

УДК 621.315.592

# Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов

## Обзор

© Т.Л. Макарова

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

(Получен 26 июня 2000 г. Принят к печати 22 июня 2000 г.)

Рассматривается зонная структура, оптические, фотоэлектрические и транспортные свойства твердых тел, состоящих из фуллереновых молекул, соединенных ван-дер-ваальсовыми связями, а также находящихся в полимеризованном состоянии. Особое внимание уделено различным механизмам полимеризации.

Открытые в 1985 году [1] фуллерены широко исследуются с тех пор, как был показан простой способ их производства [2], а также обнаружена сверхпроводимость в соединении со щелочными металлами [3]. Десятилетняя история интенсивного изучения фуллеренов привела к появлению десяти тысяч научных работ. Многообразные фуллереновые производные можно условно разделить на следующие группы: ван-дер-ваальсовы кристаллы, полимеризованные фуллериты, интеркалированные соединения, экзоэдральные, эндоэдральные и замещенные фуллерены. В данной работе рассматриваются проблемы, которым уделено недостаточное внимание в монографиях [4–7], т.е. свойства фуллеренов как материалов с полупроводниковой зонной структурой и изменение этих свойств при возникновении между кластерами связей, более прочных, нежели ван-дер-ваальсовы. Необходимость такого подхода к анализу существующих работ можно проиллюстрировать, например, тем фактом, что разброс теоретических и экспериментальных значений запрещенной зоны фуллерена  $C_{60}$  составляет 1.43–2.35 эВ. Статья не затрагивает проблемы сверхпроводимости фуллеритов и поведения фуллеренов под давлением, так как исчерпывающую информацию по данным вопросам можно найти в обзорах [8,9].

## Структурные особенности фуллеренов

### Непланарность. Различные длины связей

Электронная структура фуллеренов, как и всех углеродных соединений, определяется  $\pi$ -электронной системой. С химической точки зрения фуллерены могут рассматриваться как трехмерные аналоги планарных ароматических соединений, но с той существенной разницей, что сопряжение  $\pi$ -электронной системы непрерывно. Неplanарность молекул приводит к сильным напряжениям, и в результате фуллерены термодинамически менее стабильны, чем графит [6]. Для простоты принято говорить, что углеродные атомы фуллереновой клетки имеют гибридизацию  $sp^2$ . Однако это не совсем так,

поскольку такое возможно только для планарных структур, а отклонение приводит к частичной регбридизации. Для  $C_{60}$  примешивание  $\sigma$ -связей приводит к состоянию  $sp^{2.278}$  [10].

Существенной особенностью фуллеренов, определяющей как электронные свойства, так и способность к формированию связей между молекулами, является чередование связей. Связи, которыми соединяются 2 гексагона ([6,6]-связь, 1.39 Å), — двойные и они короче, чем одиночные связи на границе пентагона и гексагона ([5,6]-связь, 1.45 Å). Чередование связей нельзя объяснить неplanарностью и напряжением каркаса: напряжение есть следствие пирамидальной структуры  $\sigma$ -связей и не имеет отношения к их длине. Кроме того, различия в длине связей ослабевают для  $C_{60}^{6-}$  и исчезают для  $C_{60}^{12-}$  [11]. Следовательно, причина состоит в заселенности молекулярных орбиталей. 60  $\pi$ -электронов бакминстерфуллерена распределены следующим образом. Полностью заполнены оболочки  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , принимающие соответственно 2, 6, 10, 14 и 18 электронов; итого 50. Полное заполнение ведет к тому, что угловые моменты распределены равномерно; гипотетическая молекула  $C_{60}^{10+}$  не имеет отклонений от икосаэдрической симметрии и не имеет различий в длине связей. Оставшиеся 10 электронов занимают пятый  $h$ -уровень, который может вместить 22 электрона. В икосаэдрической симметрии уровень  $s$  орбитальным квантовым числом  $l = 5$  расщепляется на неприводимые представления  $H_u + T_{1u} + T_{2u}$ . Нижний уровень в нейтральной молекуле  $H_u$  оказывается полностью заполнен десятью электронами, которые образуют конфигурацию, полностью аналогичную конфигурации локализованных  $\sigma$ -орбиталей вдоль [6,6]-связей. Это приводит к слабой локализации  $\pi$ -электронов вдоль ребра между гексагонами. Добавление 12 электронов на свободные уровни  $t_{1u}$  и  $t_{2u}$  возвращает симметрию, и длина связей выравнивается [6].

Расчетные длины связей и собственных колебаний молекулы [12] находятся в хорошем согласии с экспериментом: комбинационное рассеяние света, инфракрасное поглощение, неупругое нейтронное рассеяние [13,14].

## Ориентационная структура $C_{60}$

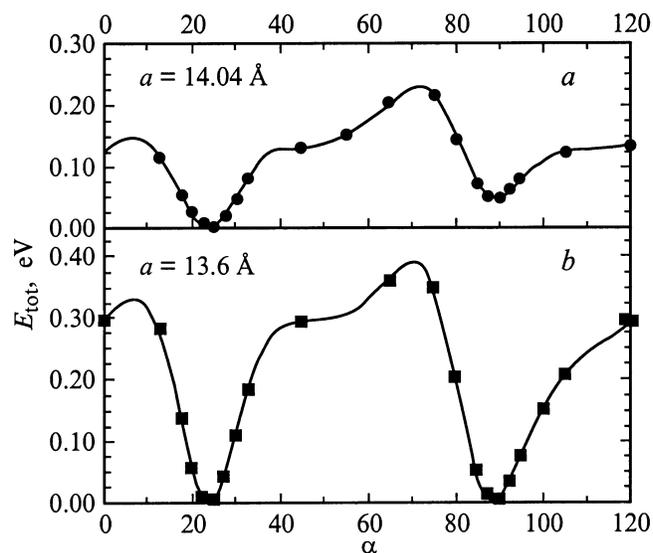
Ориентация молекул влияет на такие черты электронной структуры, как вырождение, дисперсия, ширина зон, положение экстремумов валентной зоны и зоны проводимости [15]. Можно выделить как минимум 4 различных состояния твердотельного  $C_{60}$ : стекольная фаза, простая кубическая (ПК) решетка, фаза квазисвободного вращения (чаще всего гранецентрированная кубическая (ГЦК), однако встречались сообщения о гексагональной плотной упаковке) и полимеризованная фаза.

Считается, что при температурах выше 249–260 К молекулы вращаются свободно, имеют квазисферическую форму и образуют ГЦК решетку. Но даже в этой фазе вращение не полностью свободно, поскольку существует сильная интермолекулярная ориентационная корреляция. Вблизи температуры ориентационного перехода размер коррелированных кластеров достигает 40 Å [16]. При низких температурах кристалл переходит в простую кубическую решетку с 4 молекулами в элементарной ячейке. Переход не связан с перемещением молекул, а вызван лишь взаимным упорядочением. Вращательное движение сменяется скачкообразным и либрационным движением около равновесной ориентации [17,18]. При температуре 90 К скачки замерзают и происходит стекольный переход.

Упорядочение в простой кубической фазе не является полным, поскольку возможны две ориентации молекул. Насыщенные электронами межпентагонные связи могут быть направлены на бедные электронами грани пентагонов (pentagon,  $P$ -ориентация) или гексагонов (hexagon,  $H$ -ориентация).  $P$ -ориентация имеет энергию на 40 мэВ меньше, чем  $H$ -ориентация, барьер между двумя минимумами составляет 130 мэВ на молекулу. На рис. 1 показаны расчетные зависимости полной энергии фуллерита в зависимости от ориентации молекул [19]. Более глубокий минимум соответствует  $P$ -ориентации.

Ориентационные состояния претерпевают огромные изменения при приложении давления, что подробно рассматривается в обзоре [9]. Возрастание внешнего давления замедляет вращение молекул и увеличивает вращательную анизотропию. Следовательно, давление индуцирует переход в ПК фазу. Кроме того,  $H$ - и  $P$ -ориентации имеют различную постоянную решетки. Этим объясняется маленький коэффициент термического расширения фуллерита: расширение сопровождается реориентацией. Из рис. 1 следует, что для постоянной решетки  $a = 13.6$  Å, соответствующей давлению 1.5 ГПа, обе ориентации равновероятны.

При 260 К пентагональная ориентация составляет 60%. Прикладывая давление, можно сдвинуть равновесие в сторону  $H$ -ориентации и создать полностью ориентированную фазу  $C_{60}$  [20], несмотря на то что экспоненциальный характер распределения  $P$ - и  $H$ -ориентаций в принципе запрещает существование какой-либо полностью ориентированной фазы. Скачкообразного изменения фазы можно ожидать, если учитывать не только вращение



**Рис. 1.** Полная энергия на молекулу  $C_{60}$  как функция угла поворота в структуре  $Pc3$  для двух различных постоянных решетки; значение  $a = 13.6$  Å соответствует внешнему давлению 1.5 ГПа [19].

