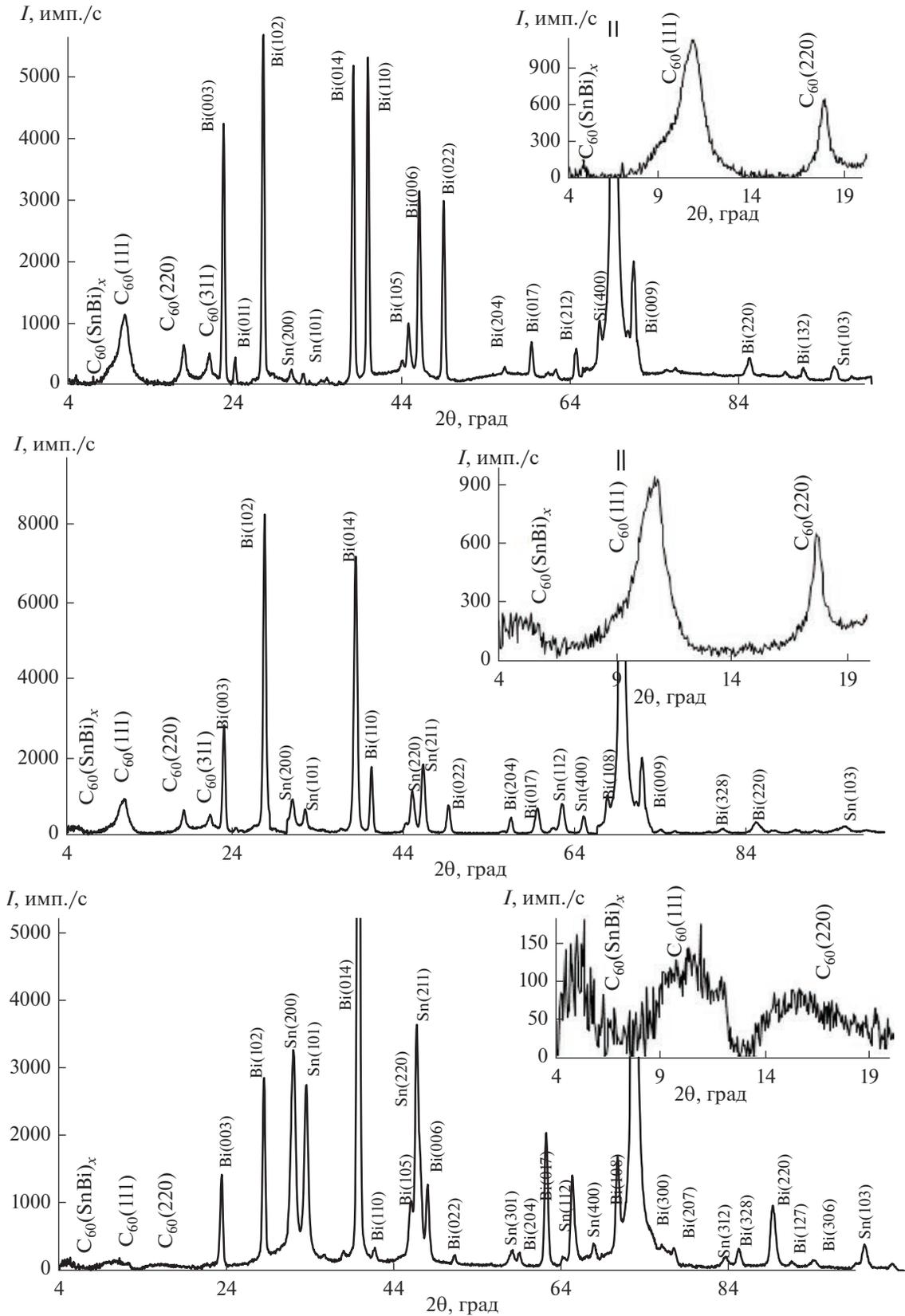


Рис. 2. Дифрактограммы пленок фуллерита с разными концентрациями олова и висмута (ат. %): а –  $C_{60}$ -1 Sn-2 Bi; б –  $C_{60}$ -3 Sn-2 Bi; в –  $C_{60}$ -20 Sn-6 Bi.

