

На правах рукописи

ЗИМИНОВ ВИКТОР МИХАЙЛОВИЧ

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОБЪЕМНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА И
ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИБО НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОНОРОВ**

Специальность 01.04.10 — Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Санкт-Петербург – 2014

**Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»**

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент
Захарова Ирина Борисовна

Официальные оппоненты: **Анатолий Николаевич Старухин**
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, ФГБУН «Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе» РАН, ведущий научный
сотрудник
Александр Борисович Федорцов
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой
университет «Горный», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.
И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится 12 марта 2015 года в 14 часов на заседании диссертационного
совета Д 212.229.01 при ФГАОУ ВО «СПбПУ», по адресу: 195251, Санкт-Петербург,
Политехническая 29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный политехнический университет» и на сайте <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан

2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

Коротков А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Органические полупроводниковые материалы вызывают большой интерес и широко используются в областях микро- и оптоэлектроники благодаря возможности синтеза органических полупроводниковых молекул с заранее заданными свойствами, простоте и дешевизне создания устройств на их основе. Перспективной особенностью органической полупроводниковой электроники является возможность создания гибких устройств, сочетающих в себе оптоэлектронные компоненты и простейшие процессоры на основе органических материалов.

Для реализации эффективных органических оптоэлектронных полупроводниковых устройств необходимо создание объемного гетероперехода, образуемого на гетерогранице донорного и акцепторного органических полупроводников различной размерности (молекулярные комплексы, молекулярные гетеропереходы, композитные наноразмерные структуры). В связи с сильными акцепторными свойствами одним из наиболее широко используемых органических полупроводников является фуллерен и его модификации. В качестве донорных материалов используются как органические полупроводники (полимеры с сопряженными связями, фталоцианины, порфирины), так и неорганические материалы.

Важной особенностью, которую необходимо учитывать при использовании органических, в том числе фуллереновых, структур, является изменение свойств под действием света (фотополимеризация), кислорода или паров воды (окисление, фотостимулированное окисление), что приводит к быстрому старению таких органических слоев. С учетом этого, композитные структуры фуллерена с интеркалированными неорганическими донорами могут быть более перспективны, чем структуры с использованием органических донорных примесей.

Возможность создания новых материалов на основе фуллерита с использованием молекулярной интеркаляции существенно зависит от того, насколько внедряемая молекула подходит как по своим размерам, так и по характеру химической связи, образуемой с углеродной матрицей молекулы фуллерена. Ценную информацию об этом можно получить с помощью компьютерного моделирования нового материала и расчетов из первых принципов его электронной структуры и равновесной геометрии.

Исследование влияния добавок донорных примесей на оптические, фотоэлектрические и электрофизические свойства фуллерена представляет интерес в разработке новых материалов для эффективных оптоэлектронных полупроводниковых устройств. При этом особый интерес вызывают неорганические полупроводники на основе A_2B_6 в связи с тем, что они уже широко используются в фотовольтаических устройствах.

Цель работы. Целью работы является создание композитных полупроводниковых тонкопленочных структур на основе фуллерена C_{60} с органическими и неорганическими донорными полупроводниковыми материалами и исследование их структурных, оптических и электрофизических свойств.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Получение тонких пленок исходных материалов и композитных образцов $C_{60}/ZnTPP$, $C_{60}/CuTPP$, $C_{60}/FeClTPP$, C_{60}/CdS , $C_{60}/CdTe$ и $C_{60}/CdTe/CdS$ с

различной концентрацией донорных компонент методом вакуумного напыления;

- Исследование структуры и состава тонких композитных пленок методами атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии с энергодисперсионной приставкой;
- Исследование оптических свойств образцов методами комбинационного рассеяния, фотолюминесценции и эллипсометрии;
- Проведение теоретических квантово-химических расчетов молекулярных комплексов фуллерен – теллурид и сульфид кадмия;
- Измерение электрофизических параметров полученных структур (ВАХ);
- Анализ полученных результатов с точки зрения перспектив создания материалов для оптоэлектронных устройств.

Научная новизна.

- Впервые получены кристаллические пленки на основе фуллерена и тетрафенилпорфирина цинка, меди и хлорида железа (MeTPP) методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме в едином вакуумном цикле.
- Впервые получены и исследованы электрофизические характеристики таких пленок и эффекты их старения со временем.
- Впервые получены кристаллические и аморфные пленки на основе фуллерена с различным содержанием неорганических доноров CdTe и CdS методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме и из ячейки Кнудсена в едином вакуумном цикле.
- Впервые получены выпрямляющие ВАХ для композитной структуры C₆₀-CdS с высоким коэффициентом выпрямления в 3 порядка при напряжении 1 В.
- Впервые изучена кинетика фотополимеризации и окисления фуллереновых пленок с различным содержанием неорганического донора CdTe. Изучено влияние интенсивности излучения на скорость полимеризации.
- Впервые изучено появление дополнительного пика фотолюминесценции с энергией порядка 2 эВ для фуллереновой структуры с добавлением теллурида/сульфида кадмия. Пик интерпретируется как появление дипольно-разрешенных переходов в спектре возбужденных синглетных состояний фуллерена при взаимодействии с теллуридом кадмия.
- Впервые проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрии, полной энергии и спектра возбужденных состояний молекулярных комплексов фуллерен – теллурид кадмия и фуллерен — сульфид кадмия.

Практическая и теоретическая значимость работы. Предложен подход к созданию композитных органических и органико-неорганических полупроводниковых структур на основе фуллерена методом вакуумного напыления в едином вакуумном цикле с возможностью создания градиента концентрации примеси по глубине. Приведены результаты электрофизических исследований таких структур и предложен способ создания устройств с высоким коэффициентом выпрямления по указанной методике, что может быть использовано при конструировании перспективных материалов оптоэлектроники на основе фуллерена и его модификаций.

Экспериментально исследованы композитные полупроводниковые материалы на основе донорных молекул теллурида кадмия и акцепторных молекул фуллерена C₆₀ методами оптической спектроскопии. Результаты измерения кинетики

комбинационного рассеяния представляют интерес в области создания более стойких к атмосферному воздействию оптоэлектронных полупроводниковых материалов. Результаты измерения фотолюминесценции и эллипсометрии представляют интерес для исследований в области создания перспективных для оптоэлектроники комплексов с переносом заряда.

Квантово-химические расчеты комплексов, образуемых при интеркаляции пленок органического полупроводника фуллерена C_{60} донорными молекулами теллурида и сульфида кадмия представляют интерес как в области фундаментальных исследований, так и в области создания перспективных для оптоэлектроники комплексов с переносом заряда.

Основные положения, выносимые на защиту.

- При совместном вакуумном напылении материалы А2В6 интеркалируют фуллереновую матрицу, создавая молекулярные комплексы с энергией связи порядка 0,5 эВ;
- Образование молекулярных комплексов приводит к изменению электронного спектра фуллерита и появлению разрешенных синглетных оптических переходов, которые проявляются в спектрах фотолюминесценции и поглощения;
- Введение интеркаллянта А2В6 препятствует поли- и олигомеризации, а так же фотостимулированному окислению фуллереновой матрицы, уменьшая эффекты старения;
- Создание интеркалированных структур с градиентом состава приводит к выпрямляющим вольт-амперным характеристикам с коэффициентом выпрямления до 10^3 .

