

Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия

© И.Б. Захарова¹, В.М. Зиминов¹, Н.М. Романов², О.Е. Квятковский³, Т.Л. Макарова³

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: zakharova@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 1 октября 2013 г.)

Методами вакуумного напыления в замкнутом объеме и с использованием ячейки Кнудсена получены композитные тонкопленочные структуры на основе $C_{60}/CdTe$. Полученные образцы фуллерена содержали примесь теллурида кадмия от 1 до 50 wt.%. Морфология и состав пленок контролировались с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного анализа. Проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрии, полной энергии и спектра возбужденных состояний молекулярного комплекса фуллерен–теллурид кадмия. Измерены спектральные зависимости фотолюминесценции, комбинационного рассеяния, коэффициента экстинкции и коэффициента преломления для различного состава. По сравнению со спектрами чистого фуллерена обнаружен дополнительный пик в спектрах люминесценции и поглощения в области длин волн 600–620 nm. Эти данные интерпретированы как появление дипольно-разрешенных переходов в спектре возбужденных синглетных состояний фуллерена при взаимодействии с теллуридом кадмия. Композитные пленки имеют повышенную стойкость к деградации под действием кислорода и паров воды.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-02-00879) и частичной поддержке EU FP7 Marie Curie IRSES Project 269138 „Nano-Guard“.

1. Введение

Перспективы использования композитных материалов на основе фуллерена в органической опто- и фотоэлектронике связаны с сильными акцепторными свойствами молекулы фуллерена [1]. Известно, что фуллерен способен поглощать квант света с последующим образованием электронно-дырочной пары — экситона Френкеля [2], а для эффективного разделения электронно-дырочной пары и получения фототока может быть использована гетерограница донорного и акцепторного органического и неорганического материалов различной размерности (молекулярные комплексы, молекулярные гетеропереходы, композитные наноразмерные структуры, образующие объемный гетеропереход) [3]. В результате взаимодействия молекулы фуллерена и донорной молекулы на такой гетерогранице происходит разделение экситона Френкеля на электрон и дырку. Поэтому исследование влияния добавок донорных компонент на оптические, фотоэлектрические и электрофизические свойства фуллерена представляет интерес для разработки новых органических материалов для эффективных солнечных элементов [4].

Важной особенностью, которую необходимо учитывать при использовании органических (в том числе фуллереновых) структур, является изменение свойств под действием света (фотополимеризация), кислоро-

да или паров воды (окисление, фотостимулированное окисление), что приводит к быстрому старению таких органических слоев [5,6]. С учетом этого композитные структуры фуллерена с участием неорганических доноров могут быть более перспективны, чем структуры с использованием органических донорных примесей [7,8].

Известно, что неорганические структуры на основе A_2B_6 представляют интерес в качестве солнечных элементов [9,10]. В последние годы активно исследуются методы получения и структура композитных материалов $C_{60}-A_2B_6$ [11], оптические свойства самоорганизующихся наноструктур CdS, CdSe, возникающих при их взаимодействии с фуллереном и другими органическими полупроводниками [12]. Исследования многослойных структур на основе наночастиц CdSe и CdSe/ZnS в органических полупроводниках показали наличие переноса фотовозбужденных носителей заряда с наночастиц на молекулы органических полупроводников, что приводит к появлению фотовольтаического эффекта в таких структурах [13].

В настоящей работе приводятся результаты квантово-химических расчетов взаимодействия молекул C_{60} и CdTe, исследований структуры, оптических свойств и фотолюминесценции тонких пленок органо-неорганических композитных материалов $C_{60}-CdTe$. Выбор теллурида кадмия в качестве интеркалянта пленки фуллерена был основан на взаимодополняющих спектральных за-

висимостях поглощения фуллерена (оптическая ширина запрещенной зоны около 2 eV) и CdTe (1.5 eV), а также низкой температуре сублимации CdTe в вакууме, что позволяет предложить простую технологию получения композитных тонких пленок.