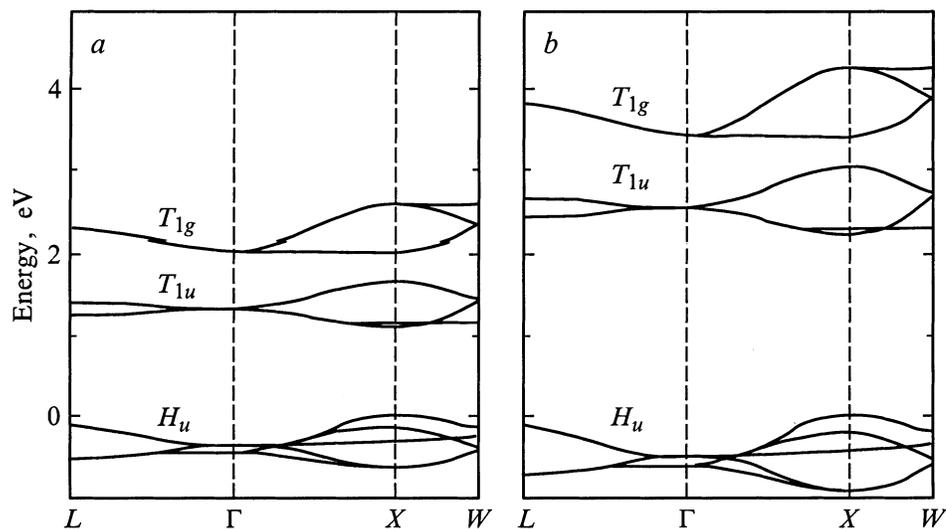
одной молекулы, но и когерентное коллективное движение всех молекул. Разумно предположить, что кристалл состоит из большого числа  $P$ - или  $H$ -ориентированных микромонов, а не из смеси беспорядочно ориентированных молекул. Переключение в полностью ориентированную фазу произойдет, когда ориентированы 11 молекул из 12. Можно предполагать, что однажды сформированная  $H$ -фаза будет сохранять стабильность до фазового перехода.

## Электронная структура $C_{60}$

Поскольку электронная структура фуллеренов рассматривается практически во всех монографиях [4–7], приведем лишь основные данные. Сведения об области энергий вокруг уровня Ферми на сегодняшний день остаются противоречивыми. Зонная структура  $C_{60}$  в ГЦК решетке сходна со строением энергетических уровней изолированного кластера  $C_{60}$ . Фуллерит  $C_{60}$  — полупроводник с минимумом энергетической щели в точке  $X$  зоны Бриллюэна. Расчеты в приближении квазичастиц предсказывают величину щели НОМО–LUMO<sup>1</sup> 2.15 эВ [21], метод локальной плотности дает явно заниженное значение 1.5 эВ [22] (рис. 2). Значения запрещенной зоны, полученные различными методами, представлены на рис. 3.

Наиболее надежным значением для энергетического расстояния между серединами зон НОМО и LUMO можно считать 3.36 эВ [32] при теоретическом значении 3 эВ [21]. Ионизационный потенциал равен 7.58 эВ [33] или 7.62 эВ [34], средство к электро-

<sup>1</sup> НОМО — highest occupied molecular orbital, LUMO — lowest unoccupied molecular orbital.



**Рис. 2.** Расчет положения высших заполненных молекулярных орбиталей ( $H_u$ ), низших незаполненных молекулярных орбиталей ( $T_{1u}$ ) и следующих высших орбиталей ( $T_{1g}$ ) для нелегированного твердотельного  $C_{60}$  в структуре  $Fm\bar{3}$ : *a* — методом локальной плотности; *b* — методом квазичастиц [21].

ну 2.65 эВ [35,36], энергия низшего триплетного состояния 1.7 эВ [37]. Работа выхода для аморфных пленок  $C_{60}$  определена как 4.53 эВ [38].

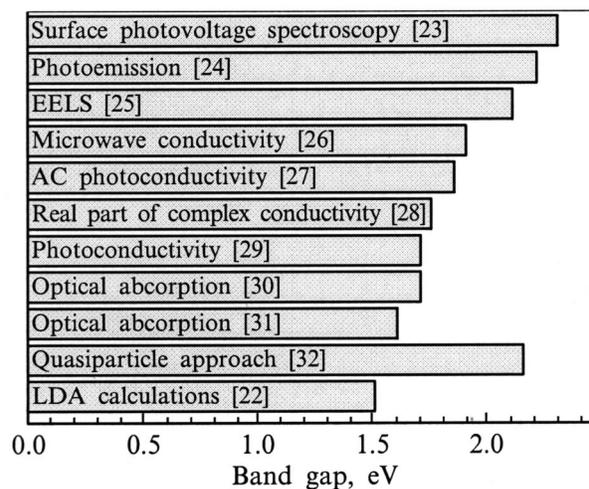
Сопоставление спектров поглощения электронами *s*-оболочки углеродного атома  $C_{1s}$  указывает на существенное сходство электронной структуры и электрон-электронных взаимодействий кластеров  $C_{60}$  в газофазном и твердотельном состоянии. Твердотельные взаимодействия играют несущественную роль в новом материале, и эффекты корреляции электронов преимущественно внутримолекулярные [39].

Энергия кулоновского взаимодействия между молекулами  $U = 1.6$  эВ [24]. Такое значение  $U$  должно приводить к возникновению экситонов Френкеля в районе 1.5–2 эВ. В работе [40] представлены как расчетные значения экситонных энергий (1.58 и 1.30 эВ), так и измеренные (1.83 и 1.55 эВ). Возникновение экситонов Френкеля и экситонов с переносом заряда (charge transfer: СТ-экситоны), характеризующихся тем, что возбужденный электрон находится на одной молекуле, а дырка на другой, подробно рассмотрено в работах [41,42].

Последовательное изучение зонной структуры фуллереновых пленок было проведено методом спектроскопии поверхностной фотоэдс [23,43–45]. Суть метода состоит в измерении изменения поверхностного потенциала при облучении. Потенциал изменяется вследствие фотостимулированной эмиссии носителей из поверхностных состояний в объеме. Формирование поверхностного сигнала требует как фотогенерации, так и разделения носителей заряда. Поэтому измеряемый отклик содержит как ширину зоны, так и характеристики состояний в зоне. Получены следующие характеристики: край подвижности 2.25 эВ, оптическая зона 1.65 эВ. Кроме того,

существуют хвосты, простирающиеся в оптическую зону пленок  $C_{60}$ , а также другие глубокие состояния в зонах. Акцепторный уровень расположен на 0.8 эВ ниже хвоста зоны проводимости, донорный — на 1.25 эВ выше хвоста валентной зоны (рис. 4).

Отжиг при умеренных температурах уменьшает плотность состояний в зонах. При отжиге увеличивает сигнал фотоэдс при 2.25 эВ и уменьшается сигнал при 1.65 эВ. Улучшение кристалличности уменьшает плотность состояний снаружи зоны, увеличивая время жизни носителей. Сигнал при 1.65 эВ одинаков для бескислородных и кислородонасыщенных пленок, следовательно, кислород не является причиной образования хвостов зон. Происхождение состояний в зоне, скорее, следствие динамической неупорядоченности,



**Рис. 3.** Значения запрещенной зоны фуллерена  $C_{60}$ , полученные в различных работах.

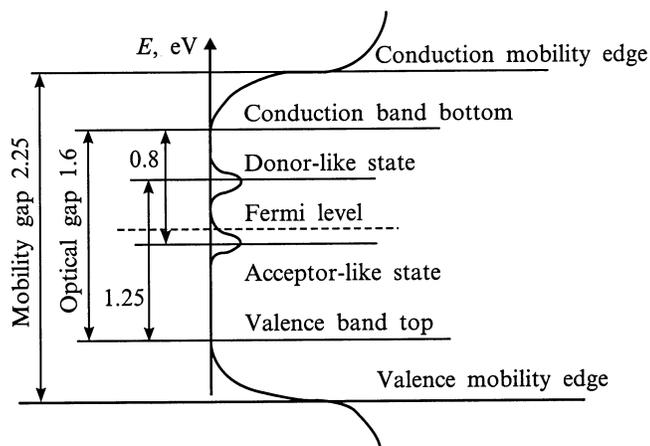


Рис. 4. Схема электронной структуры тонких пленок  $C_{60}$  [43].

вызванной вращением молекул, чем статической, такой как структурная, композиционная, топологическая разупорядоченность.

При облучении пленки дневным светом на воздухе уменьшается сигнал поверхностной фотоэдс от донорных состояний и увеличивается сигнал от акцепторных состояний. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показано, что содержание парамагнитных дефектов  $C_{60}^+$  увеличивается. Предполагается, что донорный уровень обусловлен несвязанным интеркалированным кислородом, акцепторный возникает при его химической реакции с фуллереном. Вероятно, что увеличение как пика при  $E_V + 1.25$  эВ, так и числа парамагнитных центров является следствием увеличения числа оборванных углеродных связей.

