

## Ф І З И К А

УДК 535.376:537.534

**ИОННО-ФОТОННАЯ ЭМИССИЯ  
И ИОНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФУЛЛЕРИТОВ***А.И. Бажин, В.М. Дружинин, А.А. Заика*

Сенсационное открытие Крото в 1985 г. [1] первой в химии полрой молекулы фуллерена, имеющей высшую симметрию – симметрию икосаэдра и состоящую из шестидесяти атомов углерода, привело к открытию в сентябре 1990 г. новой аллотропной формы углерода (помимо известных алмаза, графита, аморфного углерода) – фуллерита. Эта форма углерода обладает целым рядом уникальных физических свойств, которые обещают ее широкое применение в самых различных технологиях. Исследования фуллеритов приобрели особую актуальность после того, как в начале 1991 г. было открыто явление сверхпроводимости поликристаллического C<sub>60</sub>, легированного атомами металлов (T = 33K). Область применений фуллеренов необычайно широка – от медицины и микроэлектроники до энергетики и машиностроения. Почти сферическая молекула фуллерена очень прочна химически. Теоретические расчеты показывают, что фуллериты должны быть тверже, чем алмаз. Большой практический интерес вызывают работы, направленные на получение фторированных фуллеритов. Уже синтезированы молекулы C<sub>60</sub>F<sub>60</sub> – самый маленький шарикоподшипник в мире [2]. Химически нейтральные пустотелые молекулы C<sub>60</sub> найдут применение в химии, микробиологии и медицине как материал для «упаковки» отдельных атомов. Фуллериты обладают большой нелинейной оптической восприимчивостью. Их можно использовать в качестве оптических затворов в лазерной технике и нанотехнологии.

К настоящему времени в литературе имеется большое число работ по физике и химии фуллеренов, но нет данных об эмиссионных свойствах фуллеренов. Поэтому нами был применен новый метод – метод ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ) для исследования их спектров излучения. Суть метода состоит в том, что образец бомбардируется пучком ускоренных ионов, которые выбивают с его поверхности вторичные частицы (атомы, молекулы, ионы, кластеры). Часть таких возбужденных частиц отлетает в возбужденном состоянии и создает оптическое излучение над поверхностью образца. Спектр этого свечения состоит из атомарных линий, молекулярных полос и непрерывного излучения. Часть энергии бомбардирующих ионов идет на возбуждение C<sub>60</sub>, как центра люминесценции. По спектру можно судить о разрешенных электронных переходах молекул и атомов, проводить анализ элементного состава образца. Метод исследования свойств и состава твердых тел на основе этого явления получил название ионно-фотонной спектроскопии (ИФС).

Так как структура фуллеренов близка к структуре графита, наиболее эффективный способ их синтеза основан на термическом испарении графита. Наиболее распространена методика, предложенная Кречмером [3]. Она сводится к выделению фуллерена из графитовой сажи. Фуллереновую сажу получили в дуговом разряде между электродами из пиролитического графита в атмосфере инертного газа (гелия) по методике Кречмера. Ток разряда составлял 150-200 А при напряжении 10-20 В, давление гелия было 100 Торр. Стенки установки охлаждались водой, а ее производительность была 2,5 г наработанного углеродного материала (фуллереновой сажи, осаждаемой на стенки разряд-

ной камеры). Содержание фуллерена в саже было около 10%. Далее фуллерен (C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>) отделялся от других фрагментов углерода с помощью растворителя (бензола).

При получении тонких пленок фуллерены C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> разделяли путем термического испарения фуллереновой сажи. Для этого примерно 20 мг сажи закладывали в ячейку, изготовленную из нержавеющей стали и имеющую сопло диаметром 2 мм. Ячейка помещалась под колпак вакуумной установки (ВУП-5М). Остаточное давление в камере установки составляло 10<sup>-5</sup> Торр. Нагрев ячейки до температуры 500-600 °С приводил к истечению частичек угольного конденсата через отверстие на подложку (медь, кварц). Как показано в работе [4], при температуре 500 °С на подложке формируется пленка из молекул C<sub>60</sub>, а при температуре 600 °С становится заметным вклад молекул C<sub>70</sub> (он составляет ≈ 0.1 от C<sub>60</sub>). Контроль содержания кластеров C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> в пленке контролировался с помощью масс-спектрометра МИ-1201. Использовался источник ионов с термическим испарением молекул C<sub>60</sub> и электронной ионизацией. На рис.1 приведен участок масс-спектра фуллеритовой пленки толщиной 0.1 мкм, осажденной через диффузионную ячейку на медную подложку при температуре 500 °С. Помимо C<sub>60</sub> в фуллеритовой пленке содержится небольшое количество молекул C<sub>70</sub>.