2. Методы получения и экспериментального исследования образцов

Тонкие пленки, содержащие композитную смесь фуллерена C₆₀ (99.98%) и неорганического донора CdTe, были получены методами вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме (КЗО) [14] и методом вакуумного напыления из ячейки Кнудсена. В случае получения методом КЗО был обеспечен полный перенос состава исходной шихты на подложку в процессе сублимации. Метод напыления из ячейки Кнудсена является усовершенствованным методом напыления из молекулярного пучка и может приводить к существенному изменению состава пленки по сравнению с исходной шихтой из-за разницы давления насыщенных паров компонентов. Преимуществом напыления из ячейки Кнудсена является возможность получения пленок большой площади.

В обеих методиках напыление производится на предварительно прогретые в высоком вакууме до 150°C подложки стекло/оксид индия-олова, кремния (111) и KBr. Затем подложки охлаждаются до 40°C, что при конденсации приводит к образованию аморфных пленок со случайным распределением акцепторных и донорных материалов. Пленки получены при температурах испарителя 500–550°C из смеси C₆₀ с CdTe в различных процентных (10–50 wt.%) соотношениях. Толщины пленок составляют 200–500 nm.

Для изучения морфологии поверхности использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390 с предельным разрешением 3 nm. Состав пленок в выбранной области измерялся с помощью энергодисперсионной приставки микроанализа Oxford INCA Energy с предельной чувствительностью 0.1 wt.%. Поверхность пленок и компонентный состав изучались с помощью электронов с энергией 8 keV с расстоянием 15 mm от образца до линзы при угле наклона 0°.

Спектры комбинационного рассеяния измерены на установке „Микрорама“ фирмы Renishaw на длине волны 512 nm. Для учета эффекта фотополимеризации и окисления пленок интенсивность возбуждающего пучка была выставлена равной 0.1 mW/μm², а время измерения (и облучения лазером соответственно) изменялось от 30 s до 30 min.

Непрерывные спектры фотолуминесценции (ФЛ) получены с помощью автоматизированной установки на базе спектрометра Horiba Jobin Yvon, в состав которого входят монохроматор FHR 640 с дифракционной решеткой 1200 mm⁻¹, детектор Symphony II 1024 × 256

Cryogenic Open-Electrode CCD. Возбуждение ФЛ производилось посредством непрерывного полупроводникового лазера (длина волны 410 nm, мощность 50 mW). Во избежание попадания в монохроматор рассеянного излучения лазера перед щелью монохроматора устанавливался фильтр. Температура CCD-камеры поддерживалась на уровне 77 K.

Спектры эллипсометрии получены с помощью спектрального эллипсометра Alpha-SE Wolland с фиксированным углом падения луча 70° и длиной волны от 380 до 890 nm. Решение обратной задачи производилось с помощью программы CompleteEASE с учетом неровности поверхности и соотношения Крамерса–Кронига методом *B-spline*.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для всех образцов были измерены топографии поверхности методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Неоднородностей в составе пленки (фазового контраста) не обнаружено вплоть до предела разрешения микроскопа (10 nm). Типичная топография поверхности представлена на рис. 1 для образца № 243. Поверхность пленки в целом ровная, с одной особенностью (крупница в областях 2 и 6) на поле 100 × 100 μm. Также были измерены спектры химического состава пленок с помощью энергодисперсионной приставки. Для образца № 243 такой спектр приведен в табл. 1. Присутствие сигнала от Si-подложки в спектре наблюдается из-за того, что при толщине пленок порядка 200 μm электроны частично поглощаются подложкой и соответственно выход характеристического рентгеновского излучения возможен и из подложки. В центре дефекта размером порядка 3 μm (область 6) спектр не выявляет присутствия CdTe, т.е. можно полагать, что это вкрапление

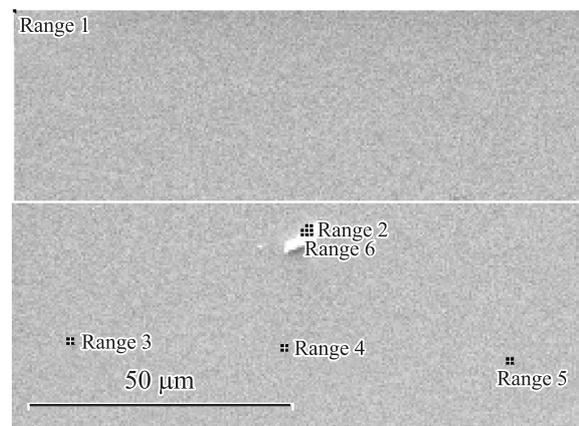


Рис. 1. Топография поверхности пленки фуллерена с содержанием теллурида кадмия 15 mol.% по данным РЭМ. На рисунке указаны области регистрации спектров элементного состава пленки.

