

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

**Дроздов Антон Миколайович**

УДК: 539.216; 539.2; 538.97

**Особливості формування плівок системи C<sub>60</sub>-Ві під час осадження молекулярних та  
низькоенергетичних іонних потоків**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, м. Харків

**Науковий** доктор фізико-математичних наук, професор

**керівник: Пугачов Анатолій Тарасович,**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України, завідувач кафедри фізики металів і напівпровідників.

**Офіційні** Член-кореспондент НАН України,

**опоненти:** доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

**Стржемечний Михайло Олексійович,**

Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна

НАН України, керівник відділу структурних досліджень твердого тіла при низьких температурах

кандидат фізико-математичних наук,

**Кришталь Олександр Петрович,**

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна МОН України, старший науковий співробітник кафедри фізичних технологій

Захист відбудеться «21» грудня 2009 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 у Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ «ХП», ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13. **Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий «18» листопада 2009 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01

Пойда А.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Особливе місце в матеріалознавстві фуллеренів займає напрямок, пов'язаний з синтезом та дослідженням властивостей металофуллеренів, особливо інтеркалятів, у структурі яких атоми металу під час заповнення порожнин кристалічної ґратки фуллериту формують впорядковані структури, невластиві даній речовині в чистому вигляді. Металофуллерени з таким розташуванням атомів домішки – це новий клас штучних об'єктів, які можуть проявляти унікальні фізичні властивості. Більшість відомих фуллеридів було виготовлено із застосуванням методів сумісного осадження термічно випарених потоків компонентів. Проте на сьогоднішній день у світовій літературі відсутні достовірні відомості щодо створення таким способом металофуллеренових клатратів на основі перехідних металів (Bi, Sb, In), які не утворюють хімічних сполук з фуллереном. Щодо можливості легування фуллериту атомами перехідних металів найбільш перспективними є іонно-плазмові методи, які відзначаються більш широкими можливостями модифікування структури та властивостей фуллериту. Їх застосування дає можливість здійснити імплантацію іонів у фуллерит із досягненням концентрації легуючих компонентів, що перевищує рівноважну межу їх розчинності, призводить до формування ендоедральних комплексів  $Me@C_{60}$ , викликати полімеризацію або фрагментацію молекул  $C_{60}$  і активувати низку інших складних процесів, протікання яких неможливе при термічних енергіях осаджуваних часток. Але на сьогоднішній день експериментальні дані щодо взаємодії прискорених іонів з фуллеритом носять достатньо розрізнений характер, що не дає можливості виробити критерії вибору параметрів іонного опромінення фуллериту для його цілеспрямованої модифікації. Експериментальне дослідження та кількісний опис процесів, які виникають у фуллериті під впливом термодинамічних та кінетичних чинників, вимагають також уточнення даних щодо параметрів сублімації чистого фуллерену, оскільки значення тиску насиченої пари, що наводяться в літературі, достатньо суперечливі і часто є лише результатом усереднення різних експериментальних даних. Різноманіття структур, які можуть утворюватися під впливом іонного бомбардування фуллериту, потребує їх однозначної ідентифікації з використанням рентгенівських методів дослідження. Зокрема, для металофуллеренових клатратів першочерговою задачею є визначення концентрації металевої домішки в них та встановлення типу порожнин кристалу фуллериту, які переважно заповнюються атомами допуючого елемента, оскільки саме структурою металевої підсистеми повинні визначатися властивості таких об'єктів. Проте, аналіз літератури пока-

зує, що специфіка формування дифракційних картин від легованих фуллеритів в даний час ще недостатньо вивчена і потребує детальнішого аналізу.

Таким чином, низка процесів, що протікають у фуллериті під час іонного бомбардування, механізми їх виникнення, особливості аналізу структури металофуллеренів, та специфіка їх утворення під час осадження потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу, є вельми актуальним предметом досліджень.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в ході виконання держбюджетних НДР:

1. «Фуллеренові композиції, що формуються з потоків часток компонентів підвищеної енергії» (наказ Міністерства України № 633 від 05.11.02 р. № держреєстрації 0103U001536, 2003–2005 рр.);

2. «Синтез, структура і властивості плівок  $C_{60}$  і композицій на їх основі» (наказ Міністерства України № 654 від 16.11.05 р. № держреєстрації 0106U001510, 2006 – 2008 рр.);

3. «Дослідження структури і властивостей наноконкомпозитів на основі нових форм вуглецю, що сформовані іонно-плазмовими методами» (наказ Міністерства України № 1043 від 17.11.08 р. № держреєстрації 0109U002416, 2009 – 2011 рр.).

У виконанні вищевказаних НДР автор дисертації брав участь як виконавець, працюючи стажистом – дослідником і молодшим науковим співробітником.

**Мета і основні завдання дослідження.** Метою даної роботи є встановлення фізичних закономірностей формування одно- і двокомпонентних плівок системи  $C_{60}$  – Ві, визначення їх структурного стану і фізичної суті процесів, що протікають в них, за наявності в осаджуваних потоках іонів металу підвищеної енергії.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Дослідити процеси сублімації плівок фуллериту безпосередньо після їх конденсації та після впливу чинників навколишнього середовища.

2. Виявити фізичну суть процесів, які протікають у фуллериті, що опромінюється потоком прискорених іонів вісмуту, і визначити параметри іонного бомбардування, за яких не відбувається руйнування молекул  $C_{60}$ .

3. Дослідити процеси конденсації одно- і двокомпонентних потоків сублімованих молекул фуллерену і прискорених іонів вісмуту в умовах зміни температури підкладок і енергії іонів вісмуту.

4. Встановити закономірності формування дифракційних картин кристалами металофуллеренів та дослідити структуру плівок системи  $C_{60}$  – Ві, сформованих під час осадження в вакуумі потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу.

**Об'єкт дослідження.** Процеси, що протікають під час формування плівок системи  $C_{60}$  – Ві, які конденсуються з потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу.

