

# Спектры элементарных возбуждений фуллерита $C_{60}$ и влияние на них электронного облучения

© Ю.С. Гордеев, В.М. Микушкин, В.В. Шнитов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 21 мая 1999 г.)

Обнаружены электронно-стимулированные изменения спектров элементарных возбуждений фуллерита  $C_{60}$ . Они проявляются в уменьшении энергии  $\pi$ -плазмона, ширины запрещенной зоны, энергии перехода НОМО-LUMO и других молекулярных переходов, а также в сглаживании соответствующих особенностей спектров и значительном возрастании квазинепрерывного низкоэнергетического фона, которое свидетельствует об увеличении проводимости. Наблюдаемые "красные сдвиги" связаны с обобществлением части  $\pi$ -электронов, образованием химических связей соседних молекул (полимеризацией) и соответствующим увеличением доли  $sp^3$ -гибридизированных электронов. Измерены спектры характеристических потерь энергии электронов фуллерита, не возмущенного процессом полимеризации. Обнаружена мультипольная структура ( $\sigma + \pi$ )-плазмона и экситонная особенность, которая проявляет высокую чувствительность к электронному воздействию и может быть использована для характеристики исходной структуры фуллерита, индикации первых признаков его полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (код проекта 98090).

Спектры коллективных колебаний (плазмонов) и одноэлектронных возбуждений фуллеренов активно исследовались в последние годы. Подавляющее большинство работ выполнено на твердотельных объектах — фуллеритах, представляющих собой фуллереновые конденсаты, в которых молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми силами. Основные результаты были получены методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) при их рассеивании тонкими фуллеритными пленками (ХПЭЭ "на прострел") [1–7] и массивными фуллеритами (ХПЭЭ "на отражение") [8–12], а также при неупругом рассеянии рентгеновских фотоэлектронов [13,14]. Во всех работах было обнаружено возбуждение  $\pi$ - и ( $\sigma + \pi$ )-плазмонов, близких по энергиям к плазмонам графита. Однако детали спектров коллективных колебаний в разных работах существенно различались. Например, величины энергии ( $\sigma + \pi$ )-плазмона фуллерита  $C_{60}$ , полученные разными авторами в опытах на отражение, варьируются в широком диапазоне от 25 до 29 eV. Различными оказались энергии неупругих электронных переходов между заполненными и свободными молекулярными состояниями, количество соответствующих пиков в спектрах потерь. Одной из возможных причин отмеченных расхождений может быть деструктивное влияние зондирующих электронных пучков. В работах [15,16] было обнаружено, что даже малоинтенсивные ( $< 50$  nA) электронные пучки в течение нескольких минут связывают в полимерные цепочки заметную долю молекул фуллерита. Дальнейшее электронное воздействие существенно изменяет структуру фуллерита. Изменения проявляются в увеличении энергии оже-электрона  $C KVV$  от  $E = 268.3 \pm 0.2$  eV до значения аморфизированного ионами графита  $E = 272.3 \pm 0.2$  eV, а также в уменьшении плотности молекулярных состояний. Цель настоящей работы — исследование влия-

ния электронного облучения на спектры элементарных возбуждений электронов фуллерита  $C_{60}$  и измерение спектров недеструктурированного фуллерита.

## 1. Техника эксперимента

На двух спектрометрах было выполнено три независимых эксперимента: *A*, *B* и *C*. Необходимость повторных экспериментов связана с быстрыми электронно-стимулированными изменениями энергетического положения малоинтенсивных спектральных особенностей. Во всех случаях фуллеритные пленки выращивались *in situ* испарением молекул  $C_{60}$  из расположенных в аналитических камерах сублимационных источников на атомно-чистую поверхность кремния Si(111) при комнатной температуре. Поверхность кремния очищалась ионами аргона до полного исчезновения Оже-линий углерода и кислорода. В качестве исходного материала в первом эксперименте (*A*) использовалась сажа с содержанием фуллеренов  $\sim 20\%$ , а во втором (*B* и *C*) — практически чистый (99.9%) фуллереновый порошок  $C_{60}$  [17]. Сублимационный источник предварительно подвергался многочасовому прогреву при температуре 200–250°C с целью обезгаживания и удаления из сажи молекул органических растворителей. Рабочая температура источника 320–350°C позволяла получать необходимые потоки молекул  $C_{60}$ , но была недостаточной для эффективного испарения графитоподобных фрагментов сажи в первом эксперименте (*A*). Давление в аналитических камерах во время напыления пленок поднималось до  $3-8 \cdot 10^{-9}$  Торр, но по завершении процесса быстро уменьшалось. Приготавливались пленки толщиной от 30 до 100 Å. Толщина пленок в нанометровом диапазоне и скорость их роста определялись по