Таблица 1. Распределение состава пленки C_{60} –CdTe по площади образца (положение областей регистрации спектров на поверхности показано на рис. 1)

Номер области	C, wt.%	O, wt.%	Si, wt.%	Cd, wt.%	Te, wt.%
1	40.49	0.93	55.31	1.00	2.27
2	77.09	1.22	19.83	0.74	1.12
3	59.09	0.92	36.38	1.65	1.96
4	59.12	0.77	37.10	1.44	1.58
5	59.41	0.79	36.37	1.68	1.74
6	88.30	1.53	10.18	0	0

Таблица 2. Сравнение состава исходной шихты и содержания CdTe в пленке для различных методов напыления

Номер образца	Весовое соотношение C_{60} :CdTe в шихте	Метод напыления	Содержание CdTe в пленке	
			wt.%	mol.%
242	1 : 1	Метод Кнудсена	12	29
243	2 : 1	« «	5–7	14–18
244	4 : 1	« «	3.5	10
245	1 : 2	« «	27	53
240	1 : 0	« «	0	0
225	1 : 0	« «	0	0
228	10 : 1	« «	< 0.5	< 1.5
237	1 : 1	КЗО	50	75

фуллереновой шихты толщиной около $2 \mu\text{m}$. Область 2 частично сошла с фуллеренового кристаллита и поэтому содержит некоторое количество CdTe. Остальные области (3–5), выбранные на однородной гладкой поверхности, показывают достаточно хорошую однородность состава со средней величиной содержания Cd 1.60 wt.% и Te 1.76 wt.%. Учитывая молярные массы кадмия и теллура, можно сделать вывод, что в основном CdTe входит в композит в молекулярной форме с некоторым обогащением кадмием.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика различных образцов. Весовое процентное содержание теллурида кадмия было определено с помощью спектров химического состава пленок за вычетом полос кремния. Кроме того, с использованием молярных масс молекул фуллерена и теллурида кадмия были рассчитаны молярные процентные соотношения.

Сравнивая закладки исходной шихты и результаты анализа состава пленок, можно сделать вывод, что испарение методом Кнудсена приводит к значительному уменьшению содержания теллурида кадмия в пленке по сравнению с исходным составом. Это можно объяснить разницей в коэффициентах конденсации и реиспарения этих веществ, поскольку давления насыщенных паров теллурида кадмия и фуллерена C_{60} в данном температурном диапазоне практически одинаковы. В образце

№ 228, где исходный состав шихты содержит 10 wt.% CdTe, содержание его в пленке не определяется, по-видимому из-за достижения порога чувствительности установки. С другой стороны, при испарении в закрытом источнике (метод КЗО) получено полное сохранение состава исходной шихты; кроме того, этот метод позволяет получить более толстые пленки.

В многочисленных работах, посвященных изучению ФЛ фуллерена C_{60} , различные авторы в зависимости от условий эксперимента наблюдали достаточно широкую область ФЛ с несколькими максимумами различной относительной интенсивности: около 600 nm (2 eV), около 720 nm (1.7 eV) и около 800 nm (1.55 eV) [15–17].

По соответствующим значениям энергии пики 720 и 800 nm принято интерпретировать как люминесценцию и ее колебательное повторение [18]. Энергия такого перехода отвечает расчетному и экспериментальному значению перехода $T1-S0$ фуллерена [19]. Но основным противоречием такого подхода является тот факт, что по некоторым данным пик ФЛ при 720 nm имеет время жизни порядка нескольких наносекунд [17,20], что противоречит принятому представлению, согласно которому время жизни фуллеренового триплетного состояния составляет $40 \mu\text{s}$ [21]. Наши эксперименты также подтвердили, что время жизни пика 720 nm не превышает 20 ns [22].

Проявление люминесценции фуллерена в области 600 nm — редкое явление, тем не менее наблюдаемое рядом ученых. Интересно, что в работе [17] этот пик удалось зарегистрировать при длине волны возбуждающего лазера 514 nm, в то время как при длине волны возбуждающего лазера 337 nm он не проявляется.