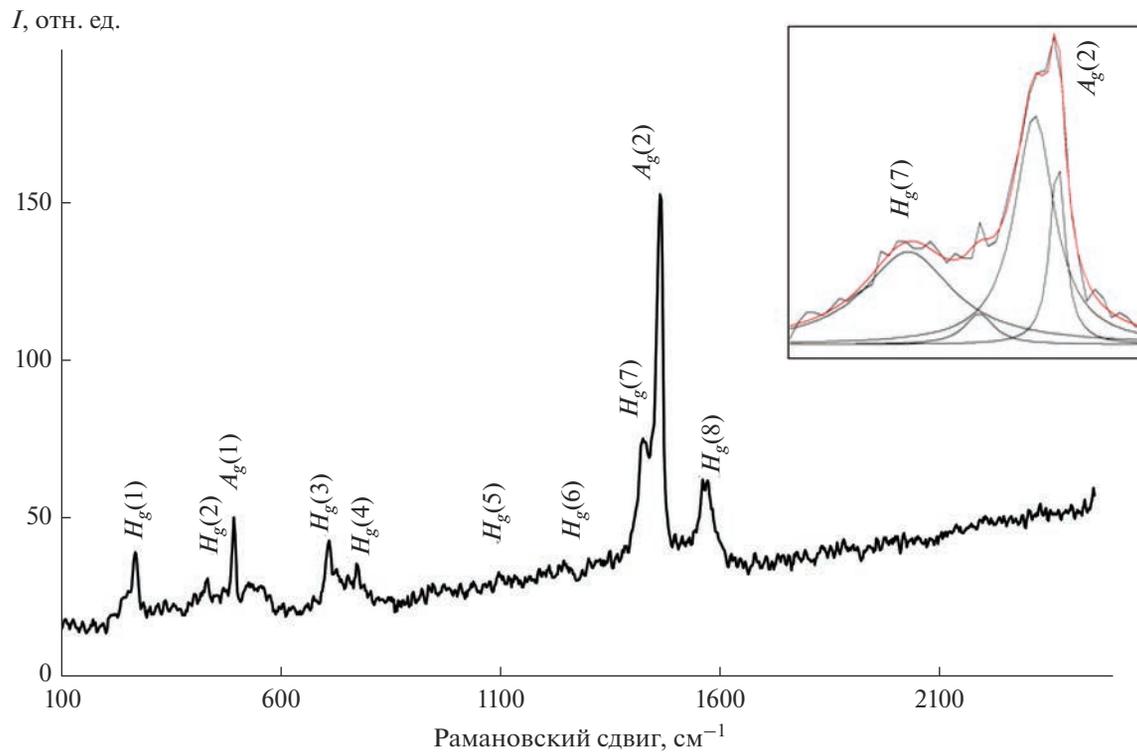


Рис. 3. Спектр КР света пленок  $\text{C}_{60}$ -3 ат. % Sn-2 ат. % Bi.