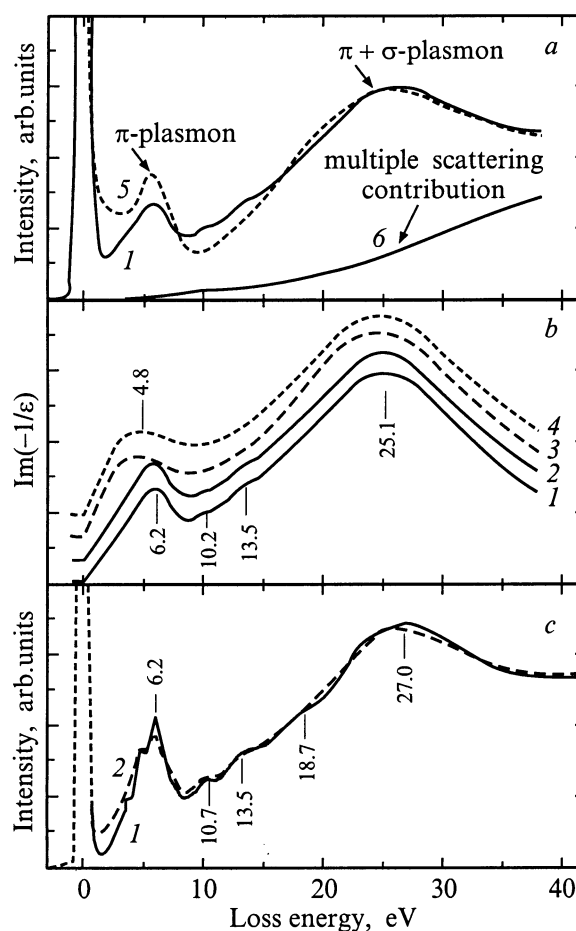
изменению относительных интенсивностей Оже-линий адсорбата и подложки [15]. В качестве контрольных были также исследованы спектры ХПЭЭ пирографита и графита, аморфизированного бомбардировкой ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 2000 eV и дозой  $Q = 5 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ . При этой дозе поверхностные слои стравливаются и концентрация дефектов достигает предельной величины для данной совокупности параметров пучка. Структура пирографита после ионной очистки восстанавливалась высокотемпературным отжигом.

Эксперименты *A* и *B* были выполнены с помощью оригинального многоканального по углу энергоанализатора типа "коническое зеркало" [18,19]. Прибор позволяет одновременно измерять энергетические распределения электронов, испускаемых образцом в диапазоне полярных углов от 0 до  $80^\circ$  с шагом в  $10^\circ$  при постоянном относительном либо абсолютном энергетическом разрешении. Измерения проводились в счетном режиме с постоянным абсолютным разрешением  $\Delta E = 0.7 \text{ eV}$  в эксперименте *A* и  $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$  в эксперименте *B* при энергии пропускания соответственно  $E = 100$  и  $30 \text{ eV}$ . Достигнутое во втором эксперименте относительно высокое разрешение практически ограничивалось лишь энергетическим разбросом первичного пучка электронов, формировавшегося в электронной пушке со специальным оксидным катодом. Для уменьшения погрешностей и выявления общих закономерностей полученные под разными углами спектры характеристических потерь суммировались. Эксперимент *C* был выполнен с использованием чистого исходного порошка на серийном электронном спектрометре LHS-11 Leybold с абсолютным энергетическим разрешением  $\Delta E = 0.9 \text{ eV}$ . Калибровка энергетической шкалы спектрометров определялась по пикам упруго рассеянных электронов и проверялась по известным значениям Оже-линий кремния и меди. Для более точного определения энергетического положения особенностей исходные спектры дважды дифференцировались численно ( $N(E) \rightarrow d^2N/dE^2$ ). Энергии первичных электронов  $E_0 = 1200$  (*A*),  $1000$  (*B*) и  $500 \text{ eV}$  (*C*) были выбраны много большими исследуемых энергетических потерь для того, чтобы получить информацию об объемных свойствах фуллерита, приблизить условия столкновений по переданному импульсу к условиям экспериментов "на прострел" и обоснованно сравнивать аналогичные результаты. Соответствующими выбранным энергиям длины пробега электрона без неупругого рассеяния оценивались по данным работы [20]:  $\lambda \sim 30$  (*A*),  $27$  (*B*) и  $20 \text{ \AA}$  (*C*). Таким образом, исследованные спектры неупругих характеристических потерь относятся к нескольким слоям молекул и действительно характеризуют объемные свойства фуллерита.

## 2. Результаты измерений и их обсуждение

2.1. Обзорные спектры ХПЭЭ. Спектры ХПЭЭ фуллерита  $\text{C}_{60}$  (кривые *1*), полученные в экспериментах *A* и *B* в широком диапазоне потерь энергии

рассеянных электронов, приведены на рис. 1, *a* и *c*. Наряду с узкой линией упруго рассеянных электронов, центр которой соответствует началу шкалы энергетических потерь, в спектрах выделяются широкие пики, соответствующие возбуждению плазменных колебаний  $\pi$ -электронов (энергия 6.2 eV) и всех валентных ( $\sigma + \pi$ )-электронов (энергия  $\sim 27 \text{ eV}$ ). Сопоставление спектров из двух экспериментов свидетельствует о хорошей воспроизводимости плазменных пиков по положению, форме и интенсивности. Более высокое энергетическое разрешение в эксперименте *B* даже без дифференцирования обнаруживает расположенные на плазменных пиках дополнительные особенности, связанные с возбуждением одноэлектронных молекулярных переходов. На рис. 1, *a* приведен также спектр пирографита (5). Все спектры нормированы на величину пика упруго