На рис. 2 представлены полученные нами спектры люминесценции фуллереновых пленок с различным содержанием теллурида кадмия. Видно, что пика люминесценции, который мог бы соответствовать отдельной фазе теллурида кадмия не наблюдается (800–850 nm) [23],

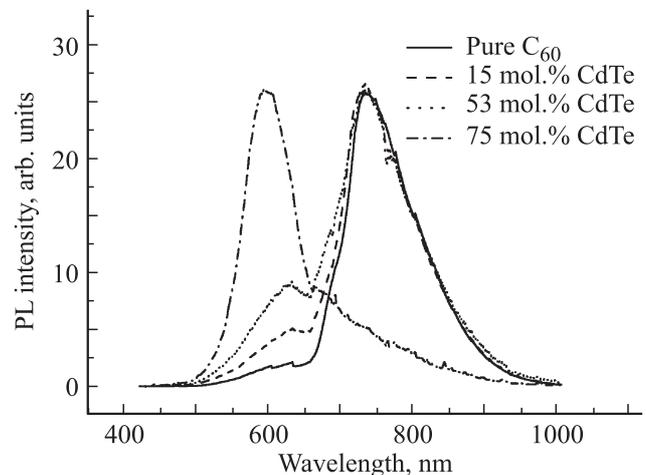


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции фуллереновых пленок с различным содержанием теллурида кадмия.

что согласуется с данными электронной микроскопии. Для всех образцов наблюдается широкий пик, который перекрывает область 700–800 nm и соответственно включает фуллереновые пики 720 и 800 nm. При этом с увеличением содержания CdTe в пленке увеличивается относительная интенсивность излучения на длине волны 580–620 nm. 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 nm, нановключения теллурида кадмия должны быть размером около 2.5 nm [24] 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.

Пик 600 nm соответствует энергии 2 eV, которая является энергией перехода S1–S0 фуллерена [21], поэтому интерпретация этого пика иногда связывается с проявлением запрещенного по симметрии перехода S1–S0. Можно предположить, что с добавлением в фуллереновую матрицу теллурида кадмия вследствие деформации происходит снижение симметрии молекул фуллерена и, следовательно, частично снимается запрет на переходы S1–S0. Такое взаимодействие молекул C₆₀ с диспергированными по пленке частицами теллурида кадмия, возможно, повышает вероятность фотоиндуцированного переноса заряда между фуллереном и теллуридом кадмия. Другое возможное объяснение основано на результатах квантово-химических расчетов, согласно которым разрешенные синглет-синглетные переходы для комплекса C₆₀–CdTe имеют энергии 1.9–2.2 eV.

Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния пленок с различным содержанием теллурида кадмия представлены на рис. 3.

Известно, что фуллерен может легко полимеризоваться и окисляться под действием света [25]. Эти процессы вызывают нарушение симметрии молекулы, а следовательно, и изменение ее колебательного спектра. Для молекулы C₆₀ наиболее характерным при нарушении симметрии является сдвиг пентагональной пинч-моды с энергией 1469 cm⁻¹. При линейной полимеризации мода сдвигается до 1459 cm⁻¹ [26], при димеризации посредством окисления мода оказывается при 1464 cm⁻¹ [27]. В связи с такими процессами при измерении спектра комбинационного рассеяния фуллерена важными параметрами являются время выдержки пленки под лучом лазера и его мощность.

На рис. 3 приведено сравнение изменения спектра комбинационного рассеяния для пленок фуллерена с разным содержанием теллурида кадмия при различных временах воздействия лазерного излучения. Видно, что при выдержке образца в течение 30 s под лучом лазера образец чистого фуллерена и образец с содержанием теллурида кадмия 10 mol.% показывают практически