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих Всероссийских и Международных конференциях: 11-й, 12-й и 15-й Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург 2009, 2010, 2013); 48-й Международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург 2009); 7-й, 8-й и 9-й Международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники AMS» (Санкт-Петербург 2010, 2012, 2014); 10-й и 11-й Международных конференциях «Advanced carbon nanostructures ACN» (Санкт-Петербург 2011, 2013); 11-й Международной конференции «Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ACSIN» (Санкт-Петербург 2011); Международной зимней школе по физике полупроводников 2012 (Санкт-Петербург 2012); Международной конференции «Materials research society spring meeting 2012» (Сан Франциско, США 2012); 10-й Международной летней школе «Frontiers in Science & Technology of Carbon Nano-Materials» (Крутын, Польша 2012).

Достоверность результатов. Приведенные в работе результаты и данные получены с использованием современного высокоточного измерительного оборудования по современной методике, обладают хорошей воспроизводимостью и согласуются с новейшими литературными данными. Приведенные в работе теоретические расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Личное участие автора. Приведенные в работе результаты и данные получены автором под научным руководством доц. Захаровой И. Б., которой была поставлена задача научного исследования и оказана помощь в интерпретации

экспериментальных и теоретических данных. Отладка и модификация вакуумного оборудования, подбор технологических режимов напыления, создание композитных образцов на основе фуллерена, измерения спектральных зависимостей комбинационного рассеяния, коэффициентов преломления и экстинкции, фотолюминесценции и исследования морфологии и структуры пленок методом атомно-силовой микроскопии были выполнены автором лично. Электрофизические измерения были проведены автором под руководством проф. Алешина А. Н., исследования методом растровой электронной микроскопии и их анализ были выполнены совместно с Романовым Н. М. Квантово-химические расчеты были выполнены под руководством проф. Квятковского О. Е. Анализ полученных экспериментальных и теоретических данных был выполнен автором под руководством Захаровой И. Б. при участии Квятковского О. Е., Макаровой Т. Л. и Алешина А. Н.

Публикации. Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, опубликованы в 16 работах. Из них 5 статей в рецензируемых журналах из списка изданий, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 141 странице, содержит 83 рисунка, 17 таблиц. Список литературы включает 125 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи проводимого исследования, научная новизна полученных результатов, их практическая и теоретическая значимость, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В главе кратко описываются достижения и текущее положение в области органической полупроводниковой оптоэлектроники с приведением исторической перспективы исследований. Особое внимание уделяется устройствам на основе органического полупроводникового акцептора электронов — фуллерена. Анализируются результаты исследований процессов окисления, полимеризации и переноса заряда в фуллереновых и композитных пленках. Отмечено, что комплексные исследования в этих областях не проводились, а результаты, полученные различными авторами, плохо согласуются между собой. Подчеркивается, что интерес к данным темам, выразившийся в резком росте числа научных публикаций за последние 3-4 года, говорит об их актуальности и перспективности. Кроме того, в главе подчеркивается важность создания объемного гетероперехода для нужд органической оптоэлектроники.

Вторая глава содержит описание методик получения тонких композитных пленок и исследования структурных, оптических и электрофизических свойств экспериментальных образцов.

Пленки были получены методом термического испарения в вакууме двух типов смесей органического акцептора электронов — фуллерена C₆₀ (99.98%):

- С органическими донорами MeTRP — тетрафенилпорфиринами цинка, меди и хлорида железа;
- С неорганическими донорами CdS или CdTe.

Вакуумное термическое испарение производилось методами вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме (КЗО) и методом вакуумного напыления из ячейки Кнудсена. В случае напыления по методу КЗО процесс конденсации и реиспарения вещества у подложки происходит в квазиравновесном состоянии, при интенсивном взаимодействии паров осаждаемого вещества и образующихся кристаллов на поверхности подложки. Это приводит к образованию поликристаллических пленок и способствует самоорганизации акцепторных и донорных молекул в комплексы по принципу минимума энергии. Методика напыления из ячейки Кнудсена на холодную подложку приводит к образованию аморфных пленок со случайным распределением акцепторных и донорных материалов. Оба метода позволяют получать высоко-однородные пленки с статистически равномерным распределением веществ. Преимуществом напыления из ячейки Кнудсена является возможность получения пленок большой площади, в т.ч. на гибких подложках. В обоих методиках напыление производилось на предварительно прогретые в вакууме до 150°C подложки стекло/оксид индия-олова (ITO), кремния (111) и KBr.

Для измерения ВАХ пленок в «сэндвич» геометрии использовалась автоматизированная измерительная установка на постоянном токе, на основе пикоамперметра Keithley 6487. Контакты к образцам выполнялись с использованием углеродной пасты SPI – на основе мелкодисперсного коллоидного графита в изопропанол. Измерения ВАХ проводились как в темноте, так и при освещении образца, при температуре 300 К. Прямые и обратные ветви ВАХ описывались в рамках моделей прыжковой проводимости и гетероперехода.

Для изучения морфологии поверхности использовались растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390 с предельным разрешением 3 нм и атомный силовой микроскоп MultiMode SPM Veeco Metrology.

Состав пленок в выбранной области измерялся с помощью энергодисперсионной приставки микроанализа Oxford INCA Energy с предельной чувствительностью 0.1 вес.%. Поверхность пленок, в случае растровой электронной микроскопии, и компонентный состав изучались с помощью электронов с энергией 8 кэВ, с расстоянием 15 мм от образца до линзы и при угле наклона 0°.

Спектры комбинационного рассеяния измерены на установке «Микрораман» фирмы Renishaw на длине волны 512 нм. Для минимизации эффектов фотополимеризации и окисления пленок использовалась интенсивность возбуждающего пучка 0.1 мВт/мкм², а время измерения (и облучения лазером, соответственно) изменялось от 30 с до 30 мин.

Представленные в работе спектры фотолюминесценции получены с помощью двух установок:

1. Автоматизированной установки на базе спектрометра Horiba Jobin Yvon с охлаждаемым до 77 К детектором Symphony II (1024*256) CCD и возбуждением фотолюминесценции с помощью непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны 410 нм и мощностью 50 мВт.

2. Установки с возбуждением фотолюминесценции с помощью импульсного азотного лазера с длиной волны 337 нм. Максимум лазерного импульса в установке достигается при задержке в 130 нс. Таким образом, задержку в 130 нс следует принимать за начало отсчета при определении задержки фотолюминесценции изучаемой пленки.

Спектральные зависимости коэффициентов преломления и экстинкции получены с помощью спектрального эллипсометра Alpha-SE Wolland с фиксированным углом падения луча 70° и длиной волны от 380 до 890 нм. Решение обратной задачи произведено с помощью программы CompleteEASE с учетом неровности поверхности и соотношения Крамерса-Кронига методом B-spline.