## Оптические свойства фуллеренов

В общих чертах оптические свойства фуллеренов  $C_{60}$  следующие. Спектр инфракрасного (ИК) поглощения содержит 4 линии: 527, 576, 1183, 1429  $\text{см}^{-1}$ . Спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях содержит пики, соответствующие разрешенным оптическим переходам в области 3.5–5.6 эВ, а также экситонам при энергиях меньше 3 эВ. Коллективные возбуждения приводят к существованию двух типов плазмонов,  $\pi$  и  $\pi + \sigma$ , соответствующих возбуждениям  $\pi$ -электронов или всей электронной системы в целом. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) содержат 2 "дыхательные"  $A_g$ -моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы (497  $\text{см}^{-1}$ ) и пентагонов (1469  $\text{см}^{-1}$ ), и 8  $H_g$ -мод: 270, 433, 709, 773, 1103, 1253, 1424, 1576  $\text{см}^{-1}$ . ИК и КР спектроскопия фуллеренов описана в монографиях [4,5,7]. Энергии электронных переходов были рассчитаны в [46–49]. Оптические переходы между зонами НОМО и LUMO запрещены по симметрии, и в данном разделе внимание в основном уделяется краю фундаментального поглощения, изучае-

мого по спектрам оптического поглощения в видимой и УФ областях [30,31,50–52], эллипсометрическим спектрам пленок [53,54] (рис. 5) и монокристаллов [55].

В целом спектры оптического поглощения фуллереновых пленок можно описать, пользуясь понятиями, привычными для аморфных полупроводников. Оптическая зона составляет 1.8–1.9 эВ для  $C_{60}$ , 1.66 эВ для  $C_{70}$  [56], наблюдается хвост Урбаха и подзонное поглощение на дефектах. Измерения поглощения в видимой области в зависимости от температуры, гидростатического давления, магнитного поля показали, что структуры в области края поглощения обязаны своим происхождением экситонам [57].

В работе [58] энергетический интервал вблизи края поглощения разбит на 3 области, отмеченные буквами А, В, С на рис. 6. В области А оптическая зона может быть найдена из уравнения

$$\alpha(E)h\nu \propto (E - E_0)^2. \quad (1)$$

В области В край поглощения имеет характерную форму Урбаха:

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp(E - E_1)/E_u. \quad (2)$$

При 77 и 293 К были получены значения  $E_0 = 1.7$  и 1.65 эВ, параметр Урбаха  $E_u = 30$  и 37 мэВ. В области С при обеих температурах наблюдалось субподзонное поглощение на примесях. Край оптического поглощения и параметр хвоста Урбаха в области  $T < 150$  К не зависят от температуры, медленно изменяются в области  $150 < T < 260$  К и быстро при  $T > 260$  К. Подзонное поглощение увеличивается при длительной экспозиции пленок на воздухе, однако на наклоне "хвоста" Урбаха это не отражается. Следовательно, хвост Урбаха не является следствием интеркаляции кислорода, а свойством, присущим самому материалу  $C_{60}$ . Температурная зависимость объясняется с точки зрения корреляции между плотностью электронных состояний, ориентационным разупорядочением молекул и структур-

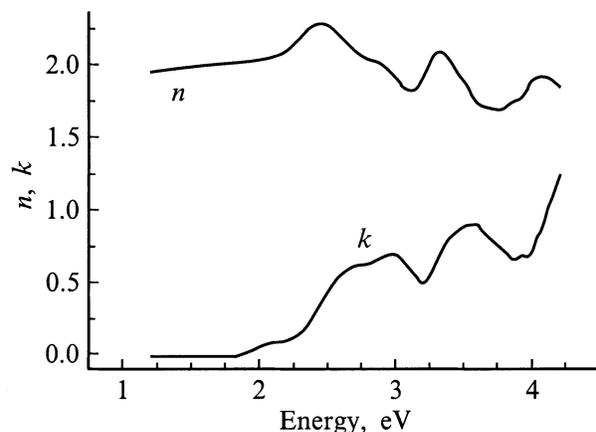
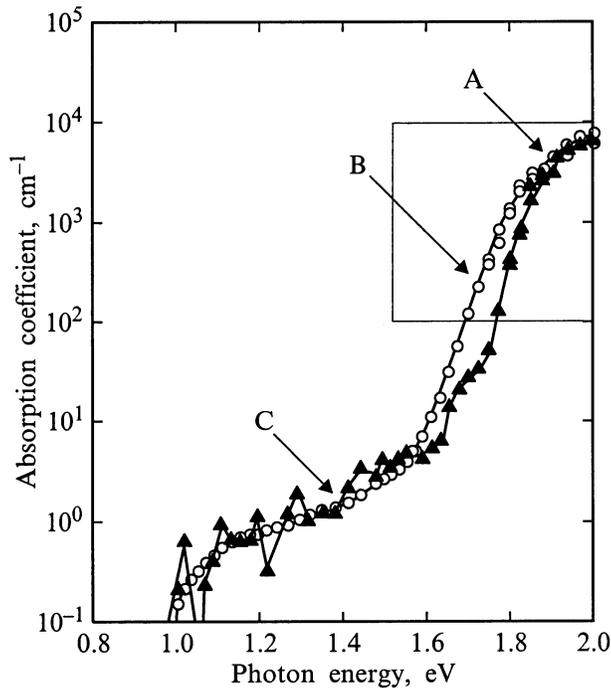
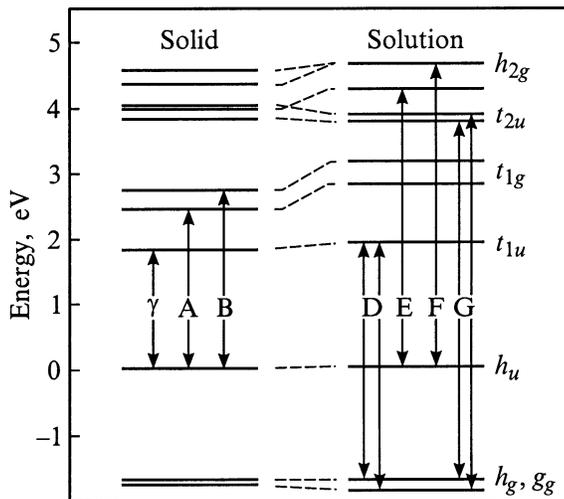


Рис. 5. Спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции поликристаллической пленки  $C_{60}$  на кремнии, измеренные методом спектроскопической эллипсометрии.



**Рис. 6.** Оптическое поглощение пленки  $C_{60}$  толщиной 5 мкм, измеренное методом фототермической отклоненной спектроскопии. Температура измерений: треугольники — 77 К, кружки — 293 К [58].



**Рис. 7.** Уровни энергии электронов в твердотельном  $C_{60}$  и в растворе  $C_{60}$  в *n*-гексане [30].

ным фазовым переходом. При высоких температурах, когда молекулы  $C_{60}$  приобретают возможность свободного вращения, активируются вращательные, либрационные и межмолекулярные вибрационные степени свободы. Кроме того, активируются дополнительные фоновые моды, появляющиеся вследствие флуктуаций межмолекулярных состояний. В фазе свободного вращения усиливаются электрон-фононные взаимодействия. Вклад как термического, так и структурного разупорядочения в

параметр хвоста Урбаха приводит к его быстрому росту при температуре выше 260 К.

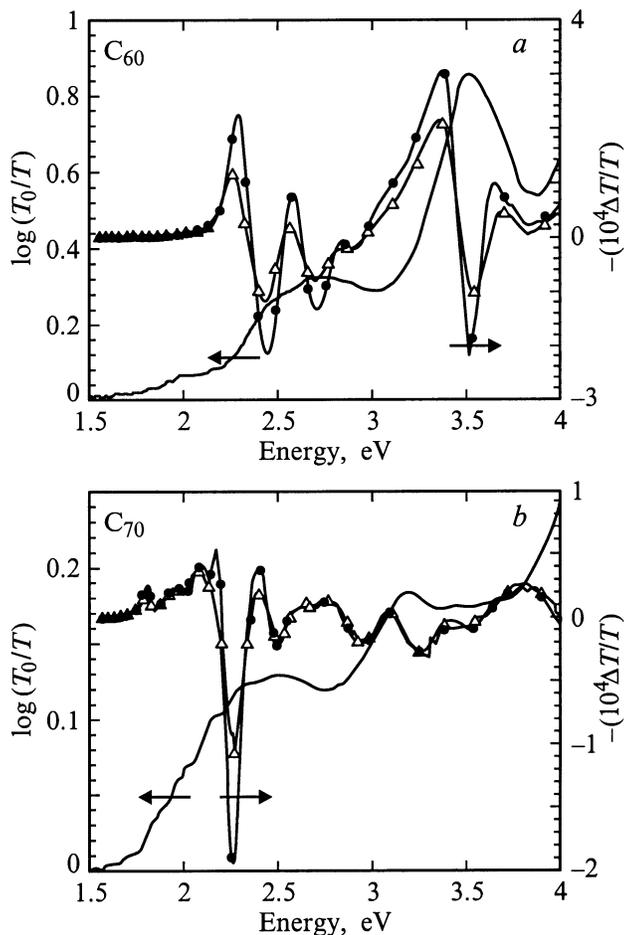
Аккуратное исследование оптических переходов  $C_{60}$  проведено в работе [30] путем сравнения оптических спектров пленок  $C_{60}$  на слюде с пропусканием растворов толуола, гексана, гептана. Экспериментальные спектры были разложены на гаусс-лоренцевы составляющие, и на их основе составлены таблицы электронных переходов, частично воспроизведенные в табл. 1.