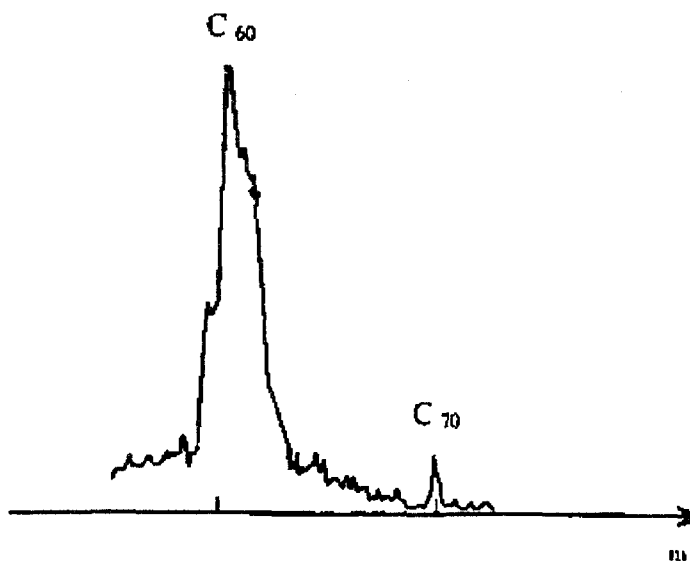


Рис.1. Участок масс-спектра пленки фуллерита, полученной при термическом испарении фуллереновой сажи при T=500 °С

Для идентификации полос излучения молекул C<sub>60</sub> нами были сняты спектры оптического поглощения фуллереновых пленок, осажденных при T = 500 °С на кварцевые подложки. Спектры поглощения снимались с помощью стандартного спектрофотометра по дифференциальной схеме. Тонкая пленка (0.1 мкм) дает хорошо разрешенные пики оптического поглощения. Положение их и относительные интенсивности находятся в некотором соответствии с результатами расчета сил осцилляторов для переходов кластера C<sub>60</sub>, выполненными японскими исследователями [5]. Расчеты были выполнены для молекулы C<sub>60</sub> в одноэлектронном приближении. М.Местечкиным [6] была численно решена задача для многоэлектронного приближения. Им был обнаружен дополнительно разрешенный переход при 3.7 эВ с большой интенсивностью, который отсутствовал в работе [5]. В наших экспериментах такая полоса наблюдается. В литературе уже

хорошо исследованы оптические спектры поглощения фуллеренов (см., например, обзор [7]). Наши результаты находятся в соответствии с литературными при измерении оптического поглощения тонких пленок, в спектрах которых наблюдаются хорошо разрешенные пики полос оптического поглощения. В толстых пленках ( $\approx 1$  мкм) наблюдается только одна широкая полоса с максимумом при 360 нм [7].