В третьей главе представлено описание режимов получения композитных полупроводниковых пленок на основе фуллерена C_{60} с органическим либо неорганическим донором и результаты измерения их морфологии поверхности и состава.

На рис. 1 изображена зависимость давления насыщенных паров фуллерена, CdTe, CdS и MeTPP от температуры. Из рисунка видно, что испарение CdS происходит при более высоких температурах, а порфиринов — при более низких в сравнении с фуллереном, а кривые C_{60} и CdTe практически совпадают. Разница в температурах испарения фуллерена и CdS либо MeTPP говорит о возможности создания в едином вакуумном цикле фуллереновых структур только с неравномерным по толщине распределением примеси CdS либо порфиринов MeTPP, причем степень такой неоднородности можно менять, изменяя режим напыления, вплоть до создания чистого поверхностного слоя более тяжело-испаряемого материала. Совпадение кривых C_{60} и CdTe говорит о близких значениях скорости испарения таких веществ, и возможности создания в едином вакуумном цикле фуллереновых структур только с равномерным по толщине распределением примеси CdTe.

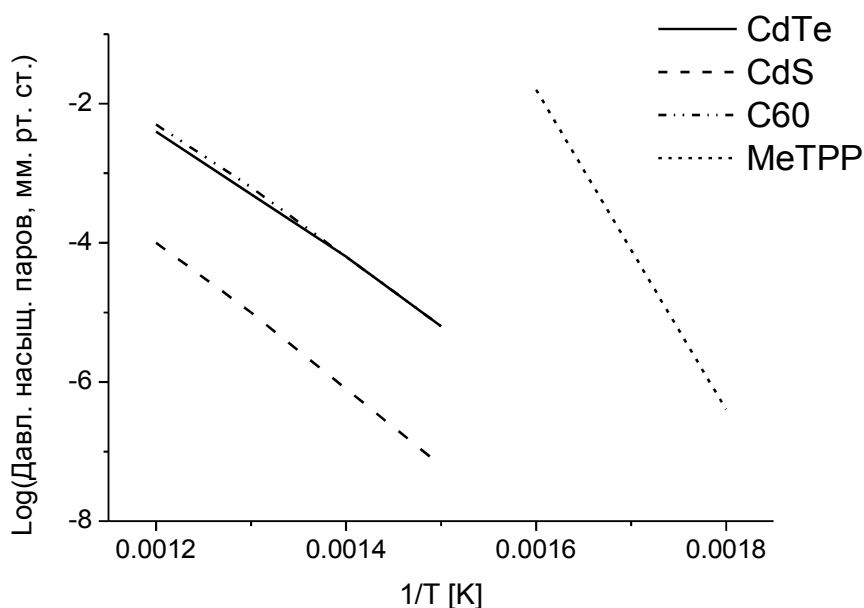


Рис. 1 Зависимости давлений насыщенных паров от температуры для фуллерена C_{60} , сульфида кадмия (CdS), теллурида кадмия (CdTe) и тетрафенилпорфиринов цинка, меди и хлорида железа (MeTPP)

В полученных образцах была изучена морфология поверхности и структура пленок с помощью растрового электронного и атомно-силового микроскопов. Пленки органического акцептора — фуллерена или пленки фуллерена с добавлением неорганического донора CdS, полученные методом КЗО имеют поликристаллическую структуру с различным размером кристаллитов в зависимости

от режима напыления и шероховатостью поверхности не более 300 нм. Типичная картина топографии поверхности таких пленок показана на рис. 2.

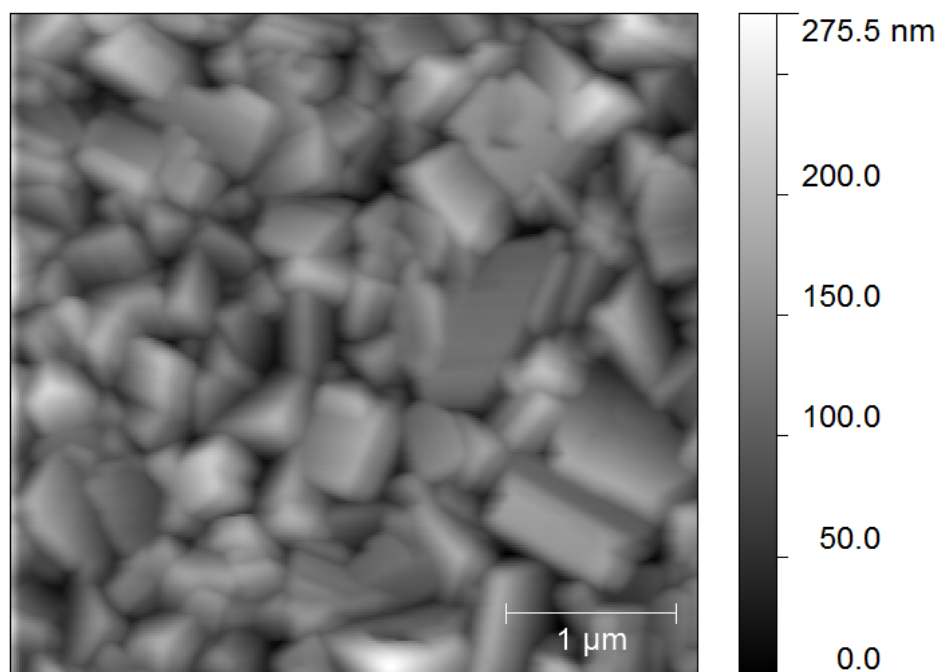


Рис. 2 Топография поверхности поликристаллической пленки фуллерена с добавлением неорганического донора, по данным атомно-силовой микроскопии

