

## Люминесценция и комбинационное рассеяние неполимеризованных и фотополимеризованных пленок фуллерена при 297 и 5 К

В.А. Карачевцев, А.Ю. Гламазда, В.А. Пашинская, А.В. Песчанский,  
А.М. Плохотниченко, В.И. Фомин

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: karachevtsev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 11 октября 2006 г., после переработки 1 февраля 2007 г.

С помощью люминесценции и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены неполимеризованные и фотополимеризованные (с 45 % и 85 % степенью полимеризации) пленки фуллерена (толщиной 0,5 мкм на Si подложке) при 5 и 297 К. Полимеризация пленок осуществлялась при одновременном напылении пленок и их облучении УФ светом. Наблюдаемое при комнатной температуре широкополосное свечение неполимеризованной пленки фуллерена при 5 К становится структурированным, в нем проявляется коротковолновая полоса с максимумом на 695 нм, интенсивность которой падает при полимеризации. Из анализа низкотемпературных спектров люминесценции фуллерена следует, что полимеризация сопровождается сдвигом полос люминесценции в красную область. Низкотемпературные исследования позволили выделить линии в спектре комбинационного рассеяния пленки с 85% степенью полимеризации с максимумами на частотах 1466 и 1461 см<sup>-1</sup>, которые обусловлены колебаниями димеров фуллерена и полимеризованной цепочки соответственно. В пленке с 45% степенью полимеризации в полимеризованной фазе преобладают димеры, в то время как в пленке с 85% степенью полимеризации доля димеров уменьшается и превалируют цепочечные образования.

За допомогою люмінесценції й спектроскопії комбінаційного розсіяння вивчено неполімеризовані та фотополімеризовані (з 45% і 85% ступенями полімеризації) плівки фулерену (завтовшки 0,5 мкм на Si підложці) при 5 і 297 К. Полімеризація плівок проводилася при одночасному напилюванні плівок та їх опроміюванні УФ світлом. Широкосмугове світіння в неполімеризованій фулереновій плівці, яке спостерігалось при кімнатній температурі, при 5 К стає структурованим, в ньому з'являється короткохвильова смуга з максимумом на 695 нм, інтенсивність якої зменшується під час полімеризації. Аналіз низькотемпературних спектрів фулерену виявив, що полімеризація супроводжується зсувом смуг люмінесценції до червоної області. Низькотемпературні дослідження дозволили виділити в спектрі комбінаційного розсіяння плівки з 85% ступенем полімеризації лінії з максимумами на частотах 1466 і 1461 см<sup>-1</sup>, які зумовлені коливаннями димерів фулерену та полімеризованого ланцюжка відповідно. У плівці з 45% ступенем полімеризації в полімеризованій фазі переважають димери, в той час як у плівці з 85% ступенем полімеризації частка димерів зменшується і мають перевагу ланцюжкові формування.

PACS: 78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;  
78.55.-m Фотолюминесценция, свойства и материалы;  
78.66.Tr Фуллерены и родственные материалы.

Ключевые слова: фуллереновые пленки, фотополимеризация, низкотемпературная спектроскопия, люминесценция, рамановская спектроскопия.

## Введение

Фуллерен в твердом состоянии люминесцирует в спектральном диапазоне 680–1100 нм (1,8–1,12 эВ) [1–3]. Несмотря на довольно многочисленные исследования свечения фуллерена [1–17], вопрос о спектральном отнесении полос и о физической модели, которая смогла бы объяснить происхождение люминесценции, до сих пор остается открытым. Как известно, спектры люминесценции отдельных кристаллов  $C_{60}$  зависят не только от экспериментальных условий, таких как температура, но и от способа приготовления образцов, пространственного расположения светового пятна на кристаллах, «предыстории» экспериментов и т.д. Кроме того, на люминесценцию влияют такие факторы, как остаточные примеси (например,  $C_{70}$ ), поверхностные состояния, которые зависят от присоединенных молекул кислорода, а также фотополимеризация [3,15]. Спектр люминесценции фуллерена при комнатной температуре представляет собой широкополосное свечение, в котором проявляется слабоинтенсивная структурная полоса с максимумом на 734 нм (1,69 эВ). Считается, что перекрывание полос в спектре связано с наличием так называемых  $X$ -ловушек, появление которых обусловлено нарушением трансляционной симметрии в решетке за счет дефектов химического или физического происхождения на соседнем узле [1,3].

При понижении температуры ниже 15 К в спектре излучения проявляются довольно узкие структурированные полосы, которые накладываются на широкополосное свечение. Спектр низкотемпературной люминесценции, состоящий из структурированных полос, начинается на 684 нм (1,81 эВ). Предполагается, что объемная люминесценция кристаллов  $C_{60}$  при низких температурах является наложением двух видов люминесценции,  $A$ - и  $B$ -типов [10]. Люминесценция типа  $A$  приписывается неоднородно уширенным переходам из глубокой  $X$ -ловушки, которая, вероятнее всего, является возмущенным экситоном Френкеля с пониженной симметрией, делокализованным между двумя соседними молекулами, которые расположены рядом с вакансией в кристалле или рядом с каким-то другим разупорядочением в решетке кристалла. Люминесценцию типа  $B$  (узкие структурированные полосы) связывают с самым низкоэнергетическим синглетным мономолекулярным экситоном Френкеля, который, вероятнее всего, является полярным малого радиуса (самозахваченный мономолекулярный экситон) с небольшой энергией активации (порядка 4,5 мэВ), что позволяет ему мигрировать по кристаллу. Отметим, что на некоторых кристаллах фуллерена при гелиевых температурах люминесценция не наблюдается. Причина такого поведения, воз-

можно, кроется в различной степени совершенства кристаллов.