**Предмет дослідження.** Параметри сублімації плівок фуллериту; процеси, що протікають у фуллериті під час його опромінення низькоенергетичними іонами вісмуту; склад, структура та особливості конденсації плівок системи  $C_{60}$  – Ві, одержаних осадженням у вакуумі одно- і двокомпонентних потоків сублімованих молекул фуллерену і прискорених іонів вісмуту; особливості дифракції рентгенівських променів кристалами металофуллеренових клатратів з атомами металу в октаедричних, тетрадричних і внутрішньомолекулярних порожнинах кристалу фуллериту.

**Методи дослідження:** рентгенівський флуоресцентний аналіз, рентгенівська дифрактометрія, растрова електронна мікроскопія, просвічуюча електронна мікроскопія, наноіндентування.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Набули подальшого розвитку дослідження параметрів сублімації фуллериту. Шляхом вимірювання швидкості випаровування плівок  $C_{60}$  безпосередньо після їх конденсації було одержано температурну залежність тиску насиченої пари фуллериту в інтервалі температур 250 °С–290 °С. Встановлено, що швидкість сублімації фуллерена, який не піддавався впливу чинників навколишнього середовища (атмосферний кисень, ультрафіолетове опромінення), істотно вища за значення, що наведені в літературних джерелах.

2. Виходячи з модельних уявлень про багаточастинковий характер взаємодії атомів мішені з бомбардуючими іонами, в основі яких лежить обмеження на величину швидкості первинної частинки, запропоновано критерій реалізації парного режиму зіткнень налітаючих іонів з молекулою фуллерену, який дає можливість обґрунтовано обирати сорт і інтервали енергій бомбардуючих частинок для збудження в фуллериті тих чи інших домінуючих процесів. Вперше виявлено, що опромінення фуллеритової мішені іонами вісмуту в режимі парних зіткнень іонів з молекулами  $C_{60}$  викликає значну ерозію фуллериту внаслідок суперпозиції термічноактивованих процесів випаровування і радіаційно-прискореної сублімації молекул  $C_{60}$ .

3. Вперше встановлено закономірності формування дифракційних картин кристалами металофуллеренових клатратів. Показано, що наявність домішки в порожнинах кристалічної ґратки фуллерита приводить до істотного перерозподілу інтенсивностей рентгенівських ліній, величина співвідношення яких визначається значенням параметра ґратки, типом сформованої структури фуллериду і коефіцієнтом заповнення порожнин кристала атомами металу.

**Практична цінність одержаних результатів.** Результати дослідження процесів, що протікають у фуллериті під час його опромінення потоком низькоенергетичних іонів вісмуту, а також виявлені особливості конденсації одно- і двокомпонентних потоків сублімованих молекул фуллерену та прискорених іонів металу можуть бути використані при розробці науково-технічних рекомендацій для здійснення цілеспрямованої модифікації фуллериту і синтезу нових матеріалів на його основі іонноплазмовими методами. Встановлені закономірності формування дифракційних картин кристалами легованих фуллеритів можуть лягти в основу методики якісного та кількісного рентгеноструктурного аналізу металофуллеренових клатратів.

**Особистий внесок здобувача.** Автор брав безпосередню участь в постановці задачі, плануванні і проведенні експериментів. У ході виконання роботи ним особисто був проведений аналіз літератури, відпрацьована методика синтезу одно- і двокомпонентних плівок системи  $C_{60}$ -Ві, проведено теоретичні розрахунки. Разом із співавторами наукових статей за темою дисертації автор брав участь в обробці і інтерпретації експериментальних даних, а також в обговоренні одержаних результатів і написанні наукових статей.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати і висновки дисертації доповідалися і обговорювалися на таких конференціях:

1. Конференція молодих вчених [«Фізика низьких температур»], (Україна, Харків, 25–27 травня 2004 р.) / Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України. – Х. : ФТІНТ, 2004.

2. V Международная конференция [«Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»], (Россия, Воронеж, 3–5 октября 2004).

3. 7 Міжнародна конференція [«Фізичні явища в твердих тілах»], (Харків, 14–15 грудня 2005 р.)

4. IV Международный симпозиум [«Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах»], (Беларусь, Минск, 20–23 июня 2006).

5. 6 Всероссийская школа – конференция [«Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»], (Россия, Воронеж, 14–20 октября 2007).

6. 2 Міжнародна конференція [«Нанорозмірні системи: будова – властивості – технології»], (Україна, Київ, 21–23 листопада 2007).

7. 8th Biennial International Workshop [“Fullerenes and Atomic Clusters”], (Russia, St. Petersburg, July 2–6, 2007).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 6 статтях у фахових виданнях і 6 тезах доповідей конференцій.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертація викладена на 136 сторінках. Вона складається з вступу, п’яти розділів, висновків і переліку використаних джерел. Робота містить 43 рисунки і 5 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована мета і основні завдання дослідження, наукова новизна одержаних результатів, а також їх наукова і практична цінність.

**Перший розділ дисертації «Літературний огляд»** присвячений аналізу наукових праць, у яких наведені дані про стан проблеми в області матеріалознавства фуллеренів. Основна увага приділена опису конденсованого стану фуллерену і методам його модифікації. Розглянуто способи і механізми полімеризації фуллериту, методи синтезу металофуллеренів і ідентифікації їх структури. Показана перспективність наряду, пов’язаного з іонноплазмовими методами синтезу металофуллеренів, а також обґрунтована необхідність проведення дослідження процесів взаємодії прискорених часток з поверхнею фуллерита, особливо в області низьких енергій бомбардуючих частинок, опромінення якими не викликало б радіаційних пошкоджень вуглецевого каркаса молекул  $C_{60}$ .

У **другому розділі «Одержання об’єктів і методи досліджень»** описана методика синтезу одно- і двокомпонентних плівок системи  $C_{60} - Vi$ , наведені схеми проведення експериментів, а також перелічені методи дослідження складу, структури і механічних властивостей плівкових конденсатів на основі фуллерену.