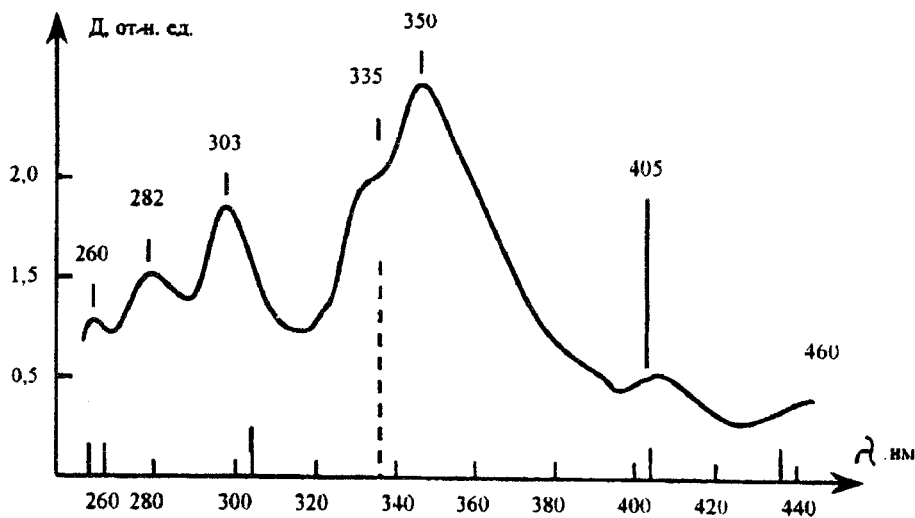


Рис.2. Спектр оптического поглощения тонкой пленки фуллерена ( $500^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 0.1$  мкм)

Ионно-фотонная эмиссия фуллеритов исследовалась нами на установке, описанной в [8]. Спектры ИФЭ и ионolumинесценции (рис.3) были получены при бомбардировке тонких пленок фуллерита на медной подложке ионами водорода с энергией 7 кэВ и плотностью тока пучка  $10 \text{ мкА/см}^2$ . Видно, что спектры ИФЭ состоят из ряда широких полос, линий излучения и континуума. В отличие от ионов гелия, ионы водорода с той же энергией, приобретенной в ионной пушке, передают свою энергию в основном на ионизацию и возбуждение при небольшом импульсе, идущем на распыление. Линии излучения принадлежат отлетающим от поверхности фуллерена возбужденным атомам гелия, водорода и углерода (C1). Наблюдаемые пять полос в спектре излучения с  $\lambda_{\text{max}}$  при 250, 310, 335, 355 и 385 нм можно идентифицировать как молекулярные полосы излучения фуллерена (C60). Эти полосы, с небольшим сдвигом Стокса в красную область спектра и уширенные, присутствуют и в спектрах поглощения (рис.2). Так как ширина запрещенной зоны фуллерита по разным литературным источникам составляет  $1.5 \div 2$  эВ, то люминесценция наблюдается в ИК-области спектра [9]. Это излучение не накладывается на исследуемую нами область спектра (300-500 нм). Широкая полоса с  $\lambda_{\text{max}}=720$  нм, отмеченная как 2 на рис.3, принадлежит ионolumинесценции (ИЛ) фуллерита. Излучение с непрерывным спектром мы связываем с эмиссией кластерных частиц с  $n < 60$ , образующихся при распаде фуллерена (кривая 1).

В спектре излучения наблюдается линия возбужденных атомов C, He, H и полосы молекулы CN. Гелий при рассеянии чистым углеродом не образует возбужденных состояний. Эффективность возбуждения гелия резко возрастает, если он содержится в распыляемом материале пленки до бомбардировки.