Схема электронных уровней  $C_{60}$  в твердотельном и молекулярном состояниях приведена на рис. 7. Наиболее сильные переходы в оптическом спектре — зоны *D*, *E + F* и *G*, относящиеся соответственно к дипольно-разрешенным оптическим переходам  $h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$ ,  $h_u \rightarrow h_g$ ;  $h_g, g_g \rightarrow t_{2u}$ . Зона *D*, отвечающая второму и третьему разрешенным переходам, существенно уменьшается в легированных фуллеренах из-за заполнения наинизшего состояния зоны проводимости, созданной молекулярными состояниями  $t_{1u}$ . Молекулярная зона *F* расщепляется в твердом теле на *F1* и *F2* вследствие расщепления пятикратно-вырожденных уровней  $h_u$  ( $h_g$ ) на трехкратно- и двукратно-вырожденные уровни  $t_u$  ( $t_g$ ),  $e_u$  ( $e_g$ ) [59].

Идентификация двух низших переходов  $h_u \rightarrow t_{1u}$  и  $h_u \rightarrow t_{1g}$  более сложна. Молекулярное состояние  $t_{1g}h_u^{-1}$  представляет собой набор электронно-дырочных возбужденных состояний симметрии  $T_{1u}, T_{2u}, H_u, G_u$  [60]. Нижний разрешенный переход  $h_u \rightarrow t_{1g}$  в возбужденное состояние  $T_{1u}$  должен располагаться около 3 эВ. Идентифицировать этот переход в эксперименте сложно по двум причинам: во-первых, сила осциллятора невелика и должна составлять около 3% от перехода при 3.5 эВ [61]; во-вторых, в этой же энергетической области должны наблюдаться фонноно-индуцированные переходы сравнительной силы в возбужденные состояния  $T_{2u}, H_u, G_u$ , составляющие группу *B*.

**Таблица 1.** Спектральные особенности пленок и растворов  $C_{60}$ . Все энергии даны в эВ.

Зона	Пленка $C_{60}$	Раствор $C_{60}$	Переход
$\gamma_0$	1.918	1.995	$h_u \rightarrow t_{1u} + T_u$ , $H_u, G_u (+H_g, A_g)$
$\gamma_1$		2.035	
$\gamma_2$	1.992	2.070	
$\gamma_3$	2.028	2.105	
$\gamma_3$	2.097	2.180	
A	2.41		
B	2.70		$h_u \rightarrow t_{1g}$
C	3.2		
D1	3.489	3.58	$h_g, g_g \rightarrow t_{1u}$
D2	3.541	3.732	
E	3.99	4.21	$h_u \rightarrow h_g$
F1	4.36		
F2	4.546	4.6	
G1	5.500	5.437	$h_g, g_g \rightarrow t_{2u}$
G2	5.77	5.73	



**Рис. 8.** Спектры поглощения (сплошные линии) и электроотражения (сплошные линии с точками, кружки — 77 К, треугольники — 293 К) пленок  $C_{60}$  (a) и  $C_{70}$  (b) [62].

Группа А отнесена авторами к электронно-дырочному состоянию  $t_{1g} h_u^{-1}$ , которое запрещено по четности в изолированной молекуле, но становится частично разрешенным из-за расщепления уровней.

Группа  $\gamma$  происходит от запрещенного молекулярного перехода  $h_u \rightarrow t_{1u}$ . Эти переходы проявляются вследствие возбуждения нечетной колебательной моды, и высшие электронные состояния этой группы должны зависеть от ян-теллеровского искажения [50].

Более тонкое рассмотрение края оптического поглощения требует учета экситонных эффектов [41,62,63]. Необходимо учитывать как электронно-дырочные возбуждения без переворота спина (синглетные экситоны), так и триплетные, чьи энергии, будучи лишены обменного взаимодействия, лежат немного ниже по энергии [42].

В первом приближении УФ и видимый спектры поглощения фуллеренов сохраняют характерные черты молекул в газовой фазе или в растворе. В этом смысле фуллерены — типичные молекулярные кристаллы. Однако понижение симметрии и наличие кристаллического поля в фуллеренах оказывает влияние на правила отбора

и на энергии межмолекулярных возбуждений (сдвиг и расщепление вырожденных электронных уровней). Оптика фуллеренов в одинаковой степени зависит как от внутримолекулярных, так и межмолекулярных электронных процессов. Первые приводят к возникновению экситонов Френкеля, вторые к экситонам с переносом заряда (СТ-экситоны), когда два заряда расположены на различных молекулах. Эти два типа экситонов подробно рассмотрены в [62]. Внутри зоны НОМО–LUMO  $C_{60}$  существуют запрещенные экситоны Френкеля с энергиями 1.55, 1.87, 2.2 эВ. Первый разрешенный экситон находится на 3.6 эВ.

Энергия экситона с переносом заряда оценивается следующим образом:

$$E_{ct} = I - A - 2P + C(r), \quad (3)$$

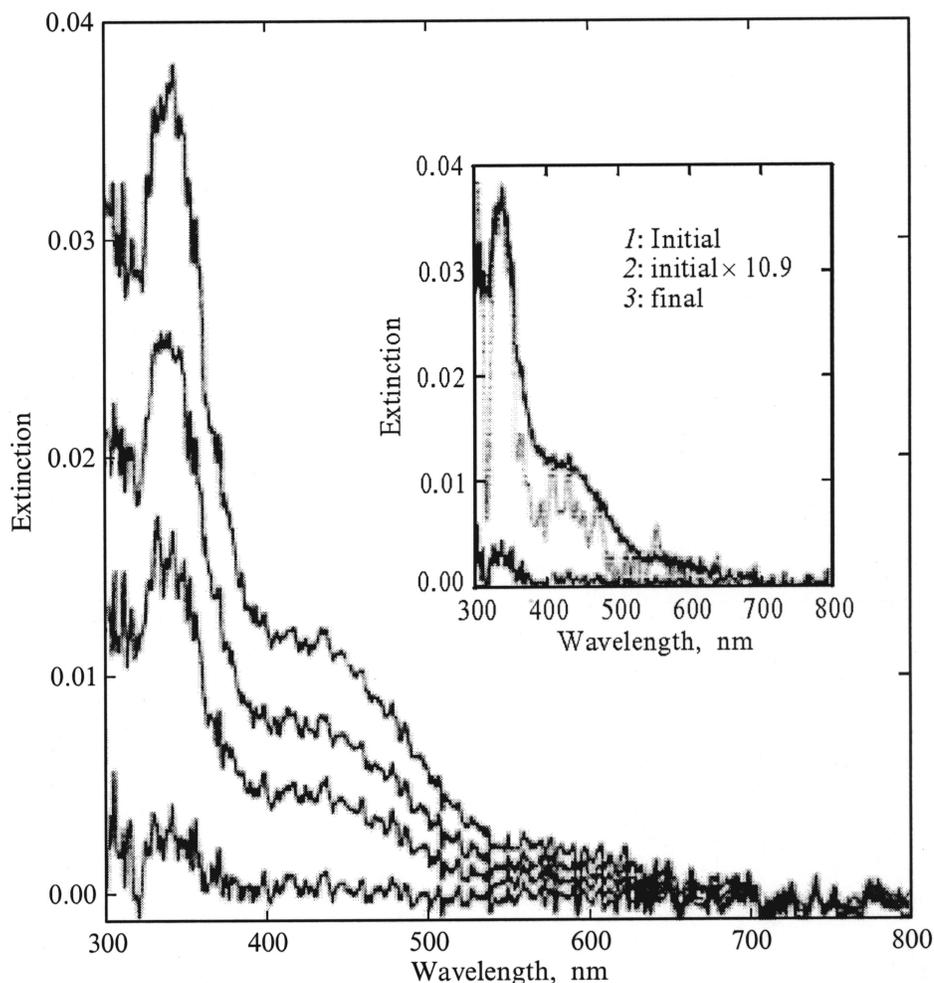
$$C(r) = -e^2/r - \Delta P_{eh}(r), \quad (4)$$

где  $I = 7.62$  эВ — потенциал ионизации [34];  $A = 2.65$  эВ — сродство к электрону [36];  $P$  — энергия поляризации, т.е.  $2P$  равно энергии поляризации, создаваемой парой бесконечно удаленных зарядов, погруженных в кристалл;  $C(r)$  — энергия кулоновского взаимодействия;  $\Delta P_{eh}(r)$  — изменение поляризационной энергии в результате сближения зарядов на конечном расстоянии  $r$ . Для фуллерена  $C_{60}$  существенны два состояния с переносом заряда:  $(1/2, 1/2, 0)$  и  $(1, 0, 0)$  с расстоянием между электроном и дыркой 10.01 и 14.15 Å соответственно. Для  $C_{70}$  таких состояний шесть.