Исследования фуллеренов в последнее время перешли в плоскость их практического использования [18–21], которая может быть существенно расширена за счет его полимеризации [22]. Полимеризация фуллерена происходит при высоких давлениях и высоких температурах [23–31], а также при облучении УФ светом [3,22,32–41]. При полимеризации в образце происходит формирование одномерной, орторомбической фазы (О-фаза) и двумерных: тетрагональной (Т-фаза) и ромбоэдрической (R-фаза) фаз [23–27]. В образце может существовать одна или несколько фаз в зависимости от условий проведения полимеризации. При фотополимеризации фуллерена происходит формирование всех полимерных фаз [39]. В качестве метода контроля за процессом полимеризации фуллерена довольно успешно применяется метод комбинационного рассеяния, в спектре которого проявляются определенные трансформации, характерные для конкретных полимерных фаз [22,28–31,39].

Люминесценция кристаллического  $C_{60}$ , исходного и полимеризованного разными способами (при высоких давлениях и высоких температурах, а также при облучении светом), изучалась ранее в температурном диапазоне 300–15 К [15]. При комнатной температуре для неполимеризованного образца обнаружена высокоэнергетическая полоса люминесценции с максимумом на 1,69 эВ, обусловленная объемным свечением фуллерена. Более низкоэнергетические полосы в спектре свечения, как предполагается, обусловлены ловушечным свечением ( $X$ -ловушки). При понижении температуры до 80 К в спектре люминесценции был выявлен пик на 1,76 эВ, который, как считают авторы [15], вызван свечением поверхностных  $X$ -ловушек. Было показано, что при полимеризации происходит сдвиг свечения в красную область по сравнению со свечением исходного образца и уширение спектральных полос. При комнатной температуре в спектре полимеризованного образца, содержащего ромбоэдрическую фазу, обнаружен пик люминесценции на 1,75 эВ. Интенсивность свечения этого пика уменьшается при понижении температуры, и свечение практически исчезает ниже 100 К, в то время как остальные спектральные полосы продолжают наблюдаться. В других полимерных фазах и в спектре свечения фотополимеризованного образца этот пик не наблюдается.

Фотополимеризация пленок/кристаллов после их приготовления имеет существенный недостаток, связанный с тем, что полимеризация в таком варианте происходит, в основном, вблизи облучаемой поверхности, вследствие довольно сильного коэффициента поглощения света фуллереном. Недавно нами был предложен новый подход, связанный с облучением

пленки светом во время ее напыления [39]. Люминесцентные свойства таких объемно-фотополимеризованных пленок до последнего времени не изучались. В настоящей работе представлены результаты исследования таких фотополимеризованных (с различной степенью полимеризации) пленок при 297 и 5 К. Для сравнения изучены также и неполимеризованные пленки фуллерена.

### Детали эксперимента

Пленки фуллерена получали путем термического испарения из углеродной ячейки Кнудсена при температуре 450–500 °С. В эксперименте использован фуллереновый порошок (99,5 % чистоты) без дополнительной очистки, производство компании Fullerene Technology Co (Санкт-Петербург, Россия). Перед напылением порошок предварительно дегазировали в течение 3–4 часов в высоком вакууме ( $6 \cdot 10^{-7}$  торр) при температуре 200 °С. Скорость осаждения  $C_{60}$  варьировалась в диапазоне 1–5 нм/мин. Температуру подложки (кремний), которая не превышала 50 °С, контролировали с помощью термопары. Толщину пленки определяли с помощью кварцевых микровесов.

Полимеризованные фуллереновые пленки получались при одновременном напылении и облучении светом в вакуумной камере. В качестве источника света использована ртутная лампа мощностью 1000 Вт. Специально приготовленные фильтры выделяли свет только в спектральном диапазоне 280–420 нм. Поскольку все пленки фуллерена были примерно одинаковой толщины (0,5 мкм), то необходимая доза светового облучения, получаемого пленкой, варьировалась временем напыления/облучения. Так были получены пленки с 45 и 85 % степенью полимеризации. Степень полимеризации фуллереновых пленок определялась как отношение интегральной интенсивности полосы на частоте  $1468 \text{ см}^{-1}$  ( $Ag(2)$ , колебательная мода) в спектре комбинационного рассеяния к суммарной интегральной интенсивности дополнительных полос (на частотах 1460, 1452, 1445, 1434 и  $1395 \text{ см}^{-1}$ ), которые появляются в спектре при фотополимеризации и соответствуют различным полимерным фазам [28,39].