**Рис. 1.** Спектры ХПЭЭ из эксперимента *A*: *1* — исходный фуллерит, *5* — пирографит, *6* — вклад в спектры процессов многократного неупругого рассеяния электронов (*a*); функции потерь энергии электронов из эксперимента *A*: *1* — исходный фуллерит, *2* — фуллерит, подвергнутый электронному облучению с дозой  $Q \sim 1 \text{ C/cm}^2$ , *3* и *4* — фуллерит и графит, подвергнутые бомбардировке пучком ионов  $\text{Ar}^+$  (*b*); спектры ХПЭЭ из эксперимента *B*: *1* — исходный фуллерит, *2* — фуллерит, подвергнутый электронному облучению с дозой  $Q \sim 0.5 \text{ C/cm}^2$  (*c*).

рассеянных электронов, поэтому позволяют анализировать не только энергии, но и относительные вероятности неупругих возбуждений в фуллерите и графите. Из рисунка видно, что не только положение, но и интенсивности плазмонных пиков фуллерита и графита близки, что является отражением общего в электронном строении этих объектов. Однако есть и существенные различия. Во-первых, спектр фуллерита характеризуется значительно менее интенсивным континуумом в области низкоэнергетических потерь  $\Delta E < 2\text{eV}$ . Это различие обусловлено, с одной стороны, наличием у фуллерита довольно широкой запрещенной зоны ( $\Delta = 2.3\text{eV}$  [21]), придающей ему свойства диэлектрика и подавляющей переходы с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны, и с другой стороны, относительно высокой у графита плотностью свободных состояний вблизи уровня Ферми, обеспечивающей ему хорошую проводимость и высокую вероятность низкоэнергетических переходов в эти состояния. Во-вторых, пик  $\pi$ -плазмона фуллерита примерно на 25% ниже пика графита. Это отличие, очевидно, связано с промежуточным характером гибридизации атомных орбиталей фуллерита: между чистой  $sp^2$ -гибридизацией у графита и чистой  $sp^3$ -гибридизацией у алмаза, у которого нет слабосвязанных межплоскостных  $\pi$ -электронов и соответствующего  $\pi$ -плазмона. Причиной появления у фуллерита примеси  $sp^3$ -гибридизации может быть большая кривизна углеродной оболочки молекулы  $C_{60}$ , приводящая к увеличению перекрытия  $\pi$ -орбиталей внутри молекулы.

2.2. Функции потерь энергии электронов. На рис. 1, *b* изображены функции потерь энергии электронов  $\text{Im}(-1/\epsilon)$ , полученные в эксперименте А из спектров ХПЭЭ вычитанием вкладов как упруго рассеянных электронов, так и электронов, испытавших многократное рассеяние (кривая *b* на рис. 1, *a*). Последний определялся по известной методике [10], основанной на решении интегрального уравнения, которое связывает экспериментальный спектр неупругих потерь с функцией  $\text{Im}(-1/\epsilon)$ , усредненной по углу рассеяния. Наряду с функцией потерь исходного фуллерита (*I*) на рис. 1, *b* приведены функции фуллерита, подвергнутого электронному облучению (2), а также фуллерита и графита, аморфизированных пучком ионов  $\text{Ar}^+$  (3, 4). Один из главных выводов, которые можно сделать из анализа рис. 1, *b*, заключается в том, что в результате ионной бомбардировки из фуллерита и графита получаются очень близкие формы аморфного углерода, характеризующиеся практически одинаковыми функциями потерь. В отличие от исходных пирографита и фуллерита у облученных ионами углеродных форм значительно уменьшаются энергия ( $6.2 \rightarrow 4.0\text{eV}$ ) и интенсивность  $\pi$ -плазмонного пика. Последнее свидетельствует об образовании большого количества алмазных связей, характеризующихся  $sp^3$ -гибридизацией. Соответствующее этому процессу уменьшение концентрации ( $n_\pi$ ) "внеплоскостных"  $\pi$ -электронов является причиной уменьшения энергии  $\pi$ -плазмона ( $\hbar^2\omega_\pi^2 \cong 4\pi\hbar^2n_\pi e^2/m$ ).

Другой важный вывод, следующий из анализа функций потерь, заключается в том, что определение энергии  $(\sigma + \pi)$ -плазмона по положению пика исходного спектра ХПЭЭ приводит к большим систематическим ошибкам ( $\sim 2\text{eV}$ ): вершина  $(\sigma + \pi)$ -пика в спектрах ХПЭЭ сдвигается в сторону больших энергий ( $25.1 \rightarrow 27\text{eV}$ ) из-за резко возрастающего вклада многократного рассеяния (*b*). Поскольку величина этого вклада зависит от энергии первичных электронов и геометрии эксперимента, результаты работ, выполненных в различных условиях, могут значительно различаться и, как это было отмечено выше, действительно различаются. Вместе с тем из рис. 1, *a* видно, что указанный вклад (*b*) — монотонно и очень медленно меняющаяся функция, которую в широких энергетических окнах можно аппроксимировать линейной зависимостью. Поэтому энергетическое положение  $(\sigma + \pi)$ -плазмона определялось по минимуму второй производной экспериментальных спектров. Следует отметить, что для обнаружения столь широких пиков путем двойного дифференцирования необходимы спектры, измеренные с малыми статистическими погрешностями, а также процедура оптимального сглаживания исходных спектров.