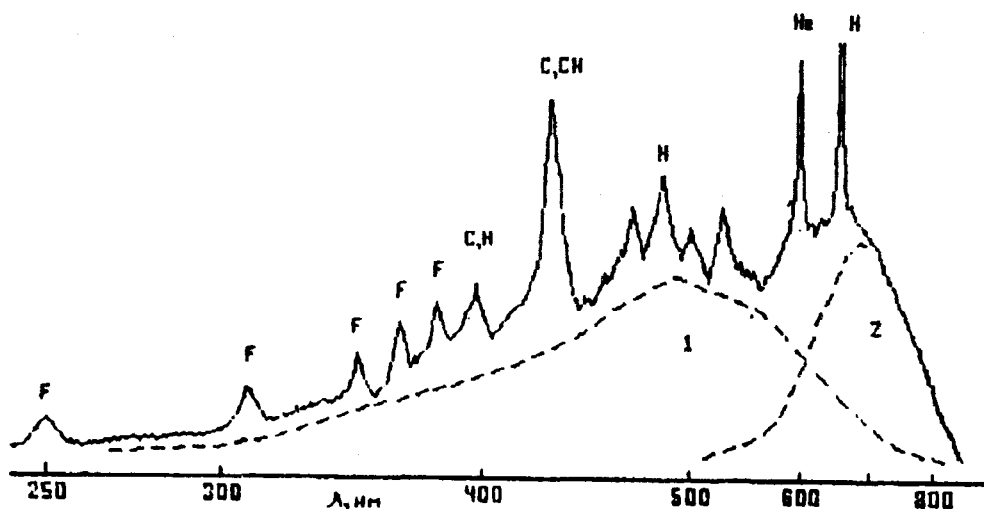


Рис.3. Спектр ИФЭ и ИЛ фуллеритовой пленки

На рис.4 приведена схема электронных переходов в молекуле C<sub>60</sub> между верхними заполненными состояниями (НОМО) и нижними незаполненными состояниями (LUMO). Стрелками вверх (поглощение) обозначены переходы, полученные теоретически Сайто и Ошиямой [5] и Местечкиным [6]. Эти переходы наблюдаются в спектрах поглощения пленок фуллеритов, немного смещенные в красную область спектра. Полосы излучения молекул C<sub>60</sub> с  $\lambda_{\text{max}}$  при 250, 310, 335, 355 и 385 нм нами зарегистрированы впервые (на рис.4 излучательные переходы обозначены стрелками вниз).

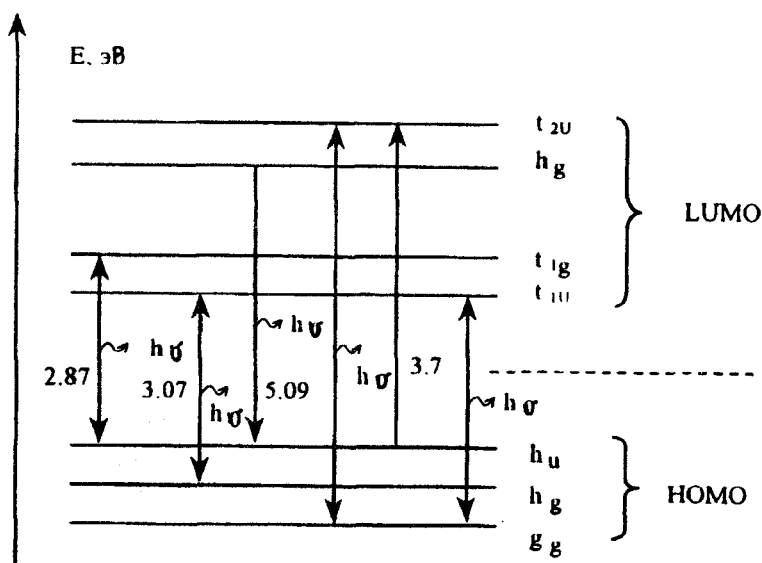


Рис.4. Электронные переходы между НОМО и LUMO орбиталями молекул фуллерена

Идея нахождения квантового выхода ИФЭ фуллерена заключалась в сравнении интенсивности линий и полос в его спектре с интенсивностью линий и полос в спектрах ИФЭ, квантовый выход которых известен. Были выбраны вольфрам и кремний, квантовый выход которых слабо зависит от степени покрытия поверхности кислородом. Измерялись площади под кривыми ИФЭ, полученные при одинаковых условиях бомбардировки. Ниже в таблице приведены значения квантовых выходов для четырех линий фуллерита. Из-за отсутствия в литературе измерений квантового выхода линий Si и W в области 250 нм, квантовый выход линии фуллерита с  $\lambda_{\max}=250$  нм не определялся.

Квантовый выход ИФЭ фуллерита

$\lambda$ , нм	$\gamma \cdot 10^{-6}$ фотон/ион		
	по Si	по W	среднее значение
310	6.3	7.0	6.7
335	3.2	3.6	3.4
355	3.4	3.8	3.6
385	7.7	8.6	8.2

Эти значения квантовых выходов близки к соответствующим величинам для большинства металлов. Квантовый выход ионолюминесценции, измеренный нами, составляет  $3 \cdot 10^{-2}$  фотон/ион.