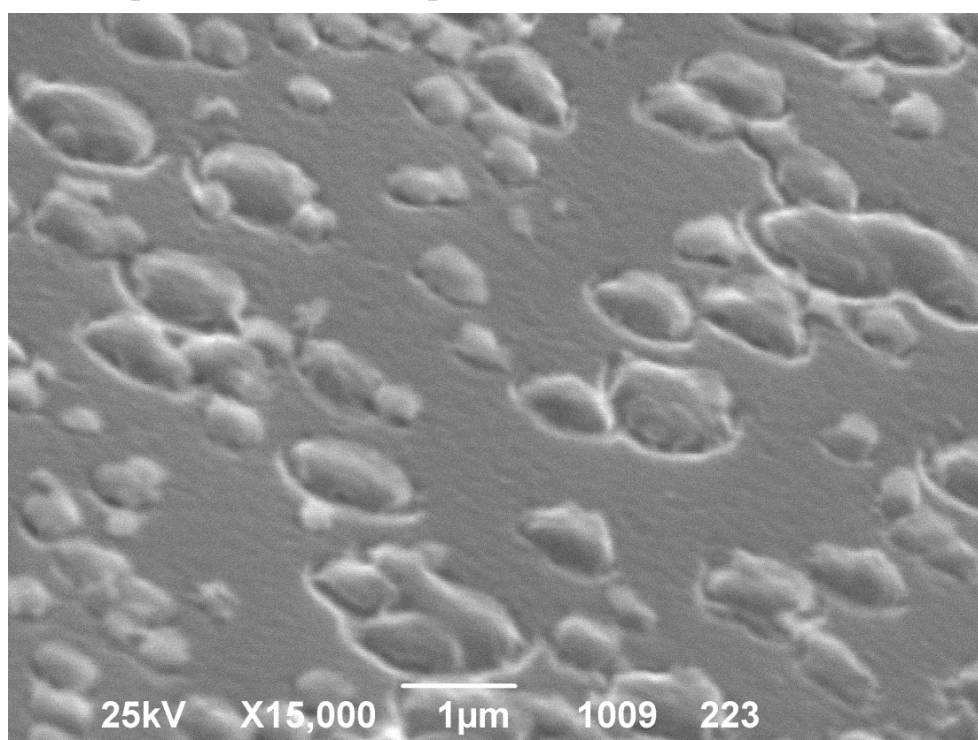


Рис. 3 Топография поверхности поликристаллической пленки фуллерена с малой добавкой неорганического донора, по данным растровой электронной микроскопии

Пленки фуллерена или пленки фуллерена с малой добавкой неорганического донора (CdS или CdTe), полученные с помощью напыления из ячейки Кнудсена, могут реализовываться как в аморфной форме, так и поликристаллической. На рис. 3 показан пример поликристаллической пленки фуллерена с малой добавкой

теллурида кадмия. Пленки фуллерена с большей добавкой неорганического донора, полученные с помощью напыления из ячейки Кнудсена, имеют аморфную структуру с шероховатостью поверхности не превышающей 10 нм.

Пленки органического донора (MeTRP), полученные с помощью напыления методом КЗО имеют развитую поликристаллическую поверхность с шероховатостью достигающей 2 мкм. С добавлением в порфириновую пленку фуллерена структура практически не меняется. Типичная топография поверхности таких образцов изображена на рис. 4.

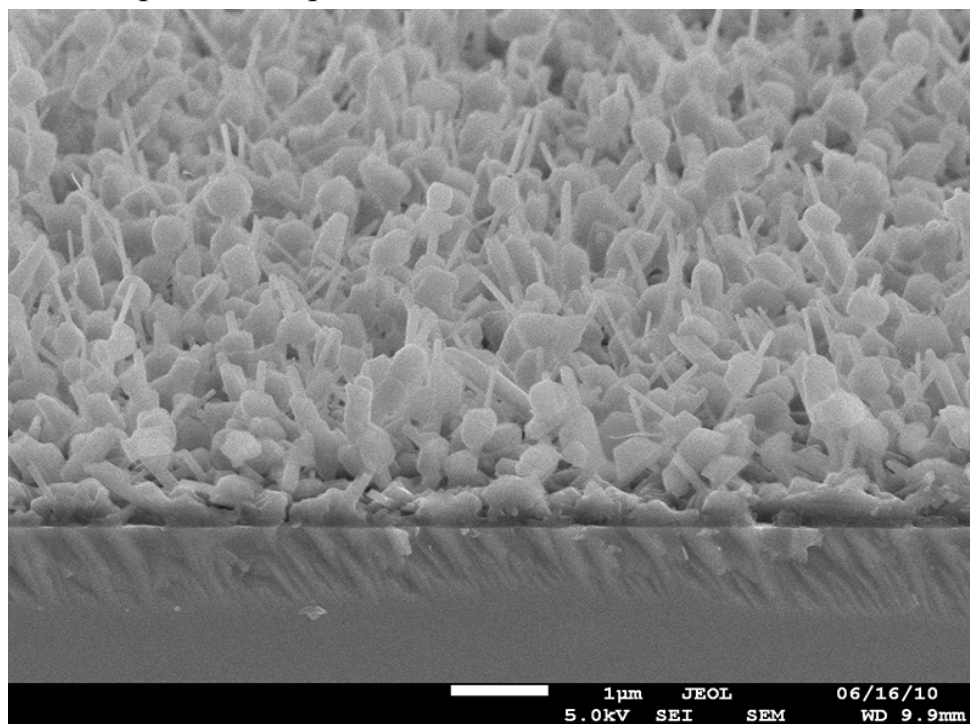


Рис. 4 Топография поверхности поликристаллической пленки MeTRP с добавлением фуллерена, по данным растровой электронной микроскопии

Для контроля и отработки режима получения образцов был исследован химический состав пленок с помощью энергодисперсионной приставки растрового электронного микроскопа. Результаты позволили отработать технологию и режим напыления образцов до возможности получения пленок фуллерена с заданным содержанием теллурида кадмия. Создание пленок, содержащих сульфид кадмия, оказалось сложнее, и максимально достигнутая концентрация сульфида кадмия в фуллереновой пленке составила около 0.5 вес.% — на пороге чувствительности измеряющего прибора. Помимо более высокой температуры испарения, сульфид кадмия обладает, как выяснилось, низкой адгезией к поверхности подложки или фуллереновой пленки. Подтверждено, что технология и режим напыления пленок органического донора (MeTRP) и пленок органического донора с добавлением органического акцептора — фуллерена позволяют получать образцы с заданной концентрацией веществ. Разработана технология получения образцов с градиентом состава C_{60}/CdS .

Для исследования оптических и электрофизических свойств получены наборы органических и органико-неорганических тонкопленочных образцов различного состава.

В четвертой главе представлены результаты измерения оптических свойств композитных полупроводниковых пленок на основе фуллерена C_{60} с неорганическим донорами.

Данные эллипсометрии позволяют получить спектральную зависимость коэффициента экстинкции и коэффициента преломления от длины волны. Результаты изучения спектральной зависимости оптических параметров пленок представлена на рис. 5.