Спектры люминесценции пленок в спектральном диапазоне  $(15-9) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  получали при возбуждении  $Ag^+$  лазером с длиной волны излучения 488 нм. Регистрацию спектра проводили с помощью охлаждаемого фотоумножителя, работающего в режиме счета фотонов. Вместе со спектром люминесценции записывали спектр комбинационного рассеяния пленки фуллерена, интенсивность линии которого на частоте  $1424 \text{ см}^{-1}$  служила репером при нормировке интенсивности спектров разных пленок. Эта линия присуща как неполимеризованной, так и фотополимеризованной фазам и незначительно меняет свои

параметры в зависимости от степени полимеризации [39]. В качестве оптического прибора использован двойной монохроматор («Ramanog U-1000», Jobin Yvon). Луч лазера фокусировался в полосу размером  $\sim 0,3 \times 1 \text{ мм}$ , при этом плотность мощности не превышала  $4 \text{ Вт/см}^2$ . Использование такой малой плотности мощности возбуждающего света позволило избежать влияния лазерного излучения на фотополимеризацию во время измерения. Низкотемпературные исследования проведены в оптическом криостате, в котором образец находился в парах гелия при температуре 5 К.

### Результаты и их обсуждение

Люминесценция фуллереновых пленок при комнатной температуре состоит из двух широких бесструктурных полос: высокочастотная полоса (диапазон  $(14,5-12,5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует флуоресценции, а низкочастотная — фосфоресценции  $C_{60}$  (диапазон  $(12,5-10) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  [42]). Соотношение интенсивностей этих полос меняется при полимеризации (рис. 1). Спектр излучения неполимеризованной пленки при низкой температуре становится структурированным. На рис. 2,а приведены спектры люминесценции неполимеризованной пленки фуллерена при 5 К. Нами была выполнена аппроксимация экспериментально полученного низкотемпературного спектра суммой

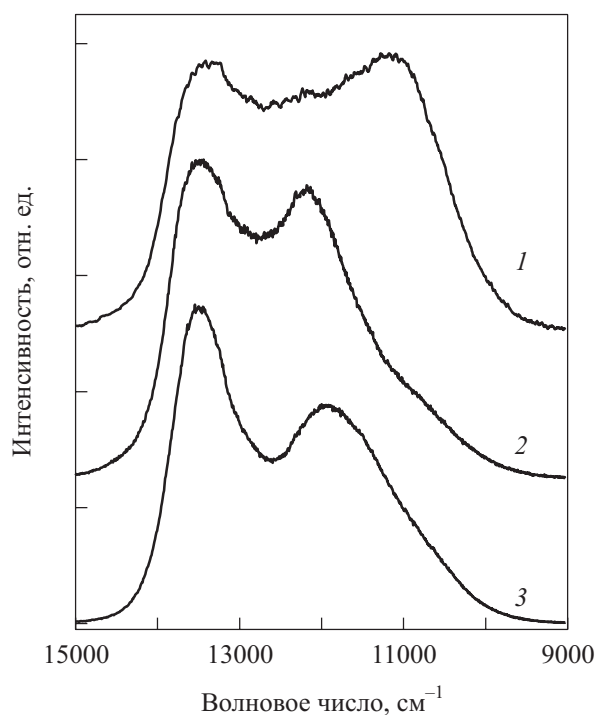


Рис. 1. Спектры люминесценции пленок фуллерена с разной степенью полимеризации: 1 — неполимеризованная пленка, 2 и 3 — полимеризованные пленки (с 45 и 85% степенью полимеризации соответственно) на Si подложке при 297 К (возбуждение  $Ag^+$  лазером,  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ нм}$ ).