2.3. Мультиполная структура  $(\sigma + \pi)$ -плазмона. На рис. 2 приведены довольно неожиданные результаты анализа дважды продифференцированных спектров ХПЭЭ, полученных в экспериментах А, В и С. Вместо одного  $(\sigma + \pi)$ -плазмонного пика дифференциальные спектры обнаруживают по крайней мере три пика с энергиями  $\hbar\omega_1 = 18.0 \pm 0.2$ ,  $\hbar\omega_2 = 23.1 \pm 0.3$ ,

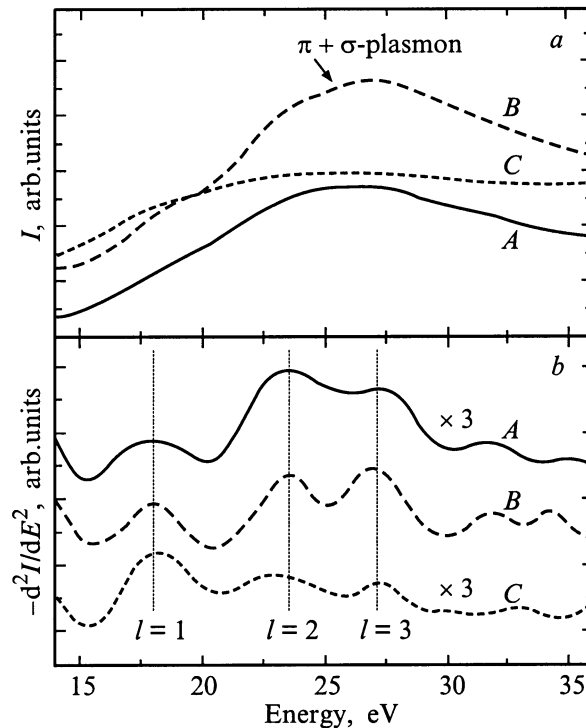


Рис. 2. "Истинные" (а) и дважды продифференцированные (b) спектры ХПЭЭ фуллерита  $C_{60}$ , полученные в экспериментах А, В и С.

Таблица 1. Потери энергии электронов в фуллерите C<sub>60</sub> eV

№	Настоящая работа $Q = 0.02$ [C/cm <sup>2</sup> ]	[3]	[4]	[9]	[10]	[11]	[12]	Идентификация
1	1.75	—	—	1.55	—	—	—	Экситон
2	2.40	2.15	2.1	2.2	—	—	—	Запрещенная зона
3	3.05	2.7	2.8	—	—	—	—	1–0.5; 0.5–1'
4	3.80	3.5	3.7	3.7	—	—	—	1–1' (НОМО–LUMO)
5	4.90	4.5	5.1	4.8	—	—	—	1–2'; 2–1'
6	5.60	—	—	—	5.6	5.6	—	1–3'
7	6.45	6.5	6.4	6.3	5.8	6.5	6.3	2–2', $\pi$ -плазмон
8	7.05	—	—	—	—	—	—	2–3'
9	7.65	—	7.5	7.6	—	—	—	3–1'
10	9.4	—	9.5	9.4	—	—	—	3–2'; 3'; 4–1'
11	—	—	—	10.2	—	—	—	4–2'; 3'
12	10.5	—	10.7	—	—	—	—	5–1'; 2'
13	14.2	—	15	12.8	—	—	—	—
14	18.0 ± 0.2	—	—	—	—	—	—	$\pi + \sigma$ -плазмон, 1 = 1
15	23.1 ± 0.3	—	—	—	—	—	—	$\pi + \sigma$ -плазмон, 1 = 2
16	26.9 ± 0.3	—	—	—	—	—	—	$\pi + \sigma$ -плазмон, 1 = 3
17	25	27	25.5	28	25	28	29.2	$\pi + \sigma$ -плазмон, среднее значение

$\hbar\omega_3 = 26.9 \pm 0.3$  eV. Воспроизводимость результата иллюстрируется практически полным совпадением спектров, измеренных в разное время, а также данными табл. 1, в которой приведены результаты обработки двадцати спектров трех экспериментов. Обнаруженные пики соответствуют дипольной, квадрупольной и октупольной модам плазмонного спектра кластера, описываемого формулой [22]