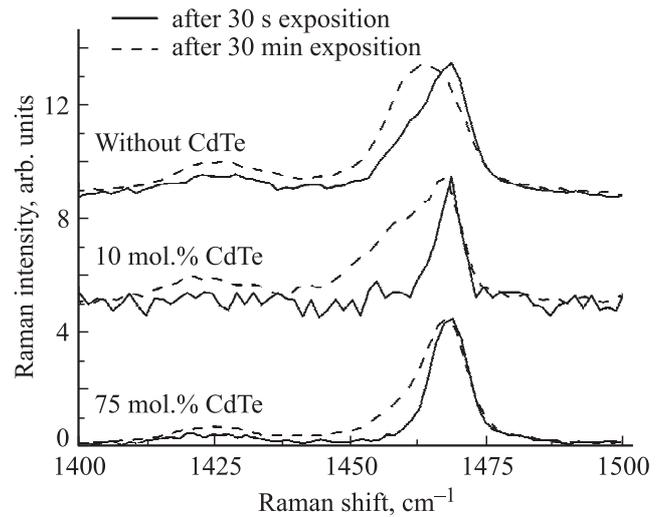


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов фуллерена с различным содержанием теллурида кадмия в области Ag(2)-колебательной моды.

несмещенный спектр. Для образца с высоким содержанием теллурида кадмия даже при таком малом времени измерения спектр уже смещен до 1467 cm⁻¹. Анализируя характер изменения спектров в зависимости от экспозиции, можно сказать, что пленка чистого фуллерена подвержена как окислению, так и полимеризации (при выдержке в течение 30 min в спектре различимы пики 1464 и 1459 cm⁻¹). В пленке с содержанием теллурида кадмия 10 mol.% составляющая, отвечающая полимеризации, проявляется значительно слабее, а в пленке, содержащей 75 mol.% теллурида кадмия, несмотря на начальное смещение, при дальнейшем облучении спектр уже меняется слабо.

Этот эффект предположительно связан с тем, что CdTe, попадая в пустоты решетки фуллерита и взаимодействуя с ним, затрудняет свободное вращение молекулы C₆₀. При этом снижается вероятность фотополимеризации, поскольку такое вращение является необходимым условием параллельного выстраивания 6–6-связей для процесса [2 + 2] циклоприсоединения. Кроме того, заполнение теллуридом кадмия окта- и тетраэдрических пустот решетки может также препятствовать диффузии кислорода, что уменьшает вероятность окисления фуллерена. Начальный сдвиг колебательной моды до 1467 cm⁻¹ свидетельствует о наличии такого взаимодействия, вызывающего нарушение симметрии молекул фуллерена, что хорошо согласуется с данными люминесценции.

Данные эллипсометрии позволяют получить спектральную зависимость коэффициента экстинкции и коэффициента преломления от длины волны. Результаты изучения спектральной зависимости оптических параметров пленок представлены на рис. 4.

На рис. 4, b снизу изображены кривые коэффициента экстинкции для образца чистого фуллерена и образца

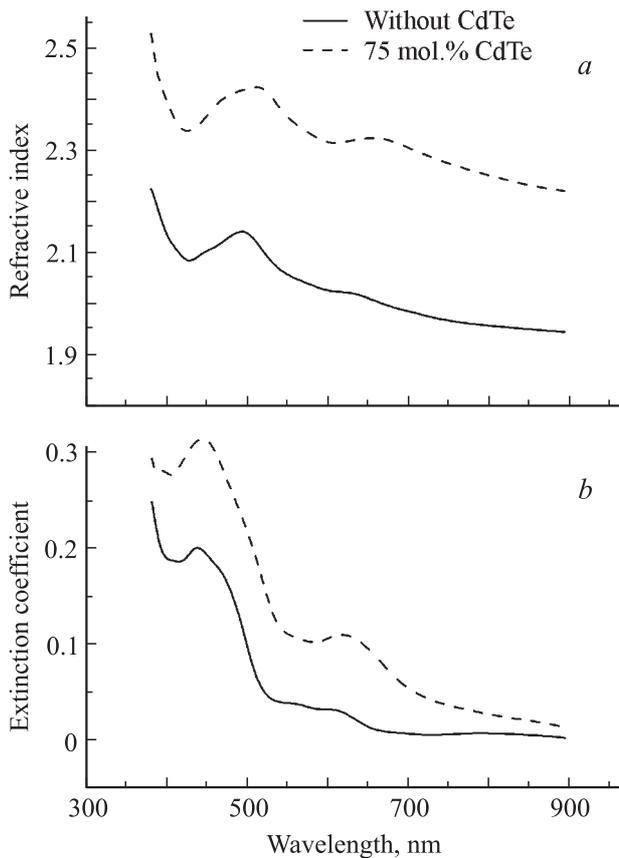


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициентов преломления (а) и экстинкции (б) для пленок как чистого фуллерена, так и фуллерена с 75 mol.% содержания теллурида кадмия по данным эллипсометрии.