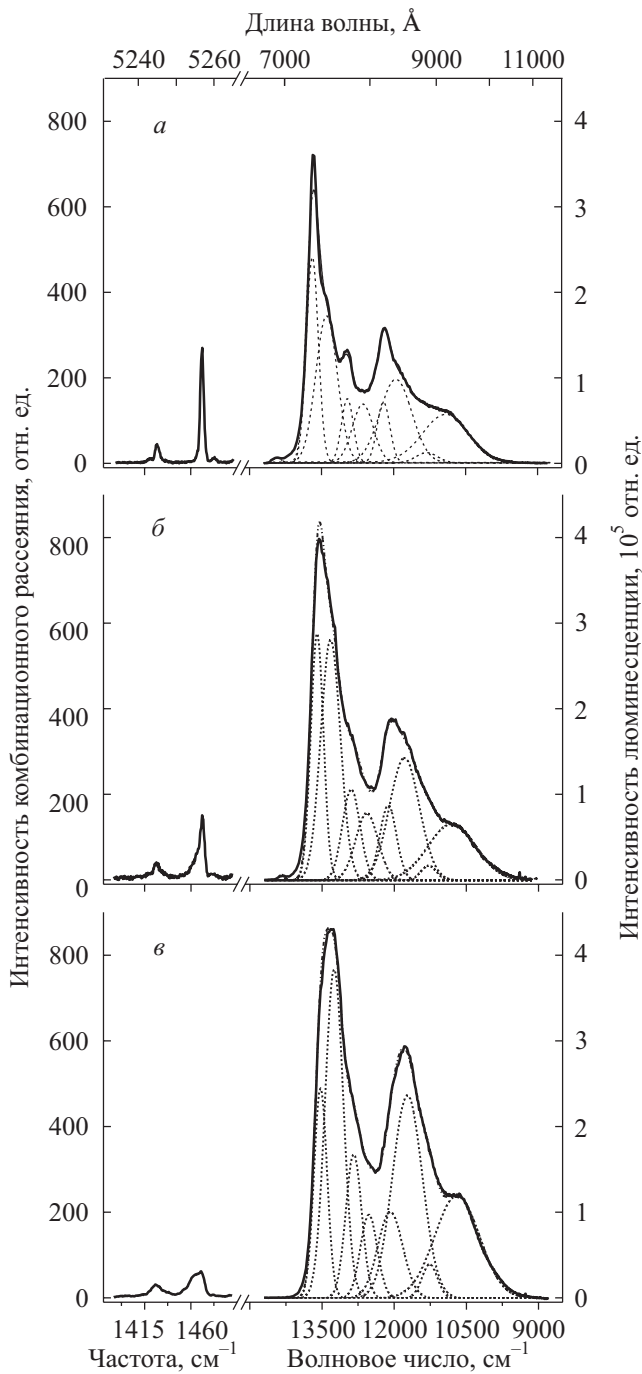


Рис. 2. Спектры люминесценции (справа) и спектры комбинационного рассеяния (слева) неполимеризованной (а) и полимеризованных (с 45 (б) и 85% (в) степенью полимеризации) пленок фуллерена на кремниевой подложке при 5 К. Спектры получены при возбуждении  $\text{Ag}^+$  лазером ( $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ нм}$ ). Низкотемпературный спектр люминесценции аппроксимирован суммой 9 кривых, описываемых функцией Гаусса (штриховые кривые).

9 отдельных полос, описываемых функцией Гаусса. Результаты аппроксимации приведены в табл. 1. Аналогичная процедура аппроксимации экспериментальных спектров расчетными кривыми выполнена и

для спектров полимеризованных пленок (рис. 2, б, в; табл. 1). При низкой температуре для неполимеризованной пленки в спектре излучения нами не наблюдались узкие линии, которые обнаружены в спектре кристаллов некоторыми авторами [4,10]. Возможно, это связано со структурными особенностями наших пленок, которые получаются достаточно неоднородными по составу, являются аморфными с вкраплением небольших кристалликов с линейным размером не более 60 нм [39]. Такие пленки получаются в результате осаждения фуллерена на холодную подложку (50 °С), поскольку при более высоких температурах подогрев подложки (который сопровождается более высокой кристалличностью пленки) приводил бы к разрушению полимеризации.

Рядом с каждым спектром люминесценции (рис. 2) приведен фрагмент (1400–1500  $\text{см}^{-1}$ ) спектра комбинационного рассеяния, полученный одновременно при регистрации спектра люминесценции для того же участка пленки фуллерена. Одновременная регистрация спектров люминесценции и комбинационного рассеяния позволяет наблюдать спектры излучения участка пленки с конкретной степенью полимеризации. В этом диапазоне спектра комбинационного рассеяния для неполимеризованной пленки (297 К) на-

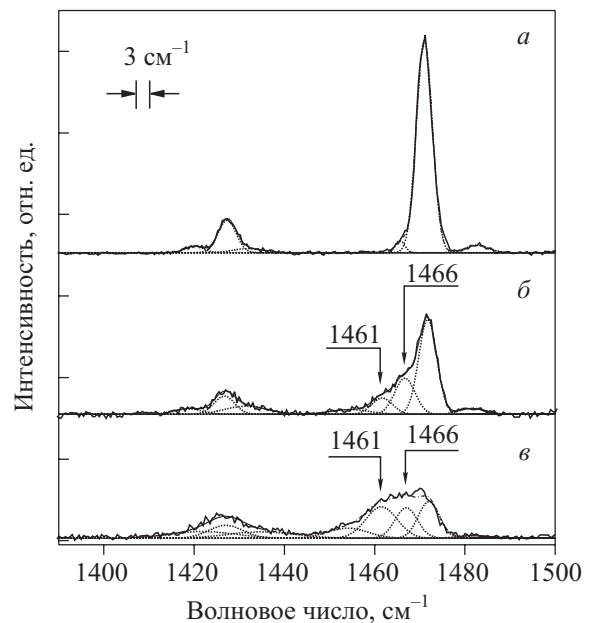


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния неполимеризованной (а) и полимеризованных (с 45 (б) и 85% (в) степенью полимеризации) пленок фуллерена на кремниевой подложке при 5 К. Спектры получены при возбуждении  $\text{Ag}^+$  лазером (длина волны возбуждения 488 нм) и аппроксимированы суммой кривых, описываемых функцией Лоренца (штриховые кривые). Вверху на рисунке стрелками показано спектральное разрешение (3  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдаемых спектров.