Особенности, наблюдаемые в спектральных исследованиях, скорее всего являются результатом перемешивания двух типов экситонных состояний. Зона 2.43 эВ — следствие серии возбуждений, возникающих при переходе электрона с НОМО одной молекулы, расположенной на позиции  $(1, 0, 0)$ , на LUMO ближайшего соседа, находящегося на  $(1/2, 1/2, 0)$ . Следующая серия возникает на 3.5 эВ. Обычно в эксперименте она не наблю-

**Таблица 2.** Основные спектральные особенности пленок  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Электропоглощение ( $i$ ),  $i = 1, 2, 3$  означает позицию наиболее сильных модуляций в спектре электропоглощения. Все энергии даны в эВ [62].

	$C_{60}$	$C_{70}$
Край поглощения	1.85	1.80
0–0 синглетный электронный переход (флуоресценция)	1.84	1.79
0–0 триплетный электронный переход (фосфоресценция)	1.50	1.59
1 разрешенный оптический переход	3.60	2.45
Начало гашения люминесценции	2.35	1.85
Начало генерации фотоносителей	2.35	1.85
Электропоглощение 1	2.4	1.85
Электропоглощение 2	2.7	2.26
Электропоглощение 3	3.5	3.60



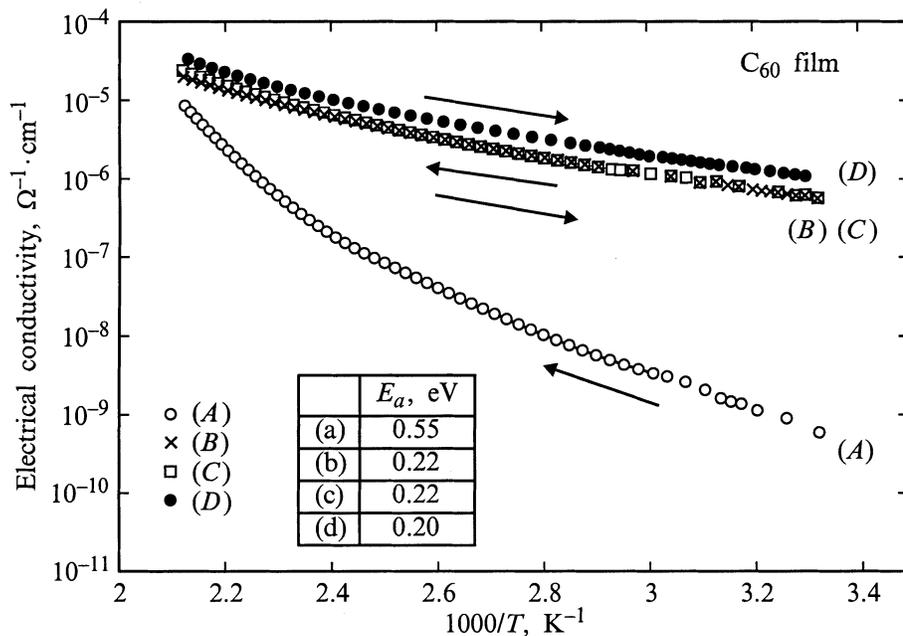
**Рис. 9.** Эволюция спектров поглощения пучка микрокристаллов  $C_{60}$  при испарении в атмосфере аргона. По времени кривые располагаются снизу вверх. Начальный спектр сравнивается с конечным на вставке. Спектры нормализованы на интенсивность пика, соответствующего переходу  $h_g-t_{1u}$  [63].

дается вследствие близости к первому разрешенному переходу 3.6 эВ ( $T_{1u}$ ). Состояния с переносом заряда связываются с запрещенными внутримолекулярными возбуждениями и формируют зону 2.7 эВ.

На основе изучения спектров поглощения, флуоресценции, фосфоресценции, модуляционного электропоглощения (рис. 8) авторы [62] составили следующую таблицу оптических свойств пленок  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (табл. 2).

В работе [63] рассмотрена эволюция спектров поглощения  $C_{60}$  при переходе из молекулярного в твердотельное состояние. В газовой фазе наблюдается только пик поглощения 3.76 эВ ( $h_g-t_{1u}$ ), при увеличении концентрации молекул появляется плечо при 3.54 эВ, которое может быть либо следствием близкого расположения уровней  $h_u$  и  $h_g$ , либо расщепления уровней  $h_g$  и  $t_{1u}$ , при больших концентрациях возникает широкая зона при энергиях меньше 3 эВ. В экспериментах на пучке свободных микрокристаллов наблюдалось поглощение при 4 и 3.64 эВ, идентифицированное как хвост перехода  $h_u-h_g$

и переход  $h_g-t_{1u}$  (рис. 9). Далее появлялась и быстро росла зона 2.91 эВ, а также слабая зона ниже 2.25 эВ. Зона 2.91 эВ была отнесена на счет экситона с переносом заряда по следующим соображениям: она не наблюдается у изолированных молекул; ее энергия выше, чем энергия наинизшего экситона Френкеля; ширина зоны больше, чем 0.5 эВ, т.е. ширины зоны твердотельного  $C_{60}$ . Спектры поглощения квазисвободных микрокристаллов, т.е. микрокристаллов, осажденных на подложку, сходны, но энергия СТ-экситона сдвинута в красную область (2.75 эВ) и имеет более сложную структуру. В пленке  $C_{60}$  СТ-экситонная зона также сдвинута относительно свободных микрокристаллов (2.78 эВ). При увеличении толщины пленки зона, соответствующая переходу  $h_g-t_{1u}$ , немного смещается в сторону низких энергий. Появляется поглощение при энергиях, меньших 2.25 эВ, с перегибом в точке 1.98 эВ. Длинноволновое поглощение пленок  $C_{60}$  сильно зависит от образца и, по-видимому, обусловлено дефектами [64].



**Рис. 10.** Температурные зависимости электропроводности пленки  $C_{60}$ . Кривые A и C сняты при увеличении температуры и отвечают 1-му и 3-му измерениям. Кривые B и D относятся ко 2-му и 4-му измерениям и сняты при понижении температуры после отжига при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 и 6 ч соответственно [75].

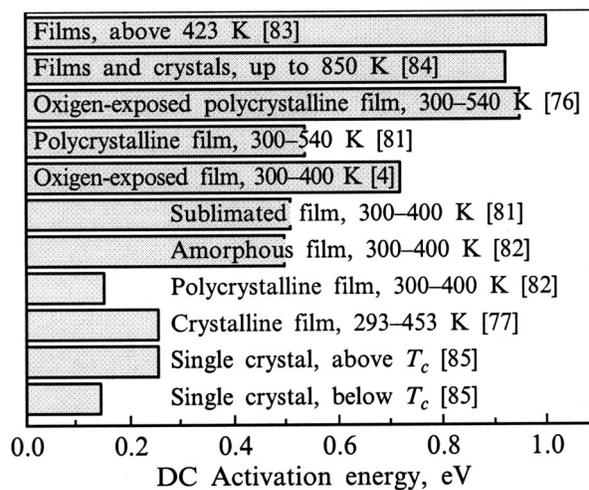
Время-разрешенные дифференциальные спектры поглощения показывают, что динамика затухания может быть описана моделью локализованных возбуждений. В результате возбуждения формируются самозахватывающиеся электроны, которые затем превращаются в поляроны. Поляроны рекомбинируют при столкновениях в результате межзельных прыжков [65].

В пленках  $C_{60}$  наблюдалась фотоинжекция электронно-дырочных пар, приводящая к возрастанию поглощения пленок в области оптических переходов 1.6 и 2.3 эВ и длинноволновому сдвигу перехода при 3.5 эВ [66]. Фотоиндуцированное поглощение пленок  $C_{60}$  обусловлено не только оптическими переходами, но и синглетными и триплетными экситонами, а также поляронами. Необходимо учитывать эффекты локального поля, поскольку межмолекулярные взаимодействия частично разрешают оптическое возбуждение синглетных экситонов [67].