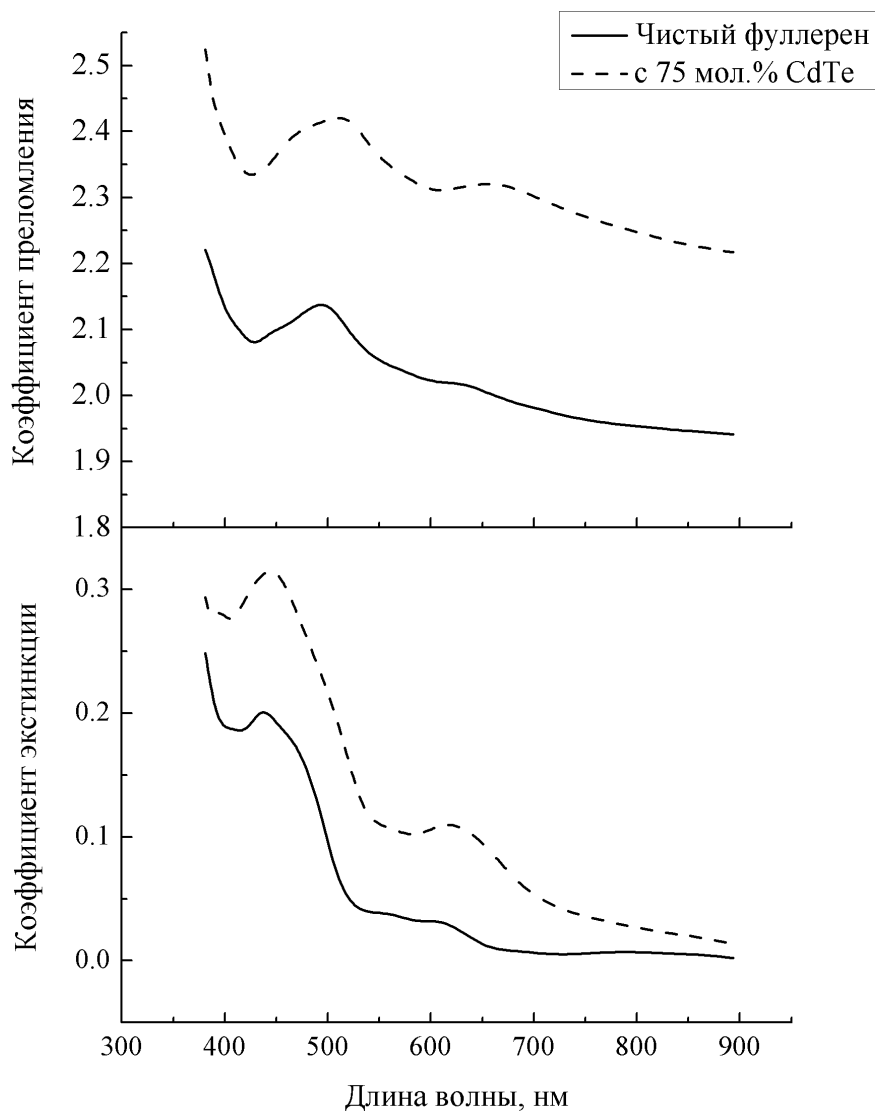


Рис. 5 Спектральные зависимости коэффициентов преломления и экстинкции для пленок как чистого фуллерена, так и фуллерена с 75 мол.% содержания теллурида кадмия по данным эллипсометрии

На рис. 5 снизу изображены кривые коэффициента экстинкции для образца чистого фуллерена и образца с большой концентрацией теллурида кадмия (75 мол. %). Видно, что у образца с большим содержанием $CdTe$ наблюдается дополнительный пик поглощения на длине волны 630 нм, что хорошо согласуется с данными фотолюминесценции. Возрастание коэффициента преломления (рис. 5, верх) связано с тем, что введенная в пустоты фуллерена молекула теллурида кадмия обладает большим дипольным моментом, который поляризует молекулы фуллерена из ближайшего окружения. Благодаря высокой поляризуемости фуллерена возникает

индуцированный локальный дипольный момент, который и увеличивает диэлектрическую проницаемость.

В многочисленных работах, посвященных изучению фотолюминесценции (ФЛ) аморфного и кристаллического чистого фуллерена C_{60} , а также C_{60} в газовой фазе, наблюдаются широкие максимумы излучения на длинах волн 720 и 800 нм. Поскольку синглетные переходы в изолированной молекуле C_{60} запрещены по симметрии, пики принято интерпретировать как основной переход с возбужденного триплетного уровня и его колебательных подуровней. Энергия такого перехода отвечает расчетному и экспериментальному значению перехода $T1 - S0$ фуллерена. Основным противоречием такого подхода выступает тот факт, что пик ФЛ на 720 нм имеет время жизни порядка нескольких десятков наносекунд, что противоречит принятому представлению о времени жизни фуллеренового триплетного состояния в 40 мкс. Проявление люминесценции фуллерена в области 600 нм является редким явлением, тем не менее, наблюдаемым рядом ученых, в частности в кристаллических образцах.

На рис. 6 представлены полученные нами спектры фотолюминесценции фуллереновых пленок с неорганическими донорами. Для всех образцов на графике присутствует широкий максимум в области 700 – 900 нм, который, соответственно, включает фуллереновые пики на 720 и 800 нм. С увеличением содержания CdTe в композитной пленке увеличивается относительная интенсивность излучения на длине волны 580 – 620 нм. Такой эффект можно было бы объяснить проявлением люминесценции нановключений теллурида кадмия с размерами меньше разрешающей способности РЭМ. Однако для того, чтобы иметь пик люминесценции в районе 600 нм, нановключения теллурида кадмия должны быть размером около 2.5 нм и обладать высокой степенью однородности по размеру и повторяемостью независимо от режима получения пленки, что представляется маловероятным. Таким образом, наличие дополнительного максимума люминесценции можно объяснить изменением электронной структуры фуллерена при взаимодействии с теллуридом кадмия. Важно отметить, что отдельная фаза теллурида кадмия так же не образуется, что видно по отсутствию пика люминесценции на длине волны 800 – 850 нм.

Как было отмечено ранее, максимальная достигнутая концентрация сульфида кадмия в фуллереновой пленке составила 0,5 вес.%. Тем не менее, даже малые концентрация примеси могут влиять на спектр фотолюминесценции вызывая появление пика излучения на 600 нм, что показано на рис. 6.

Для анализа полученных экспериментальных результатов проведены квантово-химические *ab initio* расчеты методом DFT B3LYP супрамолекулярных комплексов $C_{60}CdHal$, $[C_{60}]_4CdHal$ и $[C_{60}]_6CdHal$ ($Hal=S,Te$), моделирующих дефекты образующиеся в фуллерите при абсорбции или адсорбции молекул теллурида (сульфида) кадмия. Найденные значения энтальпии формирования комплексов показывают, что их образование энергетически выгодно и приводит к выигрышу энергии порядка 0.5 – 1.5 eV в зависимости от типа комплекса.

Рассчитан энергетический спектр низколежащих возбужденных электронных состояний для линейных и октаэдрических комплексов (рис. 7). Найдено, что в отличие от изолированной молекулы C_{60} , в спектре появляются разрешенные синглет-синглетные переходы. Для комплексов, состоящих из молекулы C_{60} и молекулы CdTe они имеют энергии 1.9 – 2.2 эВ, что соответствует длинам волн 560-

650 нм (рис. 7а). Полученные теоретические данные хорошо согласуются с нашими экспериментальными результатами и позволяют их объяснить.