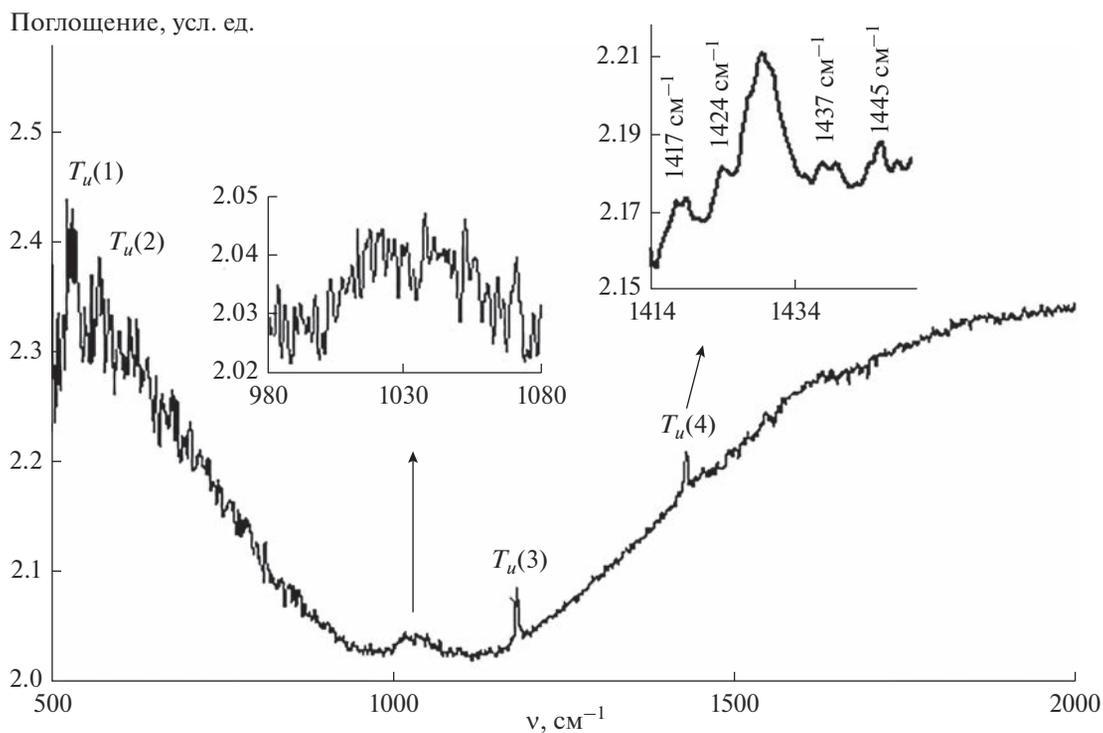
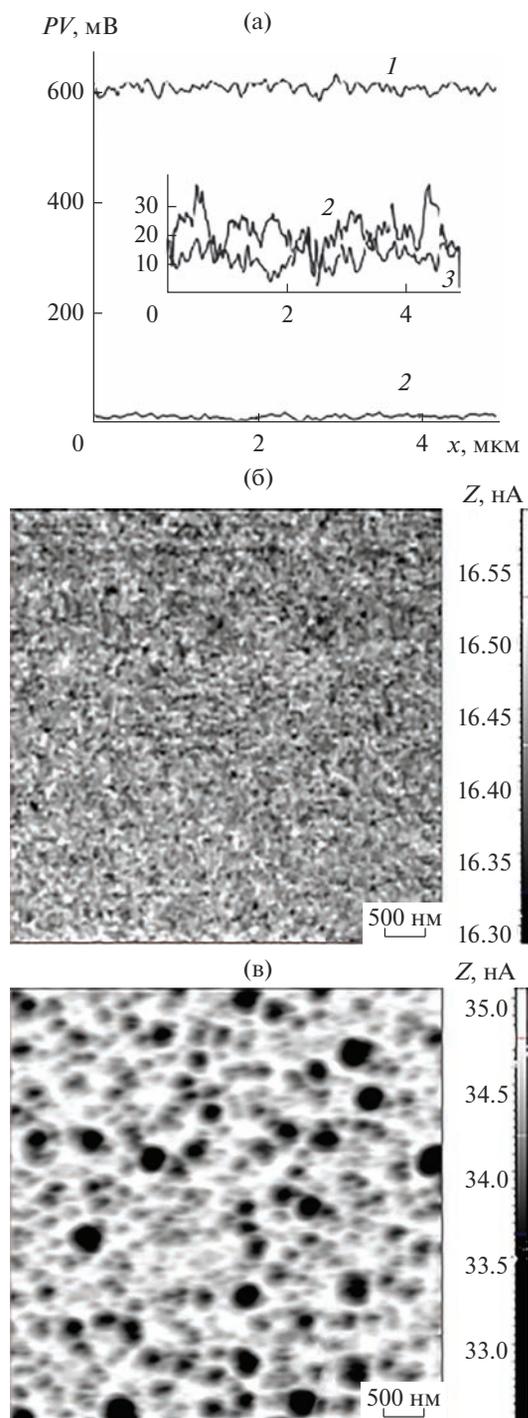


Рис. 4. ИК-спектр поглощения пленок  $\text{C}_{60}$ -3 ат. % Sn-2 ат. % Bi.



**Рис. 5.** Профили сечения распределения  $Z$ -составляющей градиента электрического потенциала (а) на поверхности пленок фуллерита (1),  $C_{60}$ –1 ат. % Sn–2 ат. % Bi (2) и  $C_{60}$ –3 ат. % Sn–2 ат. % Bi (3); изображения пространственного распределения  $Z$ -составляющей градиента поверхностной емкости для пленок фуллерита (б) и  $C_{60}$ –3 ат. % Sn–2 ат. % Bi (в).

мальных колебаний свободных молекул  $C_{60}$ , благодаря их высокой симметрии, только четыре являются активными в ИК-спектрах [24]. Наруше-

ние 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  $C_{60} T_u(1-4)$ : 527, 576, 1183 и 1429  $cm^{-1}$ , при этом рядом с модой  $T_u(4)$  появляются новые линии 1417, 1424, 1437 и 1445  $cm^{-1}$ , как видно на вставке к рис. 4. Поскольку колебание  $T_u(4)$  является наиболее чувствительным к переносу заряда в молекуле  $C_{60}$ , появление новых линий может свидетельствовать о взаимодействии атомов олова и висмута с фуллеритом. Смещение моды  $T_u(4)$  было установлено в работах [25, 26] при исследовании взаимодействия фуллерита с калием, литием и натрием.

Также в ИК-спектрах наблюдается широкая полоса в спектральном диапазоне 1000–1100  $cm^{-1}$ , свидетельствующая о полимеризации фуллеритовой фазы за счет химического взаимодействия, приводящего к образованию молекулярных комплексов, содержащих агрегаты  $C_{60}$ . Наличие широкой полосы в ИК-спектрах в указанном спектральном диапазоне наблюдалось и в работах [27, 28] при исследовании фуллеритовых пленок разного состава.