Таблица 1. Положение в спектре  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , ширина (на половине высоты)  $\Delta\Gamma$ ,  $\text{см}^{-1}$  и площадь полос  $S$  в спектре люминесценции не-полимеризованной и полимеризованных (с 45 и 85% степенью полимеризации) пленок фуллерена на кремниевой подложке при 5 К. Спектр люминесценции аппроксимирован суммой 9 кривых, описываемых функцией Гаусса. Интенсивность полос люминесценции нормирована на интенсивность полосы с пиком на  $1424 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния соответствующей пленки (возбуждение  $\text{Ar}^+$  лазером (длина волны возбуждения 488 нм))

Неполимеризованная пленка $\text{C}_{60}$			Полимеризованная пленка $\text{C}_{60}$ (45%)			Полимеризованная пленка $\text{C}_{60}$ (85%)		
$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\Gamma$ , $\text{см}^{-1}$	$S$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\Gamma$ , $\text{см}^{-1}$	$S$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\Gamma$ , $\text{см}^{-1}$	$S$
10905	1087	72,1	10799	1169	83,7	10694	1091	136,2
11353	466	6,7	11285	374	7,0	11263	375	13,1
11942	793	76,7	11787	731	105,6	11724	728	193,2
12211	325	34,1	12124	406	45,2	12081	606	63,9
12640	530	29,6	12571	546	40,8	12526	411	48,5
12971	291	29,1	12893	431	53,5	12840	388	60,2
13386	478	89,7	13323	481	151,9	13246	445	186,6
13682	237	88,3	13602	309	90,7	13530	318	80,4
14434	196	1,1	14339	146	0,5			

блюдается 2 полосы на частотах  $1424$  и  $1468 \text{ см}^{-1}$ , последняя из которых чувствительна к полимеризации фуллерена [22]. При увеличении степени полимеризации интенсивность полосы с пиком на  $1468 \text{ см}^{-1}$  уменьшается и в спектре появляются дополнительные полосы в более низкочастотном диапазоне.

Низкотемпературный спектр комбинационного рассеяния сдвигается на  $2-3 \text{ см}^{-1}$  в сторону больших частот по сравнению со спектром образца, полученным при  $297 \text{ К}$ . Низкотемпературные спектры комбинационного рассеяния фуллереновых пленок с различной степенью полимеризации (область  $\text{Ag}(2)$  и  $\text{Hg}(7)$  колебательных мод) приведены на рис. 3. При низкой температуре для полимеризованных пленок вследствие уменьшения ширины линий нам удалось спектрально разрешить полосы с максимумами на частотах  $1461 \text{ см}^{-1}$  и  $1466 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), которые соответствуют полосам на  $1459 \text{ см}^{-1}$  (колебания цепочек [28,29,31]) и  $1464 \text{ см}^{-1}$  (колебания димеров [28,29,31,43]), спектрально неразрешенным при комнатной температуре. Как следует из анализа спектра (рис. 3), для образца с частичной полимеризацией вклад димеров наибольший, в то время как для более полимеризованной пленки доля димеров уменьшается и преобладает вклад цепочечных образований.

Поскольку в эксперименте происходила одновременная регистрация спектров люминесценции и комбинационного рассеяния, интенсивность полосы с пиком на  $1424 \text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния была использована для нормировки интенсивности полос люминесценции полимеризованных и

неполимеризованных пленок фуллерена (рис. 1). При полимеризации пленок низкотемпературный структу-

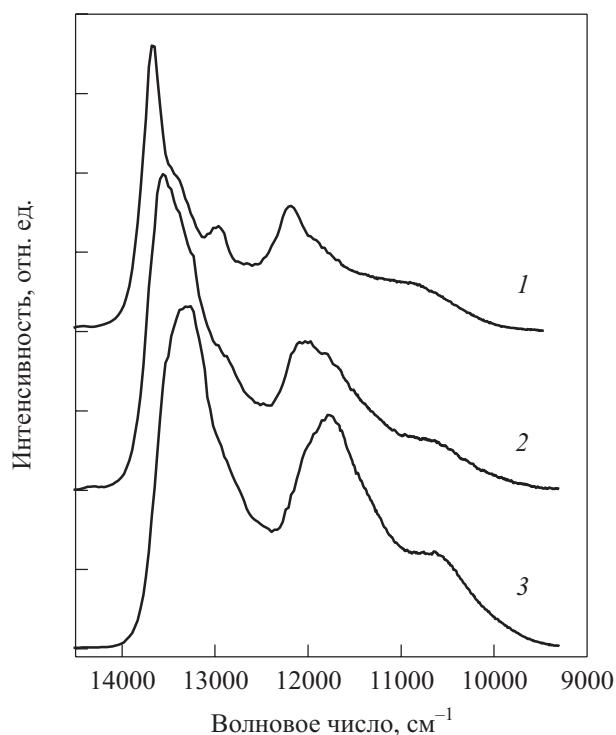


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок фуллерена с разной степенью полимеризации (1 — неполимеризованная пленка, 2 и 3 — полимеризованные пленки (с 45 и 85 % степенью полимеризации соответственно)) на Si подложке при 5 К (возбуждение  $\text{Ar}^+$  лазером,  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ нм}$ ).