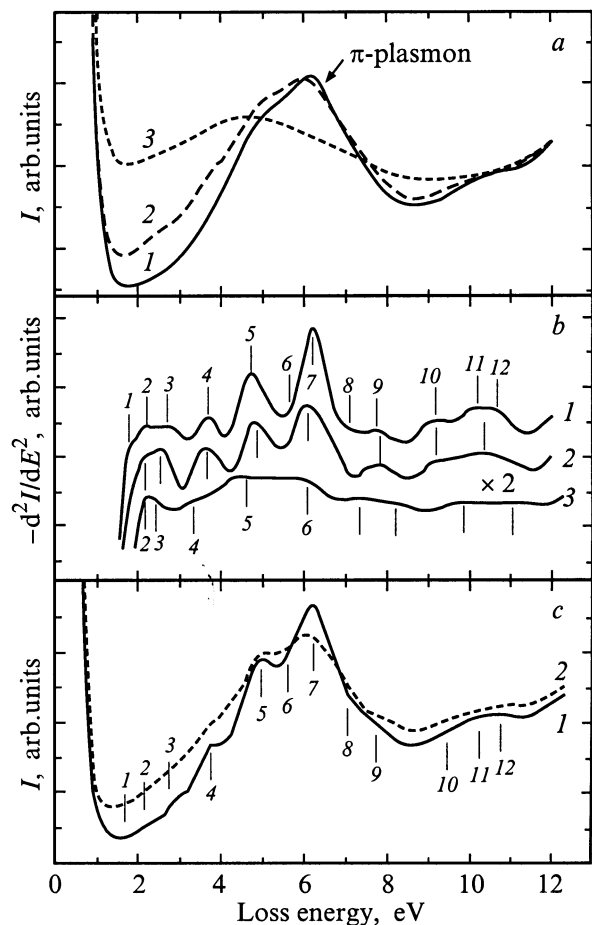
$$\hbar\omega_l = \sqrt{\frac{3l(l+1)}{2(2l+1)}} \hbar\omega_1. \quad (1)$$

Здесь  $l$  — угловой момент плазмона. Для дипольной моды  $l = 1$ . Полученные непосредственно из эксперимента энергии мод ( $\sigma + \pi$ )-плазменных колебаний электронов фуллерита C<sub>60</sub> оказались близкими к значениям соответствующих мод изолированной молекулы C<sub>60</sub>, определенным в эксперименте с молекулами-фуллеренами в газовой фазе [23]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что плазмонный спектр фуллерита имеет тонкую мультипольную структуру, очень близкую к структуре изолированной молекулы фуллерена.

2.4. Молекулярные переходы. Облучение фуллерита электронами, как это видно из кривых функций потерь, не приводит к столь большим изменениям электронного строения, как в случае ионного воздействия. Однако изменения все же происходят, причем происходят в том же направлении, и они существенны. Более наглядно этот вывод иллюстрируется ХПЭЭ спектрами фуллерита высокого разрешения, полученными в эксперименте В (рис. 1, с). В этих спектрах значительно контрастнее проявляются узкие и малоинтенсивные

пики, расположенные на широких плазмонных пиках и связанные с молекулярными переходами между заполненными и незаполненными уровнями фуллерена: 3.8; 4.9; 10.7 eV. В результате электронного облучения с дозой  $Q = 0.5$  C/cm<sup>2</sup> интенсивность  $\pi$ -плазмонного и молекулярного пиков уменьшается. Представленные на рис. 3 фрагменты ХПЭЭ спектров исходного (1) и облученного (2) фуллерита позволяют детализировать вывод об электронно-стимулированных изменениях электронной структуры фуллерита в направлении структуры аморфизированного графита (3). Помимо сделанных выше выводов о сглаживании  $\pi$ -плазмонного и молекулярных пиков анализ приведенных фрагментов позволил установить, что под действием электронного облучения, как и в случае ионной бомбардировки, уменьшается энергия  $\pi$ -плазмона, а интенсивность континуума в области энергий  $\Delta E < 1.5$  eV, меньших ширины запрещенной зоны, значительно возрастает, свидетельствуя об увеличении проводимости облученного электронами фуллерита.

Обратимся теперь к спектроскопическому анализу молекулярных переходов в фуллерите. Энергетическое положение молекулярных пиков определялось по минимумам вторых производных спектров ХПЭЭ. Рис. 3 позволяет проследить соответствие исходных ("истинных", рис. 3, а, с) и дважды продифференцированных (рис. 3, б) спектров и сделать вывод о надежности определения энергий молекулярных переходов даже в случае малоинтенсивных линий, которые характерны для экспериментов А и С, выполненных с относительно невысоким энергетическим разрешением. Энергии молекулярных переходов для неструктурированного фуллерита C<sub>60</sub> приведены в табл. 1 наряду с данными других работ. Из таблицы видно, что полученные в настоящей работе значения существенно больше опубликованных ранее.



**Рис. 3.** "Истинные" (a, c) и дважды про дифференцированные (b) спектры ХПЭЭ фуллерита  $C_{60}$ : 1 — исходный, 2 — подвергнутый электронному облучению, 3 — подвергнутый бомбардировке пучком ионов  $Ag^+$ . a и b — эксперимент А; c — эксперимент В. Энергии пронумерованных линий исходного фуллерита (кривая 1) приведены в табл. 1.

Остановимся на важном вопросе от идентификации наблюдаемых переходов. Линии 2 и 3 или энергетические потери 2.1–2.2 и 3.5–3.7 eV связывались в большинстве предыдущих работ соответственно с шириной запрещенной зоны фуллерита и переходом между наивысшей заполненной и наинизшей незазантой орбиталью молекулы  $C_{60}$ : НОМО-LUMO или  $h_u - t_{1u}$ . Приблизительную идентификацию других потерь можно выполнить, используя значения максимумов плотности заполненных (1, 2, 3, ...) и незазантых ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) состояний, которые приведены в табл. 2. Эти значения получены из спектров плотности заполненных и свободных состояний, измеренных в работе [21] методами обычной и обращенной фотоэлектронной спектроскопии. Экспериментальные максимумы плотности состояний сопоставлены в табл. 2 с молекулярными орбиталями ( $h_u$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{1g}$ , ...), формирующими эти максимумы. Указанное соответствие устанавливалось с использованием расчетных данных [24].