На рис. 5 представлены результаты исследования методами электросиловой микроскопии локальных электрических свойств пленок фуллерита, легированных оловом и висмутом. Добавление 1 ат. % Sn и 2 ат. % Bi приводит к снижению поверхностного потенциала почти на 2 порядка, а на изображениях сигнала, пропорционального градиенту поверхностной емкости пленок, появляются контрастные области, свидетельствующие о формировании гетерофазной структуры с различной локальной проводимостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что добавление в небольших концентрациях атомов олова (1–3 ат. %) и висмута (2 ат. %) в матрицу фуллерита приводит к формированию нанокompозитного материала с высотой неровностей поверхности 40–50 нм и среднеквадратичной шероховатостью около 14 нм, характеризующегося различными локальными электрическими свойствами и содержащего новую фазу  $C_{60}(BiSn)_x$ .

Измерение ИК- и КР-спектров, а также рентгенофазовый анализ подтверждают образование новой фазы в пленках фуллерит–олово–висмут.

При увеличении содержания олова до 20 ат. % и висмута до 6 ат. % в пленках  $C_{60}$  возникают значительные внутренние механические напряжения, релаксация которых вызывает рост нитевидных кристаллов фуллерита.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит С.В. Злоцкого за получение дифрактограмм исследуемых пленок, О.В. Королик – за измерение КР-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. 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. <https://doi.org/10.31857/S004418562201003X>
3. 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>
4. Ke N., Cheung W.Y., Wong S.P., Peng S.Q. Electrical and Defect Properties of Sn–Doped  $C_{60}$  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)
5. Баран Л.В. Электросиловая микроскопия локальных электрических свойств пленок олово–фуллерит // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 86–90.
6. Баран Л.В. Твердофазное взаимодействие в пленках фуллерит–висмут при термическом отжиге // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исследования. 2019. № 8. С. 30–34. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080031>
7. 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.
8. Баран Л.В. Структурные и фазовые изменения в пленках олово–фуллерит при отжиге // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исследования. 2010. № 8. С. 89–94.
9. Cornelius B., Treivish S., Rosenthal Y., Pecht M. The Phenomenon of Tin Pest: A Review // Microelectron. Reliab. 2017. V. 79. P. 175–192. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2017.10.030>
10. Baran L.V. Spontaneous Growth of Petal Crystals in Fullerite Films // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2018. V. 9. № 2. P. 295–299.
11. Россошинский А.А., Лапшов Б.П., Яценко Ю.К. Олово в процессах пайки. Киев: Навукова думка, 1985. 195 с.
12. Tanigaki K., Zhou O. Conductivity and Superconductivity in  $C_{60}$  Fullerides // J. Phys. I. 1996. V. 6. № 12. P. 2159–2173. <https://doi.org/10.1051/jp1:1996212.jp1-00247304>
13. 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.
14. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю. Термоэлектрические свойства наноконструкций теллурида висмута с фуллеренами // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1241–1245.
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., Labar J.L. Metal Clusters in Metal/ $C_{60}$  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 ( $C_{60}$ ) Microsheets to Nanorod Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Properties // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 6. P. 954 (1–13). <https://doi.org/10.3390/nano12060954>
18. Lei Y., Wang S., Lai Z., Yao X., Zhao Y., Zhang H., Chen H. Two-dimensional  $C_{60}$  Nano-meshes: Via Crystal Transformation // Nanoscale. 2019. V. 11. № 18. P. 8692–8698. <https://doi.org/10.1039/c8nr09329f>
19. Баран Л.В. Самопроизвольный рост монокристаллов различной формы в пленках олово–фуллерит // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 736–741.
20. Баран Л.В. Структура и условия образования кристаллитов фуллерита в пленках Sn– $C_{60}$  // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 112–115.
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., Winter J. Raman Scattering in  $C_{60}$  Fullerenes and Fullerides // Adv. Mater. 1994. V. 6. № 10. P. 731–745. <https://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  $A_xC_{60}$  ( $A = K, Rb; X = 0, 3, \text{ and } 6$ ) Thin Films // Phys. Rev. B. 1993. V. 46. № 4. P. 2591–2594. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.2738>

25. *Титова С.Н., Домрачев Г.А., Хоршев 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 соединений фуллерена с литием и натрием, анализ их ИК и ЭПР спектров // ФТТ. 2004. Т. 46. № 7. С. 1323–1327.
26. *Sun Y.-P., Ma B., Bunker Christ E., 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, Kazuo Takeuchi.* Coalesced C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub>, полученных методом электронно-лучевого диспергирования фуллерита // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 822–827.