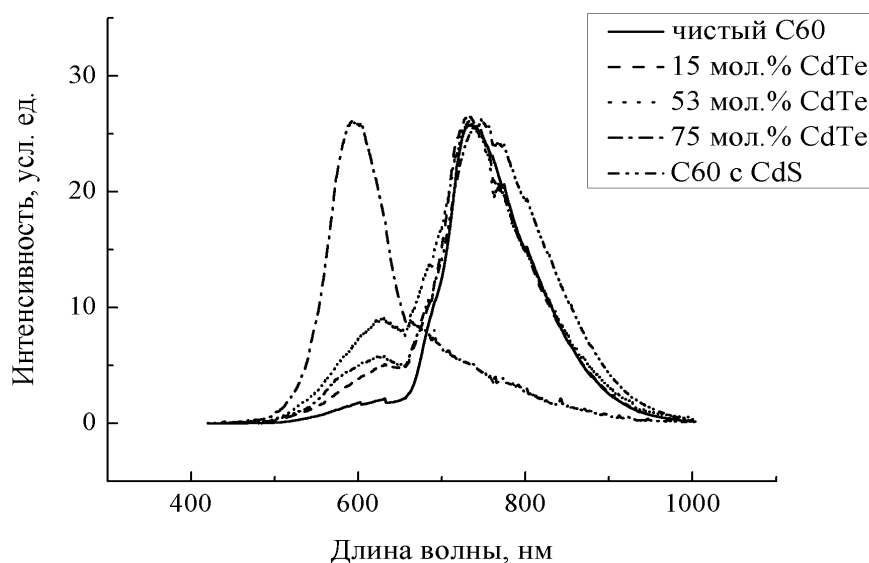


Рис. 6 Спектры фотолюминесценции пленок фуллерена с неорганическими донорами

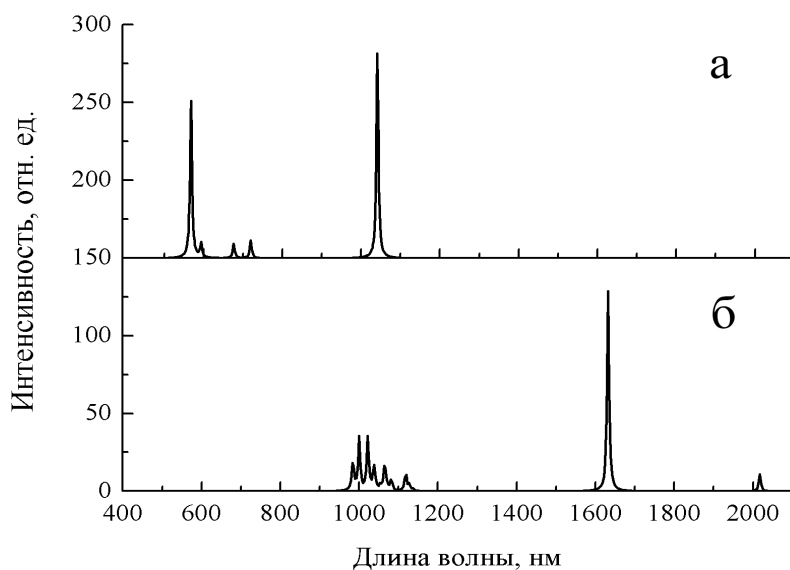


Рис. 7 Результаты квантово-химических расчетов спектра возбужденных состояний комплексов $C_{60}CdTe$: а — для комплекса, состоящего из молекулы C_{60} и молекулы $CdTe$ расположенной параллельно связи 6-6 фуллерена; б — для комплекса, состоящего из молекулы $CdTe$ находящейся внутри октоэдрической поры кластера из 4-х молекул фуллерена

Для исследования процессов полимеризации и окисления под действием света были исследованы спектры комбинационного рассеяния пленок фуллерена с добавлением неорганических доноров. Эти процессы вызывают нарушение симметрии молекулы, и, следовательно, изменение её колебательного спектра. Для молекулы C_{60} наиболее характерным при нарушении симметрии является сдвиг пентагональной пинч-моды с энергией 1469 см^{-1} . При линейной полимеризации мода сдвигается до 1459 см^{-1} , при димеризации посредством окисления мода оказывается

на 1464 см^{-1} . В связи с такими процессами при измерении спектра комбинационного рассеяния фуллерена важными параметрами выступают время выдержки пленки под лучом лазера и его мощность.

На рис. 8 приведено сравнение изменения спектра комбинационного рассеяния для пленок фуллерена с неорганическими донорами при различных временах воздействия лазерного излучения. При коротком измерении (30 с), и, соответственно, короткой выдержке под светом лазера, образец чистого фуллерена и образец с 10% содержанием теллурида кадмия показывают практически не смещенный спектр. Для образца с высоким содержанием теллурида кадмия даже при таком коротком измерении спектр уже смещен до 1467 см^{-1} . Анализируя характер изменения спектров в зависимости от экспозиции, можно сказать, что пленка чистого фуллерена подвержена как окислению, так и полимеризации – при выдержке 30 минут в ней различимы пики 1464 и 1459 см^{-1} . В пленке с 10 мол.% содержанием теллурида кадмия полимеризованная составляющая проявляется значительно слабее, а в пленке, содержащей 75 мол.% теллурида кадмия, в сравнении с пленкой чистого фуллерена изменения спектра при облучении практически отсутствуют.

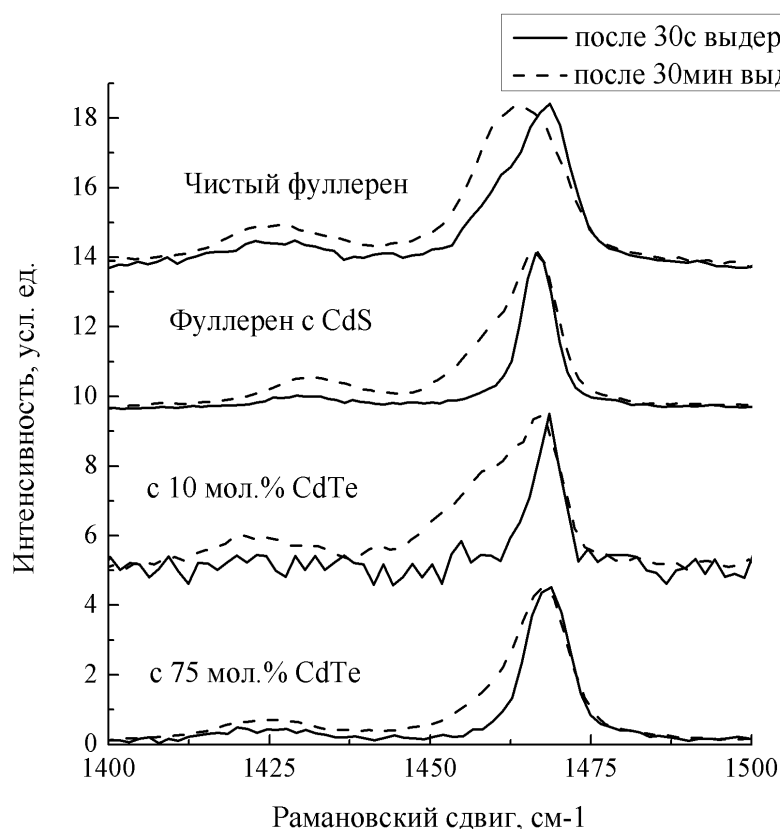


Рис. 8 Спектры комбинационного рассеяния образцов фуллерена с неорганическими донорами в области $A_g(2)$ колебательной моды

Как и в случае с фотолюминесценцией, даже малые концентрация примеси сульфида кадмия влияют на спектры комбинационного рассеяния. В пленке с малым содержанием сульфида кадмия полимеризованная составляющая проявляется значительно слабее, чем в пленке чистого фуллерена (рис. 8).