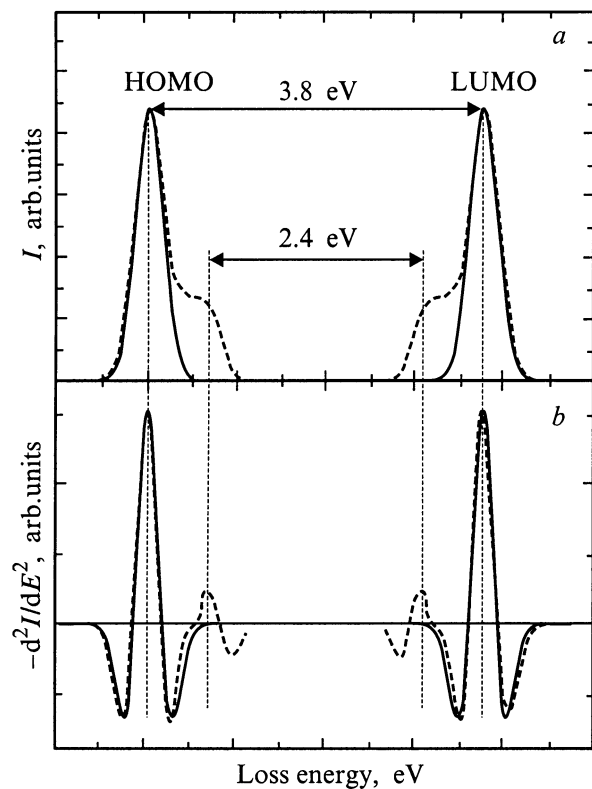
Идентификация молекулярных переходов приведена в последнем столбце табл. 1. Интенсивная потеря 3.05–2.9 eV, находясь между значением ширины запрещенной зоны и переходом НОМО-LUMO ( $1-1'$ ), соответствует энергиям переходов "НОМО-дно зоны проводимости" ( $1-0.5'$ ) и "вершина валентной зоны-LUMO" ( $0.5-1'$ ). Линии под номерами 4, 5 и 6 образуют серию переходов из НОМО в первое, второе и третье свободные состояния. Линии 5, 7 и 8 — из второго заполненного в первое, второе и третье свободные и т.д. Особый интерес представляет энергетическая потеря 1.75 eV. Она меньше ширины запрещенной зоны и практически совпадает с расчетным значением энергии синглетного экситона 1.79 eV [25]. Поэтому мы делаем вывод о наблюдении синглетного экситона в фуллерите. Ранее о наблюдении триплетного экситона (1.55 eV) сообщалось в [9]. Интенсивность экситонного пика быстро уменьшается при электронном облучении. Уменьшается и энергия экситона. Последнее, как будет показано далее, связано с уменьшением ширины запрещенной зоны облучаемого фуллерита. Высокая чувствительность экситонной особенности к деструктивным воздействиям может быть использована для характеристики структуры совершенного фуллерита и индикации первых признаков его полимеризации.

Важные выводы можно сделать в отношении энергетической потери, соответствующей ширине запрещенной зоны. Прежде всего следует отметить, что установленное нами значение 2.4 eV существенно превосходит полученные ранее (2.1–2.2 eV; табл. 1) и также может быть использовано для характеристики неполимеризованного фуллерита. Информативен и сам факт обнаружения потери по минимуму второй производной спектра ХПЭЭ. Он позволяет сделать вывод о форме плотности состояний вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости: эти области должны иметь форму если не пиков, то обрывающихся в сторону запрещенной зоны ступенек (рис. 4). В противном случае (случае плавно спадающих хвостов от пиков

**Таблица 2.** Энергии переходов между максимумами плотности занятых (1, 2, 3, ...) и свободных ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) состояний, определенные по данным эксперимента [21] (eV)

Свободные	Занятые				
	1 ( $h_u$ )	2 ( $g_g + h_g$ )	3 ( $g_u + t_{2u} + h_g + t_{1u}$ )	4	5
$1'$	3.5	5.0	7.2	8.5	9.7
( $t_{1u} + t_{1g}$ )					
$2'$	4.7	6.1	8.3	9.6	10.8
( $h_g + t_{2u} + h_u$ )					
$3'$	5.7	7.1	9.3	10.6	11.8
( $g_g$ )					

Примечание. Соответствие максимумов орбиталям ( $h_u$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{1g}$ , ...) устанавливалось по расчетным данным [24]. Для состояний 4 и 5 расчетные данные в [23] отсутствуют.