Делокализация электронов в пределах одной молекулы и изолированность молекул приводит к появлению нелинейных оптических свойств, рассмотренных в работах [4,6,68]. Наблюдалась оптическая нелинейность 3-го порядка [69–71], было показано, что в области пика поглощения 3.76 эВ основной нелинейный процесс — двухфотонное поглощение. Тщательные измерения показали, что нелинейная восприимчивость 3-го порядка невелика, что может быть вызвано экранированием [72]. Несмотря на инверсионную симметрию кристаллической структуры, наблюдалась генерация второй гармоники в тонких пленках  $C_{60}$  при 1.064 мкм [73]. Такой эффект может быть вызван не только влиянием поверхности, но и вкладом магнитных дипольных переходов [74].

## Электрические свойства фуллеренов

При анализе литературных данных по проводимости фуллеренов можно выделить следующие основные черты: наблюдается полупроводниковая проводимость  $n$ -типа, значения активационных энергий существенно ниже значений половины запрещенной зоны и достигают их лишь при высоких температурах, при взаимодействии с кислородом проводимость падает на несколько порядков. Проводимость кристаллического материала выше, чем аморфного.



**Рис. 11.** Значения энергии активации проводимости, полученные при измерениях на кристаллах и пленках фуллеренов в присутствии и в отсутствие кислорода.

Вследствие высокого сопротивления в большинстве работ представлены измерения для температур от комнатной и выше (рис. 10). Для поликристаллических пленок значения энергии активации и темновой проводимости при комнатной температуре составляют соответственно 0.3–0.6 эВ и  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> [75–78]. Для аморфных пленок эти значения лежат в интервале 0.5–1.1 эВ и  $10^{-7}$ – $10^{-14}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> [29,79–82]. Значения энергий активации проводимости, полученные в различных работах, приведены на рис. 11.

## Транспортные параметры

Сведения о транспортных параметрах фуллеренов довольно скудны. Время-пролетным методом была измерена подвижность дырок выше и ниже области фазового перехода и были получены значения 0.5 и 1.65 см<sup>2</sup>/(В·с) для дырок и электронов [86]. В точке ориентационного фазового перехода подвижность изменяется скачком в 1.5 раза, однако в интервалах 50–250 К и 250–350 К подвижность не зависит от температуры, что заставляет с осторожностью применять зонную модель при описании механизмов проводимости. Из измерений фототока на пленках были получены дрейфовые подвижности электронов 1.3 см<sup>2</sup>/(В·с) и дырок  $2 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/(В·с), а также время рекомбинации  $1.7 \cdot 10^{-6}$  с [87].

Транспортные механизмы в пленках C<sub>60</sub> изучались с помощью эффекта поля [88,89]. В работах использовалась обычная структура полевого транзистора: пленка C<sub>60</sub> на сильно легированом окисленном кремнии. Результаты показали, что C<sub>60</sub> — полупроводник *n*-типа. При комнатной температуре полевая подвижность и концентрация носителей заряда определены как  $4.8 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/(В·с) и  $5.6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> соответственно [89], более высокое значение  $8 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/(В·с) получено в работе [90]. Подвижность зарядов на границе раздела фуллерен–диэлектрик оценивается как  $2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(В·с), причем значения сильно изменяются от образца к образцу [88].

Комплексная проводимость пленок C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> измерялась в диапазоне частот 10–10<sup>6</sup> Гц при температурах 10–750 К [28]. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\infty}$  определена как 2.6 для C<sub>60</sub> и 4.6 для C<sub>70</sub>. В случае C<sub>70</sub> наблюдалось туннелирование поляронов малого радиуса.

## Проводимость и структура

Существует сильная корреляция между кристаллической структурой пленок C<sub>60</sub> и их оптическими и электрическими свойствами. Но найти этому объяснение не так просто. Поскольку молекулы связаны ван-дер-ваальсовыми связями, сама по себе дефектная кристаллическая структура не приводит к появлению оборванных связей. Требуется нарушение целостности самой молекулы.

С увеличением кристалличности пленок увеличивается проводимость пленок, причем активационная энергия падает [38]. Неоднократно отмечалось, что чем выше температура подложки, на которую осаждались пленки (что способствует структурному совершенству [91]), тем выше проводимость [92,93].

Исследовано влияние отжига на проводимость пленок C<sub>60</sub>, имеющих беспорядочную доменную структуру [83]. Проводимость при комнатной температуре  $6.3 \cdot 10^{-10}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. При температурах выше 423 К наблюдается активационное поведение, причем энергия активации увеличивается с увеличением толщины пленки (0.8 и 1.0 эВ), но находится в строгом соответствии с величиной запрещенной зоны, полученной из спектров поглощения (1.63 и 2.08 эВ). При более низких температурах доминирует неактивационное поведение, причем его доля уменьшается вследствие отжига.

Влияние температуры отжига на изменение структуры и проводимости было изучено в работе [94]. Проводимость пленок, отожженных при температурах выше 473 К, на порядок ниже, чем отожженных при более низких температурах. Рентгенофазный анализ показал, что при комнатной температуре ГЦК фаза в пленках сосуществует с гексагональной плотной упаковкой, а также некоторой новой фазой, имеющей плоскости, параллельные подложке, расположенные с периодом 0.95 нм. Эта новая фаза могла возникнуть вследствие упаковки молекул C<sub>60</sub> между кристаллитами ГЦК. Падение проводимости объясняется исчезновением этой фазы вследствие отжига и соответственно увеличением межкристаллитных потенциальных барьеров. При измерении временной зависимости проводимости пленок, поддерживаемых при постоянной температуре, обнаружены рост проводимости, снижение фазы гексагональной плотной упаковки и увеличение проводимости. Отжиг пленок при высокой температуре приводит к их упорядоченности, исчезновению состояний дефектов в зоне и увеличению энергии активации.

На транспортные свойства фуллеренов в кристаллическом состоянии оказывает большое влияние их ориентационное состояние. В области фазового перехода наблюдаются изменения энергии активации [75,85]. Однако нельзя сказать ничего определенного об изменении запрещенной зоны вследствие низких значений энергии активации, которые отнесены на счет существования примесного уровня. Из измерений сопротивления пленок C<sub>60</sub> в диапазоне 12–300 К найдено, что обе точки фазовых переходов  $T_0 = 260$  К и  $T_g = 90$  К опускаются по температурной шкале под воздействием кислорода [95].

Проводимость монокристалла на постоянном токе (АС-проводимость) пропорциональна температуре и частоте ниже 150 К [96], что характерно для прыжков в локализованных состояниях вблизи уровня Ферми. Выше 200 К наблюдается быстрое возрастание проводимости и переход к термически активированному типу с двумя энергиями активации 0.389 и 0.104 эВ выше

и ниже некоторой температурной точки, что объясняется сосуществованием кристаллической и аморфной фаз. Частотная зависимость проводимости подчиняется степенному закону  $\omega^s$  ( $s = 0.8$ ). Сходные результаты были получены на пленках  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [97]: при высокой температуре проводимость не зависела от частоты, в то время как степенной закон наблюдался при низких температурах. Был сделан вывод, что при повышении температуры преобладающий механизм изменяется от прыжковой проводимости к термической активации.

При высоких температурах как пленки, так и монокристаллы имеют  $2E_a = 1.85$  эВ [84]. Аналогичные данные получены из исследований АС-проводимости и бесконтактной микроволновой проводимости монокристаллов  $C_{60}$  [98]. В области высоких температур наблюдается активационное поведение с независимым от частоты значением энергии активации  $E_a = 0.9$  эВ. При низких температурах проводимость частотно-зависимая и слабо зависящая от температуры, что объясняется влиянием примесей. При температуре 425 К наблюдается уменьшение проводимости монокристалла  $C_{60}$  [78], что объясняется перераспределением молекул, приводящим к локализации электронных состояний.

Измерялась проводимость монокристаллов под давлением до 1 ГПа [99]. Энергия активации в ГЦК фазе уменьшается, однако в простой кубической фазе она постоянна.

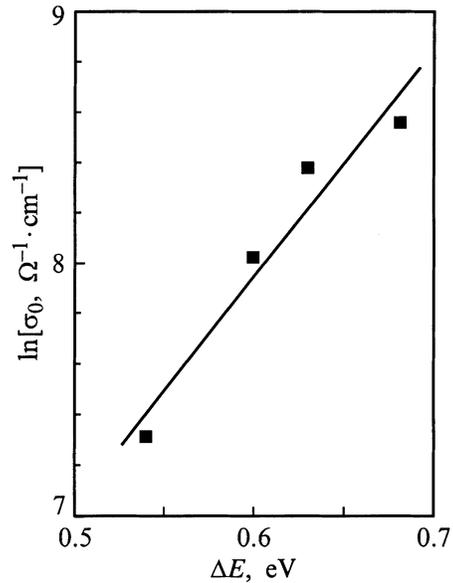
Наблюдались нелинейные транспортные свойства кластерных пленок  $C_{60}$ , которые были объяснены большой разницей между объемным и поверхностным транспортом в кластерах [100].