Этот эффект предположительно связан с тем, что неорганический донор взаимодействует с молекулой C_{60} и затрудняет ее свободное вращение. При этом снижается вероятность фотополимеризации, поскольку такое вращение является

необходимым условием параллельного выстраивания 6-6 связей для процесса [2+2] циклоприсоединения. Кроме того, заполнение донором окто- и тетраэдрических пустот решетки может также препятствовать диффузии кислорода, что значительно уменьшает вероятность окисления фуллерена.

В пятой главе представлены результаты измерения электрофизических свойств композитных полупроводниковых пленок на основе фуллерена C_{60} с органическими и неорганическим донорами. Получены значения дифференциальных сопротивлений пленок в диапазоне 300 кОм – 3 ГОм.

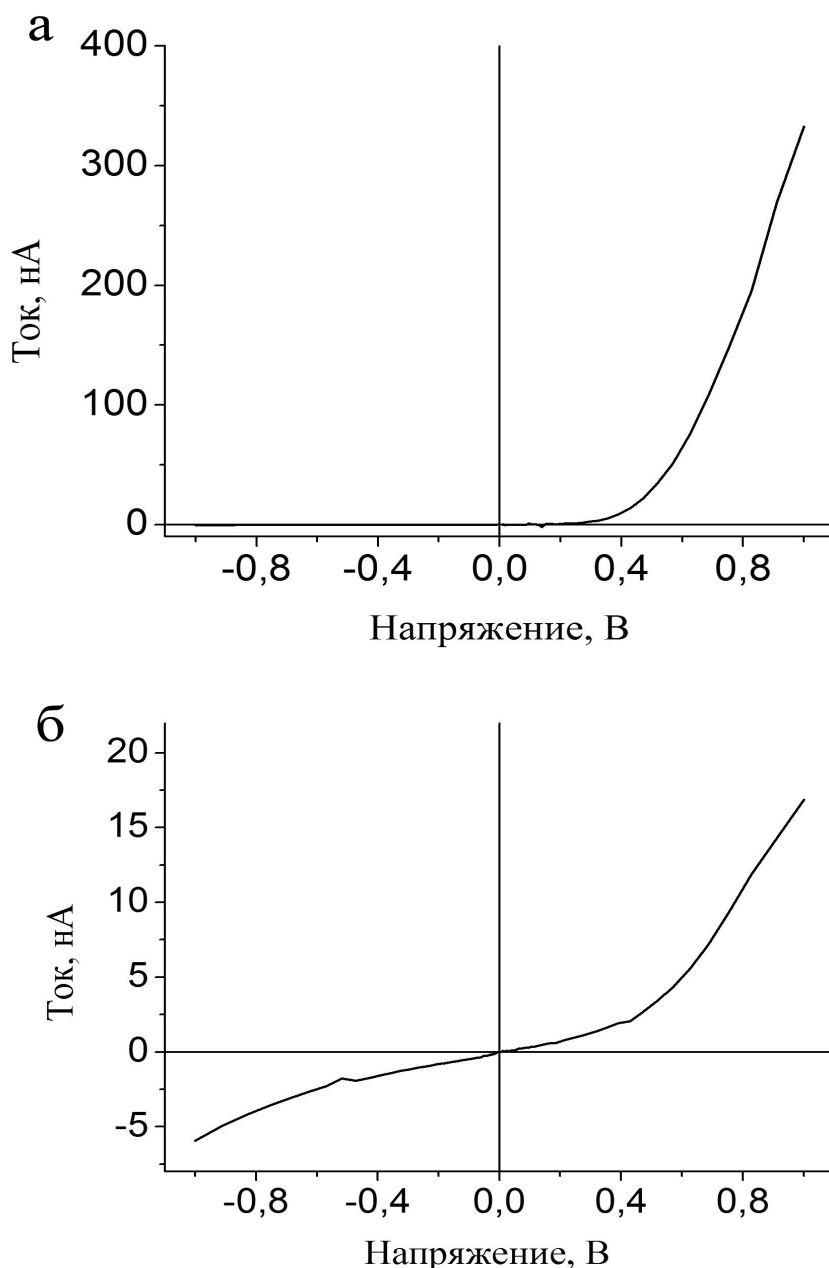


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики исследованных композитов фуллерена с ZnTPP(а) и с CdS(б) с наибольшими коэффициентами выпрямления

В случае образцов, полученных из смеси фуллерена и сульфида кадмия, ВАХ образцов в сэндвич – геометрии имеет несимметричный нелинейный вид кривых. ВАХ образца с наибольшим достигнутым коэффициентом выпрямления показан на рис. 9а: при напряжении 1 В, коэффициент выпрямления для такого образца составляет около 10^3 .

Аппроксимация ВАХ образцов фуллерена с сульфидом кадмия может быть сделана как по механизму Пула-Френкеля, так и по механизму гетероперехода в зависимости от выпрямительных свойств структуры. Для образцов с высоким коэффициентом выпрямления (10^3) оптимальной является модель гетероперехода. Выпрямительные свойства таких пленок можно объяснить гладким рельефом поверхности нижележащей фуллереновой пленки, на поверхности которой возможно образование непрерывного слоя сульфида кадмия. Поэтому, при измерении ВАХ указанных пленок, ток протекает через гетерограницу между фуллереном и сульфидом кадмия, откуда и возникают значительные выпрямляющие свойства образцов.

Для образцов содержащих фуллерен и порфириновые комплексы, ВАХ образца с наибольшим коэффициентом выпрямления в 4 раза приведена на рис. 9б. Образцы, содержащие только порфириновую пленку (без фуллерена), имеют, как правило, симметричную нелинейную форму кривых. ВАХ порфириновых пленок как с фуллереном, так и без него хорошо аппроксимируются моделью прыжковой проводимости с эффектом Пула-Френкеля, который хорошо описывает нелинейность ВАХ. Слабые выпрямительные свойства композитных пленок, содержащих порфирин и фуллерен, можно объяснить сильным перепадом высот кристаллитов и «рыхлостью» структуры порфириновой пленки, на которой в итоге изготовления не образуется сплошного поверхностного слоя чистого фуллерена. Проводимость при измерениях в сэндвич-геометрии таких пленок совершается по рыхлому слою порфирина, в пустотах которого находятся фуллереновые кристаллы, т. е. ток практически не протекает через гетеропереход.