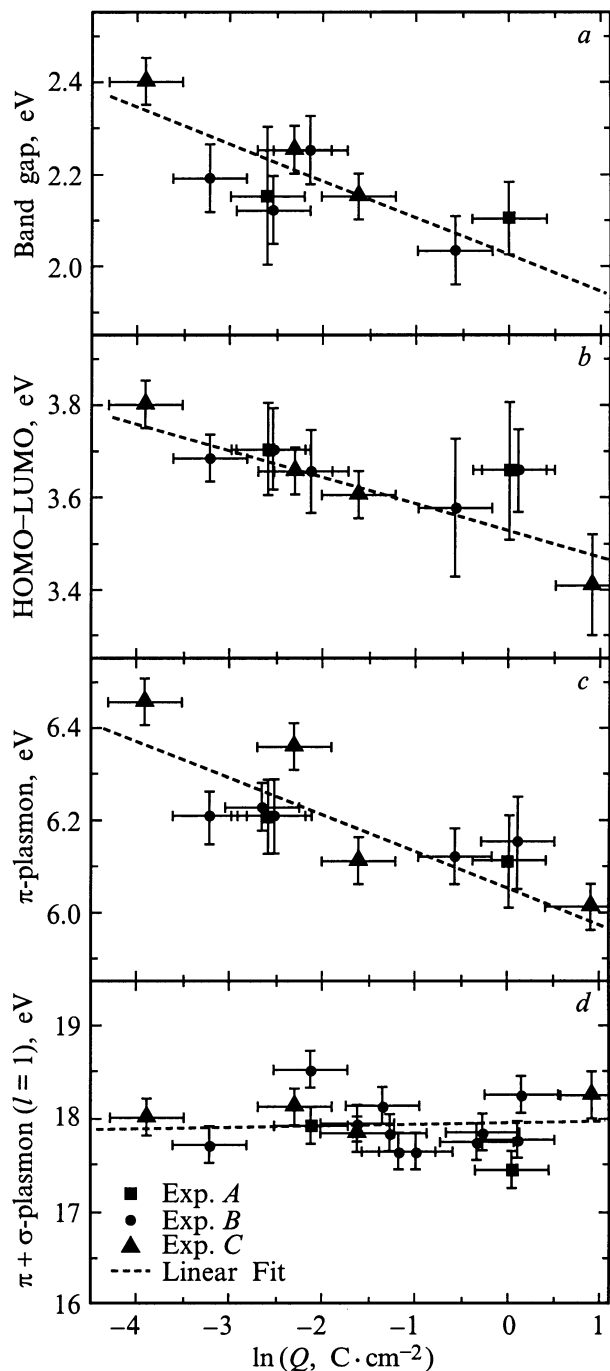


**Рис. 4.** Схематические плотности заполненных (НОМО) и незанятых (LUMO) состояний в окрестности запрещенной зоны изолированной молекулы фуллерена (сплошная кривая) и фуллерита (пунктир) (а). Вторые производные (со знаком "–") тех же плотностей состояний (б).

НОМО и LUMO, свойственных изолированной молекуле), во второй производной ХПЭЭ-спектров минимум невозможен. Можно предположить, что увеличение плотности состояний и появление ступенек вблизи запрещенной зоны происходит в результате формирования кристалла-фуллерита из отдельных молекул. В процессе электронно-стимулированной полимеризации и деструкции фуллерита в запрещенной зоне появляются дополнительные состояния, увеличивающие проводимость. Однако их плотность не превышает высоты краев зоны, и в ХПЭЭ-спектрах соответствующая потеря продолжает проявляться. Поэтому наблюдение в полимеризованном фуллерите "запрещенной зоны" не противоречит сделанному выше выводу о значительном увеличении его проводимости.

2.5. Электронно-стимулированная трансформация электронной и плазменной структур. Совокупность всех данных, полученных в экспериментах А, В и С, позволила построить зависимость энергий молекулярных переходов и плазмонов от дозы электронного облучения. На рис. 5 приведены примеры, иллюстрирующие электронно-стимулированное уменьшение ширины запрещенной зоны (а), энергий перехода НОМО-LUMO (б) и  $\pi$ -плазмона (с), энергий перехода  $\pi + \sigma$ -плазмона (д) фуллерита  $C_{60}$  от дозы  $Q$  электронного облучения в диапазоне  $Q = 0.02 - 3.0 \text{ C/cm}^2$ . Пунктиром отмечена линейная аппроксимация экспериментальной зависимости.

определялись в каждой точке по данным, полученным в каждом из угловых каналов многоканального по углу спектрометра. Типичная величина погрешности составляла  $\pm 0.1 - 0.2 \text{ eV}$ . В эксперименте С электронов детектировалось в несколько раз больше, и погрешность измерений не превышала  $\pm 0.05 - 0.10 \text{ eV}$ . Рис. 5 демонстрирует



**Рис. 5.** Зависимости ширины запрещенной зоны (а), энергии молекулярного перехода НОМО-LUMO (б), энергии  $\pi$ -плазмона (с) и энергии дипольной моды ( $\sigma + \pi$ )-плазмона (д) фуллерита  $C_{60}$  от дозы  $Q$  электронного облучения в диапазоне  $Q = 0.02 - 3.0 \text{ C/cm}^2$ . Пунктиром отмечена линейная аппроксимация экспериментальной зависимости.