## Модели проводимости

Выдвигалось несколько моделей для объяснения проводимости фуллеренов. Простейшая модель распространяет проводимость графита в направлении оси  $c$  на фуллереновые кристаллы [101], причем проводимость оценивается как  $1/60$  проводимости графита в направлении оси  $c$ , умноженная на соотношение плотностей фуллерена и графита ( $\rho_{C_{60}}/\rho_{gr} = 0.74$ ).

Имеющиеся экспериментальные результаты [96,97] позволяют предположить, что проводимость фуллеренов можно описать схемой проводимости разупорядоченных полупроводников. Доминирующий механизм определяется температурой: при низких температурах — прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (VRH), переходящая в прыжки по ближайшим соседям. С повышением температуры преобладают активированные прыжки в хвостах зон (разновидность VRH), и лишь при очень высоких температурах, приближающихся к температурам сублимации, можно наблюдать проводимость по делокализованным состояниям.

Большой разброс экспериментальных значений энергии активации приводит к выводу, что в фуллереновых материалах должно соблюдаться правило Майера–Нелдела (MNR) [102]. Оно состоит в следующем. Если



**Рис. 12.** Соотношение между предэкспоненциальным множителем и энергией активации проводимости в тонких пленках  $C_{60}$ , подвергнутых различным дозам экспонирования в кислороде [102].

материал имеет полупроводниковый тип проводимости

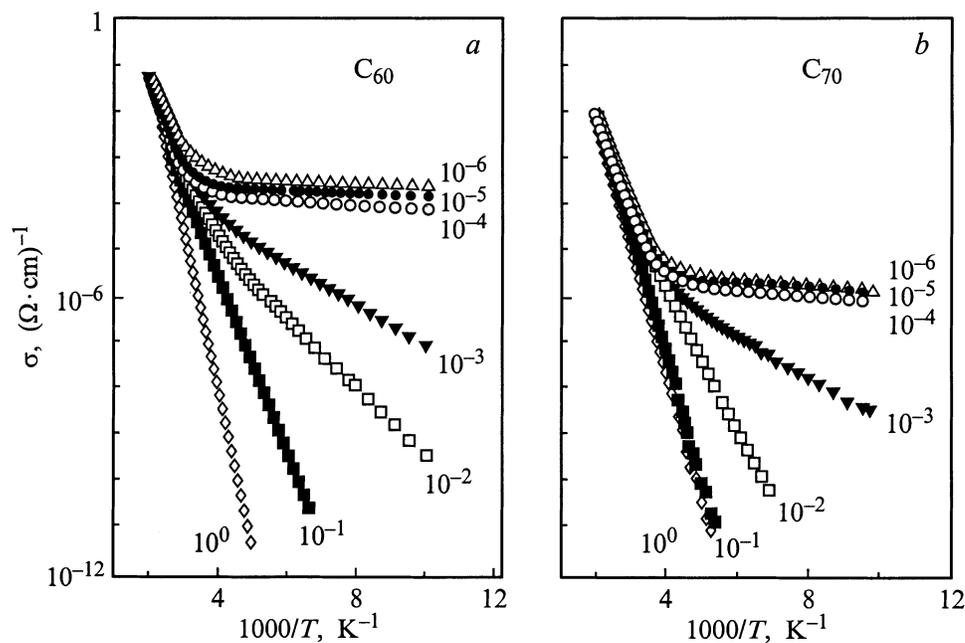
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (6)$$

то в разупорядоченных материалах активационная энергия и префактор проводимости связаны следующим соотношением:

$$\sigma = \sigma_{00} \exp(-E_a/kT_0), \quad (7)$$

где  $\sigma_{00}$  и  $T_0$  — параметры Майера–Нелдела (рис. 12).

Данное соотношение выполняется, к примеру, для химически близких полупроводников или для различных образцов полупроводника, приготовленных несколькими способами, т.е. с различной концентрацией примесей, при разных температурах подложки, различном давлении кислорода при отжиге и т.д. [103]. Соотношение справедливо для аморфных и поликристаллических полупроводников, материалов с электронной, ионной и поляронной проводимостью. Это универсальное правило требует выполнения только одного условия: неоднородность с любой точки зрения. Транспорт в неоднородных системах можно описать как многократный захват носителей заряда на локализованные состояния с последующим термическим высвобождением. В таком случае подвижность носителей заряда не является постоянной величиной, а приобретает дисперсию:  $\mu(T) = \mu_{00}(\omega t)$ ,  $\mu_{00}$  — микроскопическая подвижность, нормированная на плотность состояний. Предэкспоненциальный множитель проводимости содержит, таким образом, время высвобождения из самой глубокой ловушки, которое обратно пропорционально числу ловушек в данном энергетическом интервале. Измеряемая в эксперименте



**Рис. 13.** Температурные зависимости проводимости пленок  $C_{60}$  (a) и  $C_{70}$  (b) при различных давлениях кислорода. Цифры у кривых — давление кислорода, Торр.

энергия активации является глубиной самой глубокой ловушки, в которую попадает носитель на расстоянии, равном длине свободного пробега. Правило MNR выполняется, если предположить, что ловушки распределены по глубине экспоненциально. Экспериментальные подтверждения этому предположению следуют из измерения поверхностной фотоэдс [44], нестационарной фотопроводимости. Для пленок  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были получены значения  $\sigma_{00} = 1.5 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ ,  $T_0 = 0.044$  эВ,  $\sigma_{00} = 1.25 \cdot 10^{-5} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ ,  $T_0 = 0.027$  эВ соответственно [104].

### Влияние кислорода на проводимость

Неоднократно отмечалось, что проводимость монокристаллов [85] и пленок HAMED93 LEE94 [76,105]  $C_{60}$  при контакте с кислородом понижается на 3–6 порядков. Спектральная зависимость фотопроводимости пленок в атмосфере кислорода качественно совпадает с фотопроводимостью бескислородных пленок, но абсолютные значения существенно ниже [105]. Влияние кислорода на проводимость и фотопроводимость фуллеренов  $C_{60}$  [106–108] и  $C_{70}$  [109] чаще всего объясняется тем, что интеркалированный кислород создает уровни ловушек для носителей заряда и нейтрализует дефекты, которые формируют локализованные электронные состояния.

Выдержка пленок  $C_{60}$  в атмосфере аргона, азота и гелия не оказывает влияния на проводимость, в то время как экспозиция в кислороде приводит к быстрому падению проводимости на несколько порядков [76]. Свойства пленок практически восстанавливаются при прогреве в

вакууме до температуры 160–180°С. Однако взаимодействие с кислородом в присутствии освещения приводит к необратимым изменениям в проводимости: ее значение при комнатной температуре падает до  $10^{-14} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ , причем активационная энергия возрастает до 0.95 эВ. Влияние кислорода на проводимость объясняется созданием потенциала беспорядка, который локализует электронные состояния на краях зон НОМО–LUMO, а также ролью кислорода как ловушки для электронов. При освещении образцов кислород вступает в химическую реакцию с образованием С–О связей.

При контакте с кислородом проводимость пленок  $C_{70}$  совпадает во времени по степенному закону, причем наблюдаются три различных временных участка, каждому из которых соответствует определенный показатель степени. По-видимому, это связано с различными механизмами взаимодействия кислорода с фуллереном [110].

В работе [111] измерены температурные зависимости проводимости пленок  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в диапазоне 77–500 К при давлениях кислорода  $10^{-1}$ – $10^{-6}$  Торр (рис. 13). При высоких температурах в обоих материалах наблюдается зонная проводимость, при низких — доминируют прыжки по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Кроме того, во всем интервале температур необходимо учитывать вклад третьего механизма, связанного с прыжками по локализованным состояниям около краев валентной зоны и зоны проводимости и характеризуемого энергиями активации, возрастающими от 0.2 до 0.4 эВ при увеличении давления кислорода в измерительной камере. Показано, что кислород оказывает ничтожное влияние на механизм зонной проводимости, но активно гасит два последних (прыжковых) механизма.

Проникновение кислорода в фуллереновые пленки было исследовано методом диэлектрической спектроскопии [112]. Изменения в частотной и температурной зависимостях низкочастотной комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon(\omega)$  при контакте с кислородом были интерпретированы следующим образом. Между молекулами  $C_{60}$  и  $O_2$ , занимающими межзельные пустоты, существует небольшой перенос заряда. Из-за большого размера молекулы  $C_{60}$  формируется большой дипольный момент, который связан с приложенным переменным полем через релаксационный механизм, управляемый диффузией. Это приводит к существенному росту диэлектрической проницаемости, сопровождаемой широким пиком диэлектрических потерь. С увеличением содержания кислорода межзельные пустоты становятся полностью заполнены, межзельные прыжки подавляются, и пики потерь вместе с повышенной поляризацией исчезают.

Эффекты проникновения кислорода в пленки  $C_{60}$  были исследованы методами оптического поглощения [58]. При контакте с кислородом поглощение в подзонной области сильно возрастает и появляется пик поглощения, заметный при измерениях при 77 К. Подзонное поглощение тесно связано с плотностью электронных спинов. Спиновый сигнал может происходить от неспаренных электронов  $C_{60}O$ , будучи индуцирован переносом заряда между молекулой  $C_{60}$  и кислородом.