Для изучения временной стабильности характеристик были измерены ВАХ всех образцов через неделю выдержки на воздухе. Эти измерения показали, что коэффициент выпрямления остается неизменным, но значения токов снижаются на 1 – 2 порядка; это можно объяснить падением проводимости материала в результате интеркаляции кислорода в пленку. Таким образом, образцы сохраняют свои выпрямляющие свойства, но при этом значительно уменьшают проводимость.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана технологическая методика и получены композитные образцы на основе фуллерена с добавлением органических (MeTPP) и неорганических (CdS и CdTe) донорных полупроводниковых материалов методом КЗО или с использованием ячейки Кнудсена.
2. В случае получения пленок методом КЗО, пленки с органическими донорами имеют поликристаллическую сильно развитую поверхность с шероховатостью достигающей 2 мкм; пленки с неорганическими донорами обладают шероховатостью менее 300 нм. При получении образцов с неорганическими донорами с помощью ячейки Кнудсена они обладают аморфной структурой с шероховатостью менее 10 нм.
3. Изучение спектров фотолуминисценции композитных пленок фуллерена с неорганическим донором позволило заключить, что теллурид или сульфид кадмия молекулярно диспергирован в матрице фуллерена. Он активно взаимодействует с молекулами фуллерена, образуя молекулярные комплексы, что нарушает их симметрию. Это приводит к проявлению процессов излучения и поглощения между уровнями S1 – S0.

4. Проведены квантово-химические расчеты супрамолекулярных комплексов, моделирующих дефекты, образующиеся в фуллерите при абсорбции или адсорбции молекул теллурида или сульфида кадмия. Образование всех типов супрамолекулярных комплексов приводит к выигрышу в энергии. Найдено, что разрешенные синглет-синглетные переходы для комплексов, состоящих из молекулы C_{60} и молекулы CdTe имеют энергии 1.9 – 2.2 эВ, что соответствует результатам оптической спектроскопии.
5. В результате диспергирования неорганического донора в фуллереновой матрице также существенно уменьшаются процессы окисления и полимеризации фуллерена, что приводит к уменьшению деградации образцов при взаимодействии с атмосферой, о чем свидетельствуют данные измерений кинетики комбинационного рассеяния.
6. Впервые показано, что в едином вакуумном цикле возможно получение объемных гетероструктур на основе фуллерена с коэффициентом выпрямления достигающим 10^3 . ВАХ таких структур удовлетворительно описываются моделями прыжковой проводимости и гетероперехода, где относительный вклад этих моделей определяется составом и технологией получения образца.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Квятковский, О. Е. *Ab initio* расчеты супрамолекулярных комплексов фуллерена C_{60} с CdTe и CdS [Текст] / О. Е. Квятковский, И. Б. Захарова, В. М. Зиминов // *Физика твердого тела*. – 2014. – № 56. – с. 1240–1245.
2. Захарова, И. Б. Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия [Текст] / И. Б. Захарова, В. М. Зиминов, Н. М. Романов, О. Е. Квятковский, Т. Л. Макарова // *Физика твердого тела*. – 2014. – № 56. – с. 1024–1029.
3. Захарова, И. Б. Оптическая спектроскопия композитных тонких пленок $C_{60}:CdS$ [Текст] / И. Б. Захарова, В. М. Зиминов, А. В. Нащекин, Ю. С. Вайнштейн, А. Н. Алешин // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – № 47. – с. 107–111.
4. Ziminov, V. Fullerene based organic-inorganic bulk heterojunction exhibiting rectifying behavior [Текст] / V. Ziminov, I. Zakharova, A. Aleshin, T. Makarova // *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*. – 2012. – № 7. – с. 410–414.
5. Зиминов, В. М. Выпрямляющие свойства структур на основе фуллерена C_{60} [Текст] / В. М. Зиминов, И. Б. Захарова // *Научно-технические ведомости СПбГПУ физико-математические науки*. – 2012. – № 146. – с. 18–21.
6. Квятковский, О. Е. Электронная структура интеркалированных тонких пленок $C_{60}A_2B_6$ по данным теоретических расчетов и оптической спектроскопии [Текст] / О. Е. Квятковский, И. Б. Захарова, М. А. Елистратова, В. М. Зиминов, Н. М. Романов // *Сборник трудов IX международной конференции аморфные и микрокристаллические полупроводники*. – Санкт-Петербург, 2014. – с. 54–55.
7. Zakharova, I. V. Structure, composition and optical properties of C_{60} thin films [Текст] / I. V. Zakharova, V. Ziminov, T. L. Makarova, N. M. Romanov, Yu. S.

- Vainshtein, O. E. Kvyatkovskii // Book of abstracts international conference advanced carbon nanostructures 2013.– Санкт-Петербург, 2013.– с. 169.
8. Елистратова, М. А. Фотолюминесценция тонких композитных пленок на основе C_{60} с неорганическими донорами [Текст] / М. А. Елистратова, В. М. Зиминов, И. Б. Захарова // Тезисы докладов к пятнадцатой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – Санкт-Петербург, 2013.
 9. Ziminov, V. Various fullerene – A2B6 bulk heterojunctions: comparative study of electrophysical properties [Текст] / V. Ziminov, I. B. Zakharova, A. N. Aleshin, T. L. Makarova // Book of abstracts MRS spring meeting 2012 symposium J. – San Francisco, 2012. – с. J6.45.
 10. Захарова, И. Б. Полимеризация фуллерена под действием малой примеси CdS по данным оптической спектроскопии [Текст] / И. Б. Захарова, В. М. Зиминов, Ю. С. Вайнштейн, О. Е. Квятковский // Сборник трудов VIII международной конференции аморфные и микрокристаллические полупроводники. – Санкт-Петербург, 2012. – с. 110–111.
 11. Зиминов, В. М. Структура и выпрямительные свойства объемного гетероперехода на основе фуллерена [Текст] / В. М. Зиминов, И. Б. Захарова, А. Н. Алешин, Т. Л. Макарова // Научные сообщения молодых ученых международная зимняя школа по физике полупроводников. – Санкт-Петербург, 2012. – с. 14–15.
 12. Ziminov, V. Rectifying properties and structural study of the fullerene based heterojunctions [Текст] / V. M. Ziminov, I. B. Zakharova, A. N. Aleshin, T. L. Makarova // Book of abstracts 11th international conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures. – Санкт-Петербург, 2011. – с. 230.
 13. Ziminov, V. Electrical and structural properties of fullerene based materials [Текст] / V. Ziminov, I. B. Zakharova, A. N. Aleshin, T. L. Makarova // Book of abstracts international conference advanced carbon nanostructures 2011. – Санкт-Петербург, 2011. – с. 315.
 14. Захарова, И. Б. Электрофизические характеристики объемных гетеропереходов на основе тонких пленок C_{60} с органическими и неорганическими донорами [Текст] / И. Б. Захарова, В. М. Зиминов, А. Н. Алешин, А. И. Нащекин, О. Е. Квятковский // Сборник трудов VII международной конференции аморфные и микрокристаллические полупроводники. – Санкт-Петербург, 2010. – с. 187–188.
 15. Зиминов, В. М. Структура и электрофизические свойства тонких пленок C_{60} с органическими и неорганическими донорами [Текст] / В. М. Зиминов, И. Б. Захарова // Тезисы докладов к двенадцатой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – Санкт-Петербург, 2010. – с. 90.
 16. Зиминов, В. М. Электрофизические и оптические характеристики тонких фуллерен-порфириновых пленок [Текст] / В. М. Зиминов, И. Б. Захарова // Тезисы докладов к одиннадцатой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике. – Санкт-Петербург, 2009. – с. 18.