ет очень значительные, достигающие 0.4 eV, электронно-стимулированные "красные" сдвиги энергии  $\pi$ -плазмона и молекулярных переходов. Большой "красный" сдвиг  $\pi$ -плазмона свидетельствует о значительном уменьшении концентрации "внеплоскостных"  $\pi$ -электронов и увеличении доли  $sp^3$ -гибридизированных электронов. Наблюдаемое уменьшение энергий молекулярных переходов, ширины запрещенной зоны и энергии экситона вызваны "стягиванием" заполненных и свободных молекулярных уровней к уровню Ферми, т.е. повышением заполненных и понижением незанятых уровней. Очевидная первопричина такой трансформации молекулярных уровней заключается в полимеризации фуллерита вследствие обобществления "внеплоскостных"  $\pi$ -электронов и образования химических связей между молекулами. Однако конкретный механизм влияния полимеризации на структуру молекулярных уровней остается неясным. Очевидно, что обсуждаемая трансформация электронной структуры фуллерита не может сильно повлиять на концентрацию всех ( $\sigma + \pi$ )-валентных электронов. Поэтому можно ожидать, что энергия ( $\sigma + \pi$ )-плазмона будет слабо зависеть от дозы облучающих электронов. И действительно, это предположение полностью подтверждается рис. 5, *d*, демонстрирующим отсутствие дозовой зависимости энергии дипольной моды ( $\sigma + \pi$ )-плазмона.

Обнаруженные изменения спектра ХПЭЭ позволяют сделать вывод о трансформации электронной структуры фуллерита в направлении структуры аморфного углерода. При этом на начальных стадиях вследствие возбуждения валентных электронов внешними электронами возникают межмолекулярные химические связи и образуются полимерные цепочки, которые повышают проводимость фуллерита. Дальнейшее увеличение дозы облучающих электронов может приводить к значительной деструкции молекул  $C_{60}$  и приближению электронных свойств фуллерита к свойствам аморфного углерода.

## Список литературы

- [1] J.F. Armbruster, H.A. Romberg, P. Schweiss, P. Adelman, M. Knupfer, J. Fink, R.H. Michel, J. Rockenberger, F. Henrich, H. Schreiber, M.M. Kappes. *Z. Phys.* **B95**, 469 (1994).
- [2] D. Li, S. Velasquez, S.E. Schnatterly. *Phys. Rev.* **B49**, 2969 (1994).
- [3] E. Sohmen, J. Fink, W. Kratschmer. *Z. Phys. B: Condens. Matter.* **86**, 87 (1992).
- [4] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito, H. Shinohara. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1817 (1991).
- [5] Y. Saito, H. Shinohara, A. Ohshita. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1145 (1991).
- [6] P.L. Hansen, P.J. Fallon, W. Kratschmer. *Chem. Phys. Lett.* **81**, 367 (1991).
- [7] Dongmei Li, Steven Velasquez, S.E. Schnatterly. *Phys. Rev.* **B49**, 2969 (1994).
- [8] G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, A.A. Lucas, W. Kratschmer. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2171 (1991).
- [9] A. Licas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin. *Phys. Rev.* **B45**, 12 694 (1992).
- [10] Yu.M. Shul'ga, V.I. Rubtsov, A.S. Lobach. *Z. Phys.* **B93**, 327 (1994).
- [11] A.M. Shikin, S.A. Gorovikov, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. *Mol. Mat.* **4**, 113 (1994).
- [12] W.M. Tong, D.A.A. Olberg, H.K. You, R.S. Williams, S.J. Anz, M.M. Alvarez, R.L. Whetten, Y. Rubin, F.N. Diederich. *J. Chem. Phys.* **95**, 4709 (1991).
- [13] J.H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troullier, R.E. Haufler, R.E. Smalley. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
- [14] P.Y. Benning, D.M. Poirier, T.R. Ohno, Y. Chen, M.B. Jost, F. Stepniak, G.H. Kioll, J.H. Weaver. *Phys. Rev.* **B45**, 6899 (1992).
- [15] В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. *ФТТ* **39**, 187 (1997).
- [16] Yu.S. Gordeev, V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov. *Mol. Mat.* **11**, 91 (1998).
- [17] Д. Афанасьев, И. Блинов, А. Богданов, Г. Дюжев, В. Каратаев, А. Кругликов. *ЖТФ* **64**, 76 (1994).
- [18] В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. Патент РФ № 1814427. Бюллетень изобретений *11*, (1995).
- [19] V.V. Shnitov, V.M. Mikoushkin, A.V. Zacharevich. In Abstracts of the Fourteenth European Conference on Surface Science (ECOSS-14). Leipzig (1994). P. 76.
- [20] J.E. Rowe, P. Rudolf, L.H. Tjeng, R.A. Malic, G. Meigs, C.T. Chen, J. Chen, E.W. Plummer. *International Journal of Modern Physics* **B6**, 3909 (1992).
- [21] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3924 (1992).
- [22] G. Barton, C. Eberlein. *J. Chem. Phys.* **95**, 1512 (1991).
- [23] L.G. Gerchikov, P.V. Efimov, V.M. Mikoushkin, A.V. Solov'yov. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2707 (1998).
- [24] S. Satio, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991).
- [25] C. Reber, L. Yee, J. Mc Kierman, J.I. Zink, R. Stanley Williams, W.M. Tong, A.A. Ohlberg, R.L. Whetten, F. Diederich. *J. Phys. Chem.* **95**, 2127 (1991).