### Проводимость легированных фуллеренов

Легирование щелочными металлами в данной работе не рассматривается, за исключением тех случаев, когда легированные фуллерены образуют полимеры. Транспортные свойства соединений  $A_xC_{60}$ , где  $A$  — атом щелочного или щелочноземельного металла, описаны во многих обзорах [8,113–119] и оригинальных статьях [25,26,120–129].

Легирование пленок  $C_{60}$  металлическими примесями (In, Sb) существенно повышает проводимость при сохранении полупроводникового характера, энергия активации лежит в пределах 0.1–0.17 эВ. Изменения проводимости объясняются повышением как концентрации носителей, так и подвижности [79,82]. Экспозиция в кислороде приводит к сходным изменениям в проводимости легированных и нелегированных пленок, что объясняется формированием уровня ловушек, расположенного на 0.7 эВ ниже дна зоны проводимости.

В пленках  $C_{60}$ , легированных Sn, возникает новый сигнал ЭПР, увеличивающийся с концентрацией олова. Проводимость возрастает, энергия активации уменьшается. Эффект Холла показывает проводимость  $n$ -типа [130,131].

Пленки  $C_{60}$ , приготовленные методом осаждения из ионизованного кластерного пучка, были подвергнуты имплантации ионами фосфора, аргона, гелия. Столкновения с ионами приводят к аморфизации пленки и развалу молекул. Сопrotивление пленки понижается при увеличении интенсивности облучения. Пленки, легированные

фосфором, имели проводимость  $n$ -типа. Пленки, полученные одновременным распылением фуллерена и алюминия, имели проводимость  $p$ -типа, добавление алюминия также улучшало фотоэлектрические свойства [132].

Методом туннельной спектроскопии изучены структуры Al-окисел- $C_{60}$ -Pb и Pb-окисел- $C_{60}$ -Pb. При низких температурах наблюдается узкая полупроводниковая зона шириной 6–7 мэВ. Зона соответствует полупроводнику, созданному в результате легирования фуллерена свинцом [133].

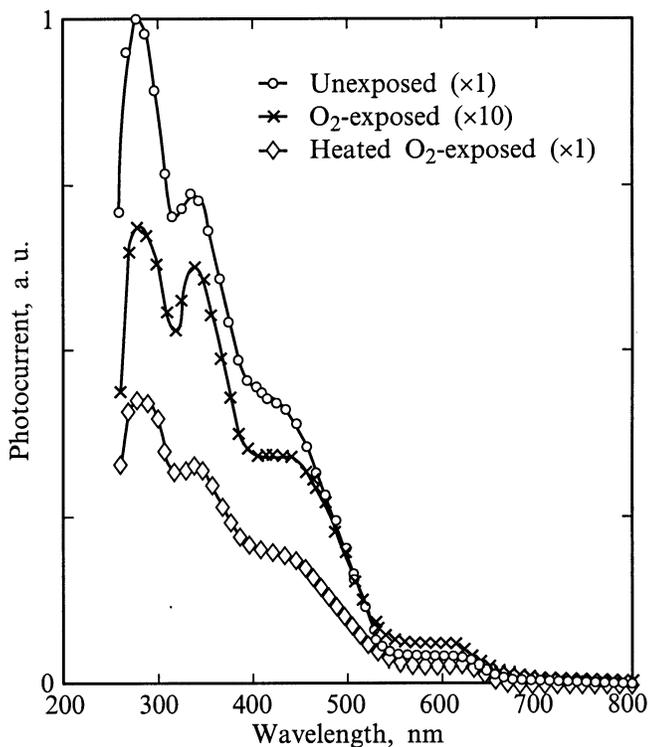
Фуллерид  $Sm_6C_{60}$  синтезирован с помощью высокотемпературной твердотельной реакции. Транспортные свойства при температуре ниже 180 К описываются в рамках теории металлических гранул, при высоких температурах наблюдается слабая температурная зависимость сопротивления [134].

Соединение  $Sr_{0.56}C_{60}O_{1.5}$  имеет ионную проводимость с чрезвычайно низким абсолютным значением [135], что резко отличается от металлических свойств  $C_{60}$ , легированного стронцием [136].

### Фотопроводимость

Спектральные зависимости фотопроводимости фуллеренов в целом повторяют спектры поглощения. Основные спектральные особенности обязаны своим происхождением экситонам, а не межзонным переходам; рассматриваемые механизмы генерации носителей включают разделение зарядов в объеме и на поверхности, экситон-экситонные взаимодействия, фотоионизацию экситонов и высвобождение зарядов из ловушек. Сходство спектров поглощения и фотопроводимости показывает, что экситоны Френкеля и СТ-экситоны могут релаксировать в одно и то же низшее состояние экситона Френкеля. Экситоны диссоциируют и создают носители заряда, рассеиваясь на поверхностях, колебаниях решетки, примесях и дефектах. Поскольку экситон Френкеля имеет меньшую энергию, чем запрещенная зона, проводимость носит фононно-ассистированный характер [63]. Фототок в пленках  $C_{60}$  пропорционален как интенсивности света, так и приложенному напряжению и возрастает с уменьшением частоты модуляции, что может быть обусловлено наличием глубоких ловушек.

$C_{70}$  обладает большей квантовой эффективностью, чем  $C_{60}$ . Из графиков Фаулера получены значения запрещенной зоны для  $C_{60}$ , составляющие 1.7 эВ [29,137] или 1.6 эВ [138]. Для  $C_{70}$  это значение составляет 1.5 эВ [29]. При температурах выше комнатной наблюдается активационное поведение, причем энергия активации темновой проводимости равна 0.50 эВ, фотопроводимости — 0.20 эВ. При более низких температурах проводимость практически не зависит от температуры [137]. Фотопроводимость фуллеренов сильно зависит от степени кристалличности [138]. Так же, как в случае темновой проводимости, наблюдается сильное влияние кислорода на фотопроводимость (рис. 14). Полагают,



**Рис. 14.** Спектральные зависимости фотопроводимости ( $T = 260$  К) бескислородных, насыщенных кислородом и прогретых в атмосфере кислорода пленок  $C_{60}$  толщиной 13 нм [135].

что формирование глубоких ловушек при взаимодействии фуллеренов с кислородом уменьшает время жизни носителей, что ведет к падению фотопроводимости на 3–6 порядков [106,108].

В спектре фотопроводимости монокристалла  $C_{60}$  наблюдается сильный пик 1.65 эВ, соответствующий слабой зоне поглощения [139]. Он отличается от широкой полосы фотопроводимости в районе 1.8 эВ по своей зависимости от температуры и интенсивности освещения: фотопроводимость имеет суперлинейный характер в отличие от сублинейного характера широкой полосы. В энергетическом интервале с центром 1.65 эВ обнаружена отрицательная фотопроводимость с временем фотоответа 0.01 с, переходящая в положительную для более длительных импульсов [140]. С понижением температуры положительная фотопроводимость подавляется, а отрицательная возрастает. Результат интерпретируется как сосуществование ловушек с малой скоростью термической эжекции центров быстрой рекомбинации по Стокману.

Из результатов измерения фотопроводимости на переменном токе пленок  $C_{60}$ , покрытых золотым электродом, было получено значение запрещенной зоны 1.85 эВ при 300 К, причем при уменьшении температуры величина зоны увеличивается до 1.91 эВ при 250 К в соответствии с изменением кристаллической структу-

ры [27]. Сильная температурная зависимость оптически разрешенной прямой зоны  $E_g(T)$  была описана моделью электрон-фононного взаимодействия через локализованные фононные моды  $C_{60}$  [141].

В тонких пленках  $C_{60}$  при комнатной температуре наблюдался эффект остаточной внутренней фотополяризации [142]. Эффект отличается от фотоэлектричного состояния, наблюдаемого в других материалах, отсутствием быстрой фотодеполяризации. Рассматривалась модель захвата фотогенерированных носителей на глубокие центры и подавление их рекомбинации вследствие искажения молекулы  $C_{60}$  из-за присутствия локализованного заряда. Состояния дефектов в монокристаллах  $C_{60}$  были также определены по спектрам остаточной фотопроводимости [143]. Предполагается, что уровень дефектов находится на 0.48 эВ ниже края зоны проводимости. Вывод о наличии состояний в запрещенной зоне был сделан также из исследования ИК фотопроводимости монокристаллов  $C_{60}$  [144]. Для того чтобы объяснить полученное поведение температурной зависимости экспоненциального показателя  $\gamma$  для фотопроводимости пленок  $C_{60}$ , были проведены расчеты в предположении, что внутри зоны существует пик плотности локализованных состояний, обусловленный своим происхождением экситонной зоне френкелевского типа [145].

Фотопроводимость была исследована в зависимости от приложенного