Полікристалічні плівки фуллерита були виготовлені шляхом випаровування у вакуумі фуллеренового порошку з ефузійного осередку Кнудсена з подальшою конденсацією на кремнієві підкладки, що покриті аморфним шаром природного окису. Одно- і двокомпонентні плівки системи  $C_{60}$  – Ві були виготовлені шляхом конденсації у вакуумі потоків сублімованих молекул  $C_{60}$  і прискорених іонів вісмуту. Вміст вісмуту в металофуллеренових конденсатах і його розподіл в плівках визначався з використанням рентгенівського флуоресцентного аналізу і растрової електронної мікроскопії, структура плівок досліджувалась методами рентгенівської дифрактометрії і просвічуючої електронної мікроскопії, твердість і модуль пружності визначались методом наноіндентування.

**У третьому розділі «Визначення тиску насиченої пари фуллериту»** представлені результати досліджень параметрів сублімації чистих плівок  $C_{60}$ , що випаровувалися у вакуумі безпосередньо після їх конденсації, в ході яких в інтервалі температур 250 °С-290 °С були експериментально виміряні швидкості випаровування і визначені значення коефіцієнтів у рівнянні  $Lg(P) = -\frac{B}{T} + A$ , що зв'язує температуру і тиск насиченої пари ( $B = 8856 \pm 785$ ,  $A = 13,17 \pm 1,15$ ). Порівняння з літературними даними показує, що значення коефіцієнта  $B$  практично збігається з даними інших авторів ( $B = 8738 \pm 472$ ), а величина  $A$  перевищує вказану в літературі величину ( $A = 10,85 \pm 0,76$ ) [1]. За результатами вимірювань одержана уточнена температурна залежність тиску насиченої пари фуллерена (рис.1).

З наведених залежностей видно, що тиск насиченої пари фуллерена, що випаровувався в чистих умовах, істотно вище за значення, які наведені в літературних джерелах. Причиною такої розбіжності можуть бути процеси модифікації поверхні фуллериту внаслідок дії на нього чинників навколишнього середовища (атмосферний кисень, ультрафіолетове випромінювання). Для перевірки цього припущення було проведено опромінення зразків ультрафіолетом на повітрі, що ініціює процеси полімеризації фуллериту. У результаті було виявлено зниження швидкості випаровування випробовуваних зразків. З результатів наноіндентування фуллеритових зразків, які тривалий час зберігалися без забезпечення спеціальних заходів щодо захисту від чинників навколишнього середовища, встановлено, що їх твердість і модуль пружності відповідають значенням для полімеризованого фуллериту. Таким чином, на підставі одержаних експериментальних даних в роботі зроблений висновок про те, що найбільш вірогідною



причиною, яка приводить до зниження швидкості випару, є виникнення шару термостабільної полімерної фази фуллерена  $C_{60}(O_2)_x$ , що формується в приповерхневих областях кристалітів під час його опромінення ультрафіолетом.

**У четвертому розділі «Особливості формування металофуллеренових конденсатів під час осадження потоків часток з підвищеною енергією металевої компоненти»** наведені результати дослідження процесів конденсації одно- і двокомпонентних потоків сублімованих молекул  $C_{60}$  і прискорених іонів вісмуту. При цьому, насамперед, у даному розділі увагу приділено виявленню процесів, що протікають у фуллериті в умовах іонного опромінення, а також визначенню умов, за яких іонне бомбардування не викликало б руйнування вуглецевого каркаса молекул фуллерену.

При вивченні процесів взаємодії прискорених часток з поверхнею фуллерита слід враховувати, що при низьких енергіях іонів можуть мати місце сильні багаточастинкові ефекти. Тобто, можна чекати, що в разі низькоенергетичного опромінення фуллерита, імпульс налітаючого іона буде переданий всій групі атомів вуглецю в межах молекули  $C_{60}$ . У цьому випадку, зіткнення іона і молекули можна розглядати в рамках парної взаємодії. В результаті збільшення кінетичної енергії руху молекул і їх внутрішньої енергії під час взаємодії з прискореною часткою можливий вихід молекул  $C_{60}$  з фуллериту, як за рахунок фізичного молекулярного розпилення фуллерита, так і за рахунок радіаційно-прискореної сублімації молекул. Згідно з принципами, викладеними в [2], в якості критерію багаточастинкової взаємодії можна вибрати максимальне значення енергії налітаючої частки  $E_{cr}$ , за яким її швидкість не перевищуватиме швидкість звуку в матеріалі мішені. Для фуллерену розрахунок критичної енергії  $E_{cr}$  проводили виходячи з припущення про те, що швидкість розповсюдження акустичних коливань в каркасі молекули дорівнює швидкості звуку в алмазі. Порівняння одержаних значень з такими характерними величинами як порогові енергії іонів, за яких відбувається зсув атомів вуглецю  $E(E_{ac})$ , їх розпилення  $E(Thc)$ , а також розпилення нефрагментованих молекул  $C_{60}$   $E(Thc_{60})$  з урахуванням коефіцієнта передачі імпульсу атомам вуглецю і молекулам  $C_{60}$  дасть можливість обґрунтовано вибирати інтервали енергій бомбардуючих іонів для збудження в мішені тих або інших домінуючих процесів. Проведені оцінки показують, що при опроміненні фуллериту іонами вісмуту критична енергія дорівнює  $E_{cr} = 365$  eV, що перевищує значення порогових енергій зсуву і розпилення атомів вуглецю, а значення порогової енергії молекулярного розпилення фуллерену набуває найменше зна-

чення зі всіх величин і складає  $E(Th_{C60}) = 8,8$  еВ, тобто виконується нерівність  $E(Th_{C60}) < E(E_{ac}) < E(Th_C) < E_{cr}$ .

Оскільки процеси зміщення і розпилення атомів вуглецю передбачають наявність парного характеру взаємодії між налітаючим іоном і атомом вуглецю, то при енергії іонів вісмуту  $E(Th_{C60}) < E(E_{ac}) < E(Th_C) < E_{Bi} < E_{cr}$  протікання цих процесів є маловірогідним. У той же час, в указаному інтервалі енергій іонів вісмуту достатньо високою є вірогідність фізичного молекулярного розпилення фуллерита.