рированный спектр свечения, наблюдаемый в спектре неполимеризованного фуллера, замывается.

На рис. 4 для сравнения показаны низкотемпературные спектры люминесценции пленок фуллера с различной степенью полимеризации. Как следует из этого рисунка и табл. 1, при полимеризации происходит сдвиг всех полос люминесценции в низкоэнергетичную область, уширение полос и перераспределение их интенсивностей, в результате которого растет интенсивность свечения низкочастотных полос. Анализ спектров показывает, что сдвиг полос лежит в диапазоне  $104\text{--}240\text{ см}^{-1}$  (13–30 мэВ).

В низкотемпературном спектре люминесценции неполимеризованной пленки фуллера нами обнаружена коротковолновая полоса на частоте  $14434\text{ см}^{-1}$  (1,786 эВ). При комнатной температуре эта полоса не наблюдается на фоне высокочастотного крыла широкой интенсивной полосы. Высокочастотный участок спектра люминесценции различных пленок фуллера при 5 К показан на рис. 5. Спектральная полоса получена в результате вычитания низкочастотного крыла полосы с максимумом на  $13682\text{ см}^{-1}$  для неполимеризованной пленки или  $13602\text{ см}^{-1}$  для плен-

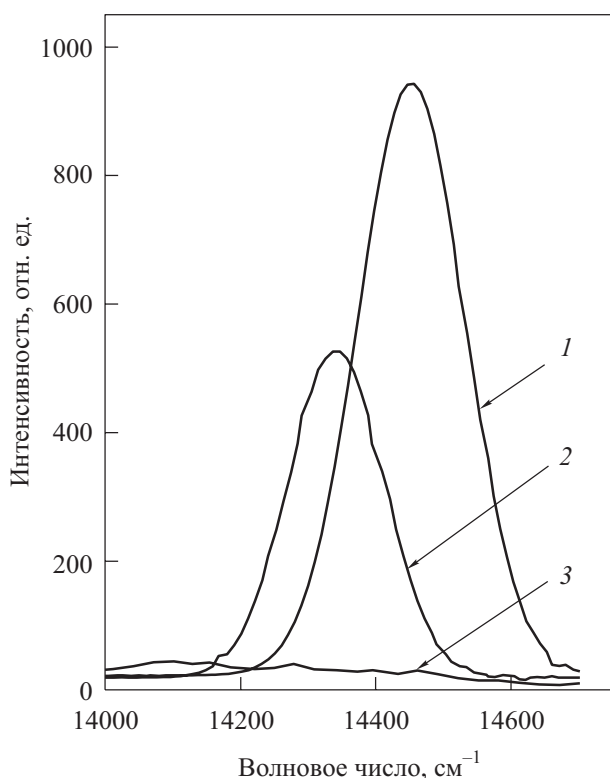


Рис. 5. Высокочастотный участок спектра люминесценции неполимеризованной (1) и полимеризованных (с 45% (2) и 85% (3) степенью полимеризации) пленок фуллера при 5 К. Спектральные полосы получены в результате вычитания низкочастотного крыла полосы с максимумом на  $13682\text{ см}^{-1}$  (неполимеризованная пленка) и  $13602\text{ см}^{-1}$  (пленка с 45% степенью полимеризации).

ки с 45% степенью полимеризации. При полимеризации пленки интенсивность коротковолновой полосы падает и ее максимум сдвигается в длинноволновую область. Так, при 45% полимеризации происходит уменьшение ее интенсивности примерно в два раза по сравнению с неполимеризованным образцом, максимум этой полосы располагается на частоте  $14339\text{ см}^{-1}$ . В образце с 85% степенью полимеризации эта полоса не детектируется. Таким образом, наличие или отсутствие в спектре люминесценции этой линии является качественным показателем степени полимеризации пленки (ее репером).

Согласно литературным данным для кристаллов фуллера, максимум полосы, обусловленной 0–0 электронным переходом, находится на частоте  $14665\text{ см}^{-1}$  (1,815 эВ) при 5 К [4,10], что на  $231\text{ см}^{-1}$  (29 мэВ) выше по энергии, чем самая коротковолновая полоса, наблюдаемая в наших низкотемпературных спектрах люминесценции неполимеризованной пленки фуллера. Этот факт указывает на то, что коротковолновое свечение на частоте  $14434\text{ см}^{-1}$  имеет ловушечное происхождение. При полимеризации энергетический уровень этой ловушки понижается, поскольку в результате полимеризации происходит снижение симметрии кристалла, и электронные уровни располагаются ниже по энергии [3,44,45]. Кроме того, при полимеризации пленки длинноволновый участок спектра излучения возрастает по интенсивности, что указывает либо на увеличение количества глубоких ловушек, либо на рост квантового выхода триплетного свечения.