Методом измерения зависимости  $I = f(l)$ , где  $l$  – расстояние от мишени;  $I$  – интенсивность ИФЭ линии, определялась энергия молекул C60, отлетающих от поверхности в возбужденном состоянии. Производился энергоанализ возбужденных частиц по пространственному распределению излучения от поверхности мишени. Бомбардировали  $H^+$  с энергией 7 кэВ и фотографировали «ореол» свечения через поляризационные светофильтры. А затем он фотометрировался по длине распределения излучения. Согласно формуле для спонтанного излучения

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{l}{v_{\perp} \tau}\right)$$

определялись  $v_{\perp}$  и  $E$ . Приняв  $\tau = 1.2 \cdot 10^{-9}$  с, измеренное Терехиным и др. в работе [9], мы получили  $E = 60$  эВ.

Мы полагаем, что образование возбужденных молекул C60 происходит по кинетическому механизму, развитому в [8]. При столкновении быстрого иона с фуллеритом происходит распыление C60. Часть энергии, переданной при неупругом столкновении, идет на возбуждение распыленной молекулы C60. Наши эксперименты показывают, что интенсивность полос ИФЭ фуллерена падает с ростом энергии излучения фотона с вероятностью по кинетическому механизму [8]:  $P = (Q/E_{\text{возб}})^n$ , где  $Q$  – неупругая передача энергии в соударении;  $E_{\text{возб}}$  – энергия перехода молекулы в возбужденное состоя-

ние, причем  $E_{\text{возб}} \approx h\nu_{\text{погл}} \approx h\nu_{\text{изл}}$ ;  $n$  – параметр, описывающий форму потенциальных кривых ( $n = 0.5 \div 1$ ).

Таким образом, метод ИФЭ является весьма перспективным для наблюдения эмиссионных спектров молекул. Высокая эффективность возбуждения обеспечивается достаточно большой энергией, передаваемой бомбардирующими частицами, а также высоким сечением взаимодействия с участием поверхности. Излучение же молекул происходит в свободном состоянии при отлете от поверхности. Метод ИФЭ позволяет также регистрировать излучение частиц, захваченных фуллеритами.

## РЕЗЮМЕ

При бомбардуванні плівки фулерита іонами водню з енергією 7 кеВ уперше виявлено 5 смуг випромінювання молекул фулерена в межах 250-800 нм. Зареєстровано оптичне випромінювання гелію, захопленого молекулами гелію. Виміряні квантовий вихід іонно-фотонної емісії і енергія емітованих молекул при розпиленні.

Бібл. – 9 назв.

## SUMMARY

For the first time it was found the five emission molecules bands of fullerene in the region 250-300 nm during the bombardment hydrogen ions with 7 keV energy. It was registered optical emission helium atoms in fullerene molecules. The photon yield of ion-photon emission and energy of emission fullerenes molecules by sputtering have been measured.

Bibliography – 9 titles.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kroto H.W. et.al. Fullerenes // Nature 1985. V.318, P.162.
2. Holloway J.H. et.al. Buckminsterfullerenes // J. Chem. Soc. Comm. 1991. P.966-970.
3. Kratschmer et.al. Solid C60: new form of carbon // Nature, 1990. V.347, № 6291, P.345-358.
4. Bethune D.S. et.al. Characterisation of fullerenes // Chem. Phys. Lett. 1990. V.179, P.219-230.
5. Saito S., Osniyama K. Formation and extraction of oil-carbon fullerenes // Phys. Rev. Lett. 1991, V.66, P.2639-2645.
6. Mestechkin M.M. // Proc. of Int. conf. on Fullerenes and atomic clusters. St. Peterburg, June, 1995, p.36-38.
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. – УФН. – 1993. – Т.163. – №2. – С.33-60.
8. Бажин А.И. Эмиссия фотонов и люминесценция при ионной бомбардировке поверхности твердых тел. – Диссертация докт. физ.-мат. наук. – Донецк: ДонФТИ АНУ, 1984. – 344с.
9. Терехин М.А., Свечников Н.Ю., Станкевич В.Г. и др. исследование оптических свойств фуллеренов // О и С. 1995. – Т.78. – №1. – С.75-83.

*Надійшла до редакції 13.11.1997 р.*