Під час бомбардування фуллерита іонами вісмуту в інтервалі енергій ( $8,8$  еВ  $< E_{Bi} < 365$  еВ) було виявлено істотне зменшення товщини опромінюваних мішеней. Аналіз електронно-мікроскопічного зображення плівок, виготовлених шляхом конденсації потоку речовини, котрий емітується еродуючою мішенню, показав, що досліджувані об'єкти є двофазними конденсатами, які складаються з вісмуту і ГЦК-фуллериту. Формування ГЦК ґратки фуллериту в конденсатах і висока швидкість ерозії мішені свідчать про вихід вуглецю з опромінюваного зразка у вигляді нефрагментованих молекул  $C_{60}$ .

Виходячи з температурної залежності швидкості ерозії мішені, одержаної при фіксованій середній енергії  $E_{Bi} = 100$  еВ, була побудована залежність Арреніуса  $\ln W = f(1/T)$  (рис.2), характер якої вказує на наявність термічно активованих процесів виходу молекул  $C_{60}$ . Зміна кута нахилу залежності свідчить про зміну домінуючого механізму ерозії мішені під час зміни її температури. Так, середнє значення енергії активації в інтервалі температур понад  $250$  °С ( $E_a = 1,9 \pm 0,5$  еВ) близьке до енергії активації сублімації фуллерита ( $E_a = 1,8 \pm 0,4$  еВ), що свідчить про переважання процесу термічного випаровування фуллерита. В інтервалі температур ( $200$ – $250$ ) °С значення енергії активації ( $E_a = 0,3 \pm 0,1$  еВ) істотно нижче, ніж при термічному випаровуванні, що вказує на вихід молекул фуллерену з мішені переважно за рахунок радіаційно-прискореної сублімації. При цьому слід відзначити, що фізичне молекулярне розпилення не є процесом, що термічно активується, тому його внесок в ерозію мішені є адитивним у всьому досліджуваному температурному інтервалі. Очевидно, що при пониженні температури відносний внесок фізичного молекулярного розпилення в інтегральний вихід молекул  $C_{60}$  повинен зростати. Таким чином, на основі теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень в роботі встановлено умови та параметри іонного опромінення фуллериту, за яких не відбувається руйнації каркасу молекул  $C_{60}$ .

Дослідження процесу конденсації одно- та двокомпонентних плівок системи  $C_{60} - Vi$  під час осадження потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу виявило низку істотних відмінностей від процесу осадження плівок із термічно випаруваних потоків. Експериментально встановлено, що при температурах підкладок  $T_n = 200$  °C конденсації термічно випареного потоку вісмуту не відбувається. Підвищення енергії часток, що осаджуються при фіксованій температурі підкладок  $T_n = 270$  °C, приводить до появи стрибка коефіцієнта конденсації іонів до  $k = 0,6$  при збільшенні енергії іонів від 20 еВ до 35 еВ (рис.3), що вказує на протікання на поверхні підкладки деякого процесу з пороговою енергією  $T_k = 25$  еВ, нижче за яку конденсації не відбувається. При збільшенні енергії іонів від 80 еВ до 120 еВ спостерігається зниження коефіцієнта конденсації, обумовлене процесами відбиття і саморозпилення атомів вісмуту з підкладки при підвищених енергіях іонів, що осаджувались.

Порівняння температурних залежностей коефіцієнтів конденсації для плівок вісмуту, одержаних осадженням з іонних і термічно випарених потоків, показує, що для іонів вісмуту з середньою енергією 30 еВ критична температура конденсації приблизно на 100 градусів вища, ніж при осадженні з парової фази, і досягає 300 °C (рис.4).

Підвищення критичної температури конденсації може бути обумовлене зміною домінуючого механізму зародкоутворення за рахунок проникнення іонів вісмуту в приповерхневий шар підкладки і створення активних центрів зародження під час руйнування аморфного окису на поверхні кремнію.

Під час сумісного осадження молекул фуллерену і іонів вісмуту був виявлений ефект стимульованої конденсації фуллерена за рахунок бомбардування поверхні росту прискореними іонами вісмуту. Ефект полягає в тому, що сумісна конденсація фуллерена і металу відбувається при температурі підкладки вище критичної за умов, коли енергія іонів вища деякого порогового рівня.

**У п'ятому розділі «Дослідження структури плівок фуллериту, легованих атомами вісмуту»** наведені результати дослідження структури плівок системи  $C_{60} - Vi$ , виготовлених осадженням потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу.

Для вивчення структури металофуллеренових конденсатів задалегідь був проведений аналіз особливостей формування дифракційних картин модельними системами металофуллеренових клатратів  $C_{60} - Vi$  і  $C_{60} - Ag$ , утворених в результаті заповнення

атомами легуючого компоненту октаедричних, тетраедричних і внутрішньомолекулярних порожнин ГЦК кристала фуллерита. При формуванні металофуллеренових клатратів іонноплазовими методами можливе упродовження іонів, як в ґратку фуллерита, так і у внутрішню порожнину молекул  $C_{60}$ . При цьому, враховуючи розмір атомів вісмуту, можливе формування фуллеридів переважно двох видів: ГЦК–фуллерид з атомами вісмуту в октаедричних міжвузлях і ГЦК–фуллерид, у вузлах ґратки якого знаходяться ендоедральні молекули  $Bi@C_{60}$ . Срібло вибрано як елемент з розміром атомів, який дає можливість провести розрахунок для потенційно можливої структури ГЦК–фуллерид з атомами срібла в тетраедричних міжвузлях.

У разі стовідсоткового заповнення порожнин того або іншого типу в кристалі фуллериту розташування молекул і атомів металу відповідає координатам атомів в стандартних структурних типах кубічної системи. Так, ГЦК ґратка, складена з ендоедральних молекул  $Me@C_{60}$ , і ГЦК ґратка чистого фуллериту відповідають структурному типу міді (A1). ГЦК–фуллерид з атомами металу в октаедричних міжвузліллях відповідає структурному типу  $NaCl$  (B1). ГЦК–фуллерид з атомами металу в тетраедричних міжвузліллях відповідає структурному типу  $CaF_2$  (C1). При цьому важливо відзначити, що зменшення концентрації легуючого компоненту, яке приводить до неповного заповнення міжвузельних або внутрішньомолекулярних порожнин, можна розглядати як розчинення вакансій в металевій або молекулярній підґратці за способом заміщення. Виходячи з уявлень, описаних в [3], розсіяння рентгенівських променів таким розчином еквівалентно розсіянню ідеальним кристалом, який складається з деяких умовних атомів або молекул одного сорту з усередненою функцією розсіяння. У лінійному наближенні величина цієї функції розсіяння пропорційна концентрації або коефіцієнту заповнення компонентами вузлів відповідних підґраток, величина якого змінюється в інтервалі ( $0 < c < 1$ ).

У разі орієнтаційної неупорядкованості функція молекулярного розсіяння молекул  $C_{60}$  описується виразом:

$$fc_{60} = 60fc \frac{\sin\left(\frac{\pi D}{d_{hkl}}\right)}{\frac{\pi D}{d_{hkl}}}, \quad (1)$$

де  $f_c$  – атомний множник розсіяння вуглецю;  $\frac{\sin\left(\frac{\pi D}{d_{hkl}}\right)}{\pi D}$  – сферична функція Бесселя;

$D$  – діаметр молекули  $C_{60}$  ( $D = 7,1 \text{ \AA}$ );  $d_{hkl}$  – міжплощинна відстань.

Абсолютна інтенсивність дифрагованого випромінювання для кристалічного порошку за однакових умов зйомки за схемою Дебая розраховується із співвідношення:

$$I_{hkl} = PLG \cdot H \cdot F^2, \quad (2)$$

де

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (3)$$

$\theta$  – кут сканування.

Значення структурних множників  $F^2$  і множників повторюваності  $H$  для модельних структур на основі фуллерита, що входять у співвідношення (2), аналогічні значенням для відповідних їм стандартних структурних типів кубічної системи і наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Вирази для структурних множників та значення множників повторюваності для ГЦК кристалів металофуллеренових клатратів

$hkl$		111	200	220	311
A1	$F^2$	$16 f_{C60}^2$	$16 f_{C60}^2$	$16 f_{C60}^2$	$16 f_{C60}^2$
	$(F^*)^2$	$16 (f_{C60} + cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} + cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} + cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} + cf_{Me})^2$
B1	$F^2$	$16 (f_{C60} - cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} + cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} + cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} - cf_{Me})^2$
C1	$F^2$	$16 f_{C60}^2$	$16 (f_{C60} - 2cf_{Me})^2$	$16 (f_{C60} + 2cf_{Me})^2$	$16 f_{C60}^2$
$H$		8	6	12	24

Проте, при визначенні величини  $F^2$  слід враховувати, що під час збільшення параметра  $\sin\theta / \lambda$  функція молекулярного розсіяння фуллерена  $f_{C60}$  проходить через нульове значення і змінює знак на відміну від множників розсіяння атомів, що залишаються додатними (рис. 5).

З метою визначення міри впливу упродовженої у фуллерит домішки на вид дифракційної картини були теоретично розраховані і побудовані залежності інтенсивностей рентгенівських ліній від параметра ґратки для чистого ГЦК-фуллериту (рис. 6), а також їх концентраційні залежності для вказаних модельних систем (рис. 7–9). При цьому приймалося, що параметр ґратки легованих фуллеритів має постійне значення і дорівнює  $a = 14,2 \text{ \AA}$ .

Аналіз залежностей наведених на рисунках 6–9, показав, що дифракція рентгенівських променів від атомів домішки набагато більше впливає на зміну співвідношення інтенсивностей рентгенівських ліній, ніж зміна параметру ґратки фуллериду. При цьому, характер перерозподілу інтенсивностей дифракційних максимумів залежить від типу порожнин, в які упродовжені атоми металу, і може служити якісною ознакою переважно сформованої структури фуллериду. А кількісною мірою вмісту домішки, що упродовжена у ґратку, може служити величина співвідношення інтенсивностей ліній різних  $hkl$ . На основі встановлених закономірностей проведений аналіз структури плівок системи  $C_{60} - Bi$ , одержаних під час сумісної та послідовної конденсації компонентів.

Методами растрової електронної мікроскопії і рентгенівської дифрактометрії встановлено, що під час сумісної конденсації сублімованих молекул фуллерену і прискорених іонів вісмуту формуються нетекстуровані металофуллеренові конденсати, ступінь структурної досконалості яких визначається співвідношенням компонентів в плівці. При малому вмісті вісмуту плівки системи  $C_{60} - Bi$  є ГЦК кристалами фуллериту з мікрровключеннями рентгеноаморфної фази вісмуту. При збільшенні вмісту вісмуту до  $N_{Bi} / N_{C60} = 1$  на границях зерен  $C_{60}$  відбувається формування окремих мікрровключень вісмуту, що супроводжується погіршенням структурної досконалості ГЦК фази фуллериту. При  $N_{Bi} / N_{C60} = 3$  відбувається аморфізація фуллериту і виділення кристалічної фази вісмуту.

За даними рентгенівського флуоресцентного аналізу плівки фуллериту, що були опромінені іонами вісмуту, є металофуллереновими конденсатами з інтегральним співвідношенням атомів вісмуту і молекул фуллерену  $N_{Bi} / N_{C60} \approx 1$ . При цьому експериментальні дифрактограмми від цих зразків мають рентгенівські лінії на кутах, що відповідають міжплощинним відстаням кристалів чистого вісмуту і ГЦК фуллериту, що вказує на формування двофазної структури плівок. Проте співвідношення інтенсивностей рентгенівських максимумів від ГЦК фази даного композиту не відповідає характерним значенням для чистого фуллериту. Той факт, що найбільш інтенсивною лінією на диф-

рактограмі є лінія (311), свідчить про формування структури, в якій частка атомів вісмуту займає октаедричні порожнини ГЦК ґратки фуллериту. Виходячи з величини співвідношення  $I_{(111)} / I_{(311)} = 0,7$  була проведена оцінка коефіцієнта заповнення вісмутом октаедричних порожнин кристалу фуллериту, за результатами якої значення коефіцієнта заповнення склало  $c \approx 0,1$ .

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено поставлену задачу щодо експериментального встановлення фізичних закономірностей формування одно- та двокомпонентних плівок системи  $C_{60} - Vi$ , визначення їх структурного стану та фізичної суті процесів, що протікають в них за наявності в осаджуваних потоках іонів металу підвищеної енергії.

Основними і найбільш важливими науковими результатами є такі:

1. Шляхом осадження у вакуумі термічно випарених молекул  $C_{60}$ , прискорених іонів вісмуту та їх сумісної конденсації синтезовані одно- і двокомпонентні плівки системи  $C_{60} - Vi$ . Рентгенографічними і електронно-оптичними методами вивчена структура сформованих конденсатів.

2. За швидкістю випаровування у вакуумі плівок фуллерита, які не піддавалися впливу атмосферного кисню і ультрафіолетового опромінення, встановлено, що експериментально одержана температурна залежність тиску насиченої пари фуллерена еквідистантно зміщена приблизно на 100 градусів у бік низьких температур відносно даних, що наводяться в довідковій літературі.

3. Запропоновано критерій парної взаємодії прискорених часток з молекулою  $C_{60}$ , виходячи з якого вказаний інтервал енергій іонів вісмуту ( $8,8 \text{ eV} < E_{Vi} < 365 \text{ eV}$ ), в якому може бути здійснене фізичне молекулярне розпилення фуллериту. Експериментально виявлено, що в умовах опромінення фуллеритової мішені іонами вісмуту в інтервалах енергії іонів (50 – 200) eV при температурах (100 °C – 270 °C) відбувається вихід речовини з мішені у вигляді нефрагментованих молекул  $C_{60}$ . При цьому ерозія фуллериту є суперпозицією домінуючих в різних температурних інтервалах процесів термічного випаровування, радіаційно-прискореної сублимації і фізичного молекулярного розпилення.

4. Виявлено підвищення критичних температур конденсації при збільшенні енергії іонів вісмуту, що конденсуються, в інтервалі (20 – 120) eV. При цьому швидкість

осадження немонотонно залежить від енергії іонів. Сумісне осадження потоків сублімованих молекул  $C_{60}$  і іонів вісмуту з енергією вище деякого порогового рівня приводить до появи ефекту іонно-стимульованої конденсації фуллерену при температурі підкладок вище за критичну.

5. Шляхом проведення розрахунків встановлено, що наявність домішки в октаедричних, тетраедричних і внутрішньомолекулярних порожнинах ГЦК кристала фуллериту істотно впливає на вид дифракційної картини із значним перерозподілом інтенсивностей рентгенівських ліній. Показано, що при формуванні легуючим компонентом періодичних структур, які задаються матрицею фуллерита, величина співвідношення інтенсивностей рентгенівських ліній визначається в основному параметром ґратки, типом переважно сформованої структури фуллериду, сортом легуючих частинок і концентрацією заповнених атомами металу порожнин кристала фуллерита.

6. Досліджена структура плівок системи  $C_{60} - Bi$ , сформованих під час сумісної конденсації компонентів. Встановлено, що під час осадження двокомпонентного потоку сублімованих молекул фуллерену і прискорених іонів вісмуту формуються нетекстуровані металофуллеренові конденсати, ступінь структурної досконалості яких визначається співвідношенням компонентів у плівках. Запропонована модель формування металофуллеренових конденсатів, згідно з якою висока швидкість дифузії компонентів під час їх сумісної конденсації приводить до виділення вісмуту переважно на міжзеренних границях ГЦК кристалу фуллериту у вигляді рентгеноаморфних нанокластерів при результуючому співвідношенні компонентів  $N_{Bi} / N_{C60} = 1/10$  або мікрочлукень при  $N_{Bi} / N_{C60} = 1$ . Накопичення металевої фази пригнічує процеси рекристалізації зростаючих зерен фуллериту, що приводить до погіршення досконалості ГЦК структури фуллериту аж до її аморфізації при  $N_{Bi} / N_{C60} = 3$ .

7. Експериментально встановлено, що іонне опромінення сформованих плівок  $C_{60}$  прискореними іонами вісмуту з енергією  $\sim 100$  еВ приводить до насичення фуллериту атомами вісмуту, які при результуючому співвідношенні компонентів  $N_{Bi} / N_{C60} \approx 1$  переважно сегреговані в окрему фазу. При цьому частина атомів вісмуту розташована в октаедричних порожнинах ГЦК кристалу фуллериту, утворюючи металофуллереновий клатрат з інтегральним коефіцієнтом заповнення пор рівним  $c = 0.1$ .



## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пуха В.Е. Влияние нанослоев висмута на ориентированный рост фуллерена  $C_{60}$  на аморфных подложках / В.Е. Пуха, В.В. Варганов, И.Ф. Михайлов, **А.Н. Дроздов** // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46, №8. – С.1526–1528.
2. Пуха В.Е. Зависимость коэффициента конденсации висмута от энергии частиц, осаждаемых из ионного пучка на кремниевые подложки / В.Е. Пуха, И.Ф. Михайлов, **А.Н. Дроздов**, Л.П. Фомина // Физика твердого тела. – 2005.– Т.47, №3.– С.572–574.
3. Pukha V.E. The structure and nanoindentation of  $C_{60}$  films / V.E. Pukha, **A.N. Drozdov**, A.T. Pugachev, S.N. Dub // Functional Materials. – 2007 – V.14, №2. – P.209–211.
4. **Дроздов А.Н.** Особенности испарения пленок  $C_{60}$  / **А.Н. Дроздов**, А.С. Вус, В.Е. Пуха, А.Т. Пугачев // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50, В.1. – С. 188–190.
5. **Дроздов А.Н.** Молекулярное распыление фуллерита низкоэнергетичными ионами висмута / **А.Н. Дроздов**, А.С. Вус, В.Е. Пуха, Е.Н. Зубарев, А.Т. Пугачев // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, В.5. – С.1034–1038.
6. **Дроздов А.Н.** Влияние концентрации примеси на соотношение интенсивностей рентгеновских отражений от кристаллов металлофуллеренов / **А.Н. Дроздов**, А.С. Вус, В.Е. Пуха, А.Т. Пугачев // Физическая инженерия поверхности. – 2009. –Т.7, №1–2. – С.142–147.
7. **Дроздов А.Н.** Влияние подслоя сурфактанта на совершенство текстуры пленок  $C_{60}$ : тези доповідей конференції молодих вчених [«Фізика низьких температур»], (Україна, Харків, 25–27 травня 2004 р.) / Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України. –Х.: ФТІНТ, 2004. – С.36.
8. Пуха В.Е., Михайлов И.Ф., **Дроздов А.Н.** Влияние ионного ассистирования на коэффициент конденсации фуллерена на кремниевых подложках: материалы V Международной конференции [«Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»], (Россия, Воронеж, 3–5 окт. 2004 г., Т. 2) / Министерство образования и науки Российской Федерации, Российская академия наук [и др.]. – Воронеж: ВГТУ, 2004. – С.103–105.
9. **А.Н. Дроздов**, С.Н. Дуб, А.Т. Пугачев, В.Е. Пуха. Наномеханические испытания (111) – ориентированных пленок  $C_{60}$ : матеріали 7-ої Міжнародної конференції [«Фізичні явища в твердих тілах»], (Харків, 14–15 грудня 2005 р.) / М-во освіти і науки України, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна. – Х.: ХНУ, 2005. – С.70.

10. **А.Н. Дроздов**, А.С. Вус, В.Е. Пуха, В.И. Пинегин, В.В. Варганов, А.Т. Пугачев. Изучение процесса конденсации и структуры пленок системы  $C_{60} - Bi$ , полученных совместным осаждением молекулярного потока фуллерена и ускоренных ионов висмута: материалы 6 Всероссийской школы – конференции [«Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»], (Россия, Воронеж, 14–20 окт. 2007 г.) / Министерство образования и науки Российской Федерации, отделение химии и наук о материалах РАН [и др.]- Воронеж: Научная книга, 2007. – С.65–67.

11. **А.Н. Дроздов**, А.С. Вус, В.Е. Пуха. Модификация пленок фуллерита при облучении потоком низкоэнергетичных ионов висмута: Тези доповідей 2 Міжнародної конференції [«Нанорозмірні системи: будова – властивості – технології»], (Київ, 21–23 листопада 2007 р.) / НАН України, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України [та ін.]. – К.: ІМФ НАН України, 2007. – С.335.

12. **A.N. Drozdov**, A.S. Vus, V.Y. Pukha, A.T. Pugachov. The features of  $C_{60}$  films evaporation: Book of Abstracts 8th Biennial International Workshop [“Fullerenes and Atomic Clusters”], (Russia, St. Petersburg, July 2–6, 2007) / Ioffe Physical – Technical Institute, St. Petersburg Nuclear Physics Institute. – С. Петербург: Издательство ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2007. – С.275.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Фуллерены: учебное пособие / [Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др.] // М.: Экзамен, 2005. – 688с.

2. Бериш Р. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Бериш Р.; пер. с англ. В.А. Молчанова // М.: Мир, 1984. – 253с. – вып.1.

3. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / Кривоглаз М.А. // М.: Наука, 1967. –137с.

**Дроздов А.М. Особливості формування плівок системи  $C_{60}$ -Bi під час осадження молекулярних та низькоенергетичних іонних потоків. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. – Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України. – м. Харків. – 2009.

Дисертація присвячена встановленню фізичної суті процесів, що протікають під час формування плівок системи  $C_{60}$  – Bi, які конденсуються з потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу.

Шляхом вимірювання швидкості випаровування плівок фуллерену, які не піддавалися впливу атмосферного кисню і ультрафіолетового опромінення, визначений тиск насиченої пари фуллерену в температурному інтервалі 250 °C – 290 °C.

На основі теоретичних та експериментальних досліджень визначено інтервали енергій бомбардуючих частинок, за яких іонне опромінення не призводить до руйнації молекул  $C_{60}$ . Виявлено процеси, що протікають у фуллериті під час його опромінення низькоенергетичними іонами вісмуту.

Експериментально вивчені особливості конденсації одно- і двокомпонентних потоків сублімованих молекул фуллерену і прискорених іонів вісмуту.

Досліджено специфіку формування дифракційних картин кристалами металофуллеренових клатратів, в яких атоми легуючого компоненту формують періодичні структури, які задаються системою порожнин у матриці ГЦК ґратки фуллериту. З урахуванням встановлених закономірностей проведено аналіз структури плівок системи  $C_{60}$  – Bi, виготовлених під час осадження потоків компонентів з підвищеною енергією іонів металу.

Ключові слова: плівки, фуллерен, фуллерит, клатрат, насичена пара, сублімація, конденсація, іонне опромінення, іонне розпилення, рентгенівська дифракція.

**Drozdov A.M. The features of forming of  $C_{60}$  - Bi system films, during condensation molecular and low-energy ion flows. – Manuscript.**

Dissertation for Ph.D. degree of physics and mathematics sciences by speciality 01.04.07 - solid state physics. – Institute of electrophysics & Radiation technologies NAS of Ukraine. – Kharkov. – 2009.

Dissertation is devoted to establishment of physical essence of processes, which take place during the forming of  $C_{60}$  - Bi system films, condensed from the flows of components with promoted energy of metal ions.

The pressure of the fullerene saturated steams in the temperature range of 250<sup>0</sup> C – 290<sup>0</sup> C was determined by measuring the evaporation rate of fullerene films, which were not influenced by the atmospheric oxygen and ultraviolet irradiation.

On the basis of theoretical and experimental researches the ranges of bombardings particles energies, for which an ionic irradiation did not result in destruction of  $C_{60}$  molecules, were obtained. It was revealed the processes, which occur in fullerite during its irradiation by the low energy Bi ions.

The features of condensation of single- and two-component flows of the sublimated fullerenes molecules and speed-up Bi ions were experimentally studied.

The specific of forming of diffraction patterns by the metal-fullerene clathrates crystals, in which the atoms of an alloying component form the periodic structures, based on the system of cavities in the matrix of fullerite FCC lattice, was studied. Taking into account the conformities, which were established, the analysis of structure of  $C_{60}$  – Bi films, condensed from the flows of components with promoted energy of metal ions, was carried out.

Key words: films, fullerene, fullerite, clathrate, saturated steam, sublimation, condensation, ion irradiation, ion sputtering, X-ray diffraction.

**Дроздов А.Н. Особенности формирования пленок системы  $C_{60}$  – Bi при осаждении молекулярных и низкоэнергетичных ионных потоков. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. – Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины. – г. Харьков. – 2009.

Диссертация посвящена изучению процессов, протекающих при формировании пленок системы  $C_{60}$  – Bi, осаждаемых из потоков компонентов с повышенной энергией ионов металла.

Экспериментально установлены физические закономерности формирования одно – и двухкомпонентных пленок системы  $C_{60}$  – Bi при осаждении в вакууме термически испаренных молекул  $C_{60}$ , ускоренных ионов висмута и их совместной конденсации. Рентгенографическими и электронно-оптическими методами изучена структура сформированных конденсатов.

Путем измерения скорости испарения пленок  $C_{60}$ , не подвергавшихся воздействию атмосферного кислорода и ультрафиолетового облучения, определены значения давления насыщенных паров фуллерена в температурном интервале 250 °С – 290 °С. Установлено, что экспериментально полученная температурная зависимость давления насыщенных паров фуллерена эквидистантно смещена приблизительно на 100 градусов в сторону низких температур относительно данных, приводимых в справочной литера-

туре. Исходя из данных изучения наномеханических характеристик пленок фуллерита после их экспозиции под УФ излучением в присутствии кислорода в работе сделан вывод, что снижение скорости испарения фуллерита после воздействия на них факторов окружающей среды обусловлено формированием на поверхности пленок оксиполимерной фазы, препятствующей выходу молекул  $C_{60}$  на поверхность.

На основе представлений о многочастичном характере взаимодействия налетающих частиц с атомами мишени, в основе которых лежит ограничение на величину скорости бомбардирующих ионов, предложен критерий реализации парного характера взаимодействия налетающих частиц с молекулами  $C_{60}$ , с учетом которого указан интервал энергий ионов висмута ( $8.8 \text{ эВ} < E < 365 \text{ эВ}$ ), в котором может быть реализовано распыление фуллерита преимущественно в молекулярном виде. Экспериментально установлено, что облучение пленок фуллерита ионами висмута с энергией (50 – 200) эВ при температуре мишени (100 °С–270 °С) приводит к испусканию мишенью нефрагментированных молекул  $C_{60}$ . На основании изучения зависимости скорости распыления фуллерита от энергии бомбардирующих ионов и температуры мишени в работе сделан вывод, что эрозия фуллерита осуществляется за счет протекания трех основных процессов, доминирующих в различных температурных интервалах: термического испарения, радиационно-ускоренной сублимации и физического молекулярного распыления. Расчетным путем определено критическое значение массы налетающего иона (15 а.е.м.), ниже которой протекание процесса физического молекулярного распыления фуллерита невозможно.

Экспериментально изучены особенности конденсации одно- и двухкомпонентных потоков сублимированных молекул фуллерена и ионов висмута с энергиями ниже 200 эВ. Обнаружено, что при осаждении ускоренных ионов висмута критическая температура конденсации на 100 градусов выше, чем при осаждении из паровой фазы, что может быть обусловлено сменой доминирующего механизма зародышеобразования за счет проникновения ионов висмута в приповерхностный слой подложки и создания активных центров зарождения.

При совместном осаждении молекул фуллерена и ионов висмута обнаружен эффект ионно-стимулированной конденсации, который заключается в формировании металлофуллеренового конденсата при температуре подложки выше критической и энергии ионов выше некоторого порогового уровня. Показано, что скорость осаждения компонентов немонотонно зависит от энергии ионов висмута.

На основе теории рассеяния проведен анализ особенностей дифракции рентгеновских лучей кристаллами металлофуллереновых клатратов. Показано, что заполнение атомами легирующего компонента октаэдрических, тетраэдрических и внутримолекулярных пустот ГЦК кристалла фуллерита приводит к значительному изменению соотношения интенсивностей рентгеновских линий. Причем величина их соотношения определяется в основном параметром решетки, типом преимущественно сформированной структуры фуллерида, сортом легирующих частиц и концентрацией заполненных атомами металла пустот кристалла фуллерита.

С учетом установленных закономерностей изменения соотношения интенсивностей рентгеновских линий проведен анализ структуры сформированных пленок системы  $C_{60} - Bi$ . Показано, что пленки, полученные путем совместного осаждения молекул  $C_{60}$  и ускоренных ионов висмута, являются нетекстурированными и состоящими из фаз чистого висмута и фуллерена, степень структурного совершенства которых зависит от соотношения компонентов в пленках. В пленках, полученных путем облучения предварительно сформированных нетекстурированных фуллеритовых конденсатов низкоэнергетичными ионами висмута, часть атомов висмута заполняет октаэдрические междоузлия ГЦК решетки фуллерита формируя металлофуллереновый клатрат с коэффициентом заполнения пор равным  $s \approx 0,1$ . На основании изучения структуры пленок системы  $C_{60} - Bi$  предложены модели формирования металлофуллереновых конденсатов при совместном и последовательном осаждении потоков сублимированных молекул фуллерена и ускоренных ионов металла.

Ключевые слова: пленки, фуллерен, фуллерит, клатрат, насыщенный пар, сублимация, конденсация, ионное облучение, ионное распыление, рентгеновская дифракция.