При фотополимеризации кристаллического фуллера возрастает дефектность кристалла, поскольку при полимеризации происходит ковалентное связывание молекул фуллера в небольшие блоки, состоящие в основном из димеров, тримеров и коротких цепочек [46]. Расстояние между молекулами в полимеризованном блоке меньше, чем в неполимеризованном состоянии, это приводит к понижению их энергетических уровней. Таким образом, полимеризация приводит к разбросу энергетических уровней фуллера в пленке/кристалле [3,44,45]. При низких температурах такое расположение уровней друг относительно друга сопровождается локализацией электронных возбуждений на низколежащих уровнях.

### Заключение

Изучено влияние фотополимеризации пленок фуллера на их люминесцентные свойства. В спектре люминесценции фуллереновых пленок при 5 К проявляется высокоэнергетическая полоса  $14434\text{ см}^{-1}$  (1,786 эВ), которая исчезает при полимеризации. Таким образом, наличие или отсутствие в спектре люминесценции этой линии является качественным

показателем полимеризации пленки. Кроме того, низкотемпературные исследования при 5 К полимеризованных фуллереновых пленок позволили спектрально разрешить линии в спектре комбинационного рассеяния, расположенные на частотах  $1461 \text{ см}^{-1}$  (колебания цепочек) и  $1466 \text{ см}^{-1}$  (колебания димеров). Установлено, что для образца с частичной полимеризацией вклад димеров наибольший, в то время как для пленки с 85% степенью полимеризации вклад димеров уменьшается и преобладает вклад цепочечных образований.

При полимеризации происходит сдвиг полос низкотемпературной люминесценции в низкоэнергетичную область, уширение полос и перераспределение их интенсивностей, в результате которого растет интенсивность свечения более низкочастотных полос. Таким образом, понижение симметрии при полимеризации приводит к понижению по энергии не только собственных электронных уровней кристалла, но и его локальных (дефектных) состояний, из которых и происходит излучение фуллерена. Исчезновение коротковолнового свечения с максимумом на частоте  $14434 \text{ см}^{-1}$  в полимеризованной пленке, возможно, связано с переходом мелких ловушек в категорию более глубоких за счет полимеризации. Иными словами, при полимеризации фуллерена возрастает дефектность кристалла, и по величине сдвига наиболее интенсивных полос излучения в длинноволновую область можно судить о степени полимеризации.

В.А. Карачевцев, А.Ю. Гламазда и А.М. Плохотниченко благодарят Министерство образования и науки Украины, при частичной финансовой поддержке которого выполнялись эти исследования (проект М228/2004). В.А. Пашинская выражает благодарность НАТО за финансовую поддержку (реинтеграционный грант (NUKR.RIG.981328)).

1. W. Guss, J. Feldmann, E.O. Gubel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Haussler, and H.-U. ter Meer, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2644 (1994).
2. U.D. Venkateswaran, M.G. Schall, Y. Wang, P. Zhou, and P. Eklund, *Solid State Commun.* **96**, 951 (1995).
3. Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B51**, 4547 (1995).
4. D.J. van den Heuvel, I.Y. Chan, E.J.J. Groenen, M. Matsushita, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 284 (1995).
5. D.J. van den Heuvel, G.J.B. van den Berg, E.J.J. Groenen, I. Holleman, and G. Meijer, *J. Phys. Chem.* **100**, 9223 (1996).
6. P.M. Pippenger, R.D. Averitt, V.O. Papanian, P. Nordlander, and N.J. Halas, *J. Phys. Chem.* **100**, 2854 (1996).
7. I. Akimoto, M. Ashida, and K. Kan'no, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 561 (1998).
8. M. Muccini, R. Danieli, R. Zamboni, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, and H.-U. ter Meer, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 107 (1995).
9. H. Schlaich, M. Muccini, J. Feldmann, H. Bassler, E.O. Gobel, R. Zamboni, C. Taliani, J. Erxmeyer, and A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 135 (1995).
10. I. Akimoto and K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 630 (2002).
11. S. Mochizuki, M. Sasaki, and R. Ruppin, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 2347 (1998).
12. K. Kaneto, K. Rikitake, T. Akiyama, and H. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 910 (1997).
13. T. Ohno, K. Matsuishi, and S. Onari, *Solid State Commun.* **101**, 785 (1997).
14. В.В. Кведер, В.Д. Негрии, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев, *ЖЭТФ* **113**, 734 (1998).
15. U.D. Venkateswaran, D. Sanzi, A.M. Rao, P.C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, and M. Nunez-Regueiro, *Phys. Rev.* **B57**, R3193 (1998).
16. A. Avdeenko, N. Churakova, V. Eremenko, N. Gorbenko, A. Pugachev, N. Silaeva, Yu. Tiunov, and P. Zinoviev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **324**, 89 (1998).
17. V. Capozzi, G. Celentano, G. Perna, G.F. Lorusso, and A. Minafra, *J. Lumin.* **86**, 129 (2000).
18. L. Marques, M. Mezouar, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro, N.R. Serebryanaya, and V.A. Ivdenko, *Science* **283**, 1720 (1999).
19. L.A. Chernozatonskii, N.R. Serebryanaya, and B.N. Mavrin, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 199 (2000).
20. T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne, P. Esquinazl, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, and A.V. Rakhmanina, *Nature* **413**, 716 (2001).
21. V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, A.Yu. Glamazda, O.M. Vovk, and A.M. Rao, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3062 (2007).
22. A.M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, and M.A. Duncan, *Science* **259**, 955 (1993).
23. Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberfg, K.B. Lyons, H.L. Carter, Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Kraewskii, G.A. Thomas, and T. Yagi, *Science* **264**, 1570 (1994).
24. I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, N.P. Kobelev, A.P. Moravsky, Y.M. Soifer, and E.G. Ponyatovsky, *JETP Lett.* **59**, 258 (1994).
25. I.O. Bashkin, V.I. Rashchupkin, A.F. Gurov, A.P. Moravsky, O.G. Rybchenko, N.P. Kobelev, Ya.M. Soifer, and E.G. Ponyatovsky, *J. Phys.:Condens. Matter* **6**, 7491 (1994).
26. M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995).
27. G. Oszlanyi and L. Forro, *Solid State Commun.* **95**, 265 (1995).
28. A.M. Rao, P.C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, and M. Nunez-Regueiro, *Phys. Rev.* **B55**, 4766 (1997).
29. R. Moret, P. Launois, T. Wagberg, and B. Sundqvist, *Eur. Phys. J.* **B15**, 253 (2000).
30. Y. Wang, J.M. Holden, X.X. Bi, and P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 413 (1994).

31. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Cerolin, H. Szwarc, H. Allouchi, and V. Agafonov, *Phys. Rev.* **B61**, 11936 (2000).
32. B. Burger, J. Winter, and H. Kuzmany, *Z. Phys.* **B101**, 227 (1996).
33. J. Onoe, A. Nakao, and K. Takeuchi, *Phys. Rev.* **B55**, 10051 (1997).
34. K. Matsuishi, T. Ohno, N. Yashida, N. Nakanishi, S. Onari, and T. Arai, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1747 (1997).
35. T. Wagberg, P.A. Persson, B. Sundqvist, and P. Jacobsson, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **A64**, 223 (1997).
36. A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, J. Ticker, M.A. Duncan, G.M. Bendele, P.W. Stephens, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro, I.O. Bashkin, E.G. Ponyatovsky, and A.P. Moravsky, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **A64**, 231 (1997).
37. T. Wagberg, P. Jacobsson, and B. Sundqvist, *Phys. Rev.* **B60**, 4535 (1999).
38. T.L. Makarova, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, and A.Ya. Vul', *Phys. Solid State* **41**, 497 (1999).
39. V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, O.M. Vovk, E.N. Zubarev, and A.M. Rao, *Carbon* **42**, 2091 (2004).
40. M.V. Dobrotvotska, V.A. Karachevtsev, O.M. Vovk, and A. M. Rao, *Functional Materials* **11**, 836 (2004).
41. S.G. Stepanian, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, and A.M. Rao, *J. Phys. Chem.* **B110**, 15769 (2006).
42. D.J. van den Heuvel, I.Y. Chan, E.J.J. Groenen, J. Schmidt, and G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 111 (1994).
43. B. Burger, J. Winter, and H. Kuzmany, *Z. Phys.* **B101**, 227 (1996).
44. G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, and M.O. Keeffe, *Phys. Rev.* **B50**, 17 471 (1994).
45. Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, and T. Yagi, *Phys. Rev.* **B58**, 16374 (1998).
46. A. Hassanien, J. Gasperi, J. Demsar, I. Muevi, and D. Mihailovic, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 417 (1997).

### Luminescence and Raman scattering of nonpolymerized and photopolymerized fullerene films at 297 and 5 K

V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinska, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, and V.I. Fomin

Luminescence and Raman spectroscopy were used to study nonpolymerized and photopolymerized (with 45% and 85% polymerization degrees) fullerene films (on Si substrate with a thickness of 0.5  $\mu\text{m}$ ) at 5 and 297 K. Polymerization of the films was performed simultaneously with their deposition and UV-light exposure. The wideband luminescence of the nonpolymerized fullerene film observed at room temperature becomes structured at 5 K and a short wavelength band appears at 695 nm. Its intensity drops upon polymerization. The analysis of the low temperature spectra of fullerene shows that polymerization is followed by a red shift of luminescence bands. The low temperature studies permitted us to detect lines in the Raman spectra of film with 85% polymerization degrees with peaks at 1466 and 1461  $\text{cm}^{-1}$ , which correspond to the vibrations of fullerene dimers and the polymerized chain, respectively. In the polymerized phase fullerene dimers predominate in film with 45% polymerization degrees while in film with 85% polymerization degrees the fraction of dimers decreases and chain polymeric formations start prevail.

PACS: **78.30.-j** Infrared and Raman spectra  
**78.55.-m** Photoluminescence, properties and materials;  
**78.66.Tr** Fullerenes and related materials, thin films, optical properties.

Keywords: fullerene films, photopolymerization, low-temperature spectroscopy, luminescence, Raman spectroscopy.