с большой концентрацией теллурида кадмия (75 mol.%). Видно, что у образца с большим содержанием CdTe наблюдается дополнительный пик поглощения на длине волны 630 nm, что хорошо согласуется с данными ФЛ.

Возрастание коэффициента преломления (рис. 4, а) 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.

4. Квантово-химические расчеты комплексов C_{60} –CdTe

Для определения возможности интеркаляции молекул CdTe в решетку фуллерита и изучения взаимодействия фуллерена и теллурида кадмия были проведены квантово-химические расчеты электронной структуры образующихся комплексов в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP с использованием метода MOLCAO-SCF из пакета про-

грамм GAUSSIAN 03 [28]. Расчеты были выполнены с помощью следующих наборов атомных гауссовых базисных функций: 3-21G для атомов углерода, SBKJCS VDZ ECP для кадмия и SBKJCS Polarized (*p*, 2*d*)-LFC для теллура. Для моделирования дефектов, образующихся при внедрении молекулы CdTe в решетку фуллерита, использовались следующие супрамолекулярные кластеры: C_{60} –CdTe, состоящий из молекулы фуллерена и молекулы теллурида кадмия; $[C_{60}]_4CdTe$ и $[C_{60}]_6CdTe$, имитирующие молекулу CdTe соответственно внутри тетраэдрической или октаэдрической полости в гранцентрированной решетке фуллерита. Во всех случаях рассматривалось несколько конфигураций, различающихся начальным положением молекулы CdTe относительно молекул фуллерена. Для них выполнялась полная оптимизация геометрии соответствующих комплексов с последующим расчетом одноэлектронных свойств. Для кластера C_{60} –CdTe результаты расчетов показывают, что минимальной энергией обладает структура, в которой атом Te располагается над связью 6–6 молекулы фуллерена на расстоянии порядка 2.2 Å. При этом порядок связи по Майеру атома теллура с ближайшими атомами углерода составляет 0.54 и 0.60, а с атомом кадмия — 0.16. Для сравнения порядок связи C–C в молекуле фуллерена равен 1.12 для связи 5–6 и 1.38 для связи 6–6, а для изолированной молекулы CdTe порядок связи равен 1.48. Выигрыш в полной энергии при формировании такого комплекса составляет 0.57 eV; щель HOMO–LUMO в спектре равна 2.4 eV (для сравнения расчет дает для молекулы C_{60} $E_{HOMO-LUMO} = 2.9$ eV, а для молекулы CdTe $E_g = 1.3$ eV).

Методом TDDFT рассчитаны также энергии низколежащих возбужденных состояний электронного спектра как исходных компонентов, так и комплексов C_{60} –CdTe. Основным результатом такого расчета является то, что по сравнению с молекулой фуллерена, для которой переходы между основным состоянием и возбужденными синглетными уровнями запрещены по симметрии, для комплексов C_{60} –CdTe спектр возбужденных состояний существенно усложняется. При этом в спектре появляются дипольно-разрешенные синглетные переходы с энергиями 1.9–2.2 eV, что может служить объяснением данных оптической эллипсометрии и люминесценции. Подробное изложение результатов квантово-химических расчетов различных комплексов $[C_{60}]_nCdTe$ будет опубликовано отдельно [29].

5. Заключение

Разработана технология получения тонкопленочных композитных структур на основе $C_{60}/CdTe$. Проанализированы процессы переноса состава исходной шихты для различных способов напыления. Комплексное изучение оптических свойств композитных пленок фуллерена с теллуридом кадмия позволило заключить, что при таком методе получения образцов теллурид кадмия молеку-

лярно диспергирован в матрице фуллерена. Он активно взаимодействует с молекулами фуллерена и нарушает их симметрию, что проявляется в появлении дополнительных процессов излучения и поглощения между уровнями $S1-S0$. Предполагается, что такое взаимодействие может увеличивать вероятность фотоиндуцированного переноса заряда в таких композитных материалах. В таких пленках также существенно уменьшаются процессы окисления и полимеризации фуллерена, что приводит к уменьшению деградации образцов при взаимодействии с атмосферой.

Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of fullerenes and carbon nanotubes. Acad. Press, N.Y. (1996).
- [2] J. Nelson. J. Current Opinion Solid State Mater. Sci. **6**, 1, 87 (2002).
- [3] E.A. Katz. Nanostructured materials for solar energy conversion / Ed. T. Soga. Amsterdam, Elsevier (2006).
- [4] C.Y. Yang, A.J. Heeger. J. Synth. Met. **83**, 2, 85 (1996).
- [5] R. Konenkamp, G. Priebe, B. Pietzak. J. Phys. Rev. B **60**, 16, 11 804 (1999).
- [6] A. Tapponnier, I. Biaggio, P. Gunter. J. Appl. Phys. Lett., **86**, 112 114 (2005).
- [7] S.W. Tsang, H. Fu, R. Wang, J. Lu, K. Yu, Y. Tao. J. Appl. Phys. Lett. **95**, 18, 183 505 (2009).
- [8] A. Takeda, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi. J. Ceram. Soc. Jpn. **117**, 1369, 967 (2009).
- [9] Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнэж, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, П.Й. Шаповал, Р.Ю. Петрусь. ФТП **44**, 3, 335 (2010).
- [10] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Ф. Гременок, Е.И. Теруков, Б.Х. Байрамов, Y.W. Song. ФТП **46**, 2, 231 (2012).
- [11] С.О. Когновицкий, А.В. Нащекин, Р.В. Соколов, И.П. Сошников, С.Г. онников. Письма в ЖТФ **29**, 11, 79 (2003).
- [12] H.-D. Koh, J.-P. Lee, J.-S. Lee. Macromol. Rapid Commun. **30**, 12, 976 (2009).
- [13] С.В. Дайнеко, К.В. Захарченко, В.И. Золотаревский, В.А. Олейников, М.Г. Тедорадзе, А.А. Чистяков. Наноматериалы и наноструктуры, 2, 41 (2010).
- [14] Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова, А.Я. Вуль. ФТТ **41**, 2, 178 (1999).
- [15] G. Tian, Y. Luo. J. Angew. Chem. **52**, 18, 4814 (2013).
- [16] V. Capozzia, M. Santoro, G. Perna, G. Celentano, A. Minafra, G. Casamassima. Eur. Phys. J. **14**, 3 (2001).
- [17] A. Andreoni, M. Bondani, G. Consolati. J. Phys. Rev. A **50**, 317 (1994).
- [18] C. Wen, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama, K. Yamada. J. Phys.: Cond. Matter **6**, 1603 (1994).
- [19] R.R. Hung, J.J. Grabowski. J. Phys. Chem. **95**, 6073 (1991).
- [20] D.H. Kim, M.Y. Lee, Y.D. Suh, S.K. Kim. J. Am. Chem. Soc. **114**, 4429 (1992).
- [21] J.W. Arbogast, A.P. Darmanyan, C.S. Foote, F.N. Deiderich, R.L. Whetten, Y. Rubin, M.M. Alvarez, S.J. Anz. J. Phys. Chem., **95**, 11 (1991).
- [22] И.Б. Захарова, В.М. Зиминов, А.В. Нащекин, Ю.С. Вайнштейн, А.Н. Алешин. ФТП **47**, 1, 107 (2013).
- [23] I. Caraman, S. Vatavu, G. Rusu, P. Gasin. Chalcogenide Lett. **3**, 1 (2006).
- [24] Z. Sheng, H. Han, X. Hu, C. Chi. J. Dalton Trans. **39**, 7017 (2010).
- [25] P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, J.M. Holden. Thin Solid Films **257**, 185 (1995).
- [26] V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, V.I. Fomin. Low Temp. Phys. **33**, 704 (2007).
- [27] M. Krause, L. Dunsch, G. Seifert, P.W. Fowler, A. Gromov, W. Kratschmer, R. Gutierrez, D. Porezag, T. Frauenheim. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **94**, 2287 (1998).
- [28] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheesman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barine, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Ping, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Computer code GAUSSIAN 03. Revision B.05. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
- [29] О.Е. Квятковский, И.Б. Захарова, В.М. Зиминов, ФТТ **56**, 6, 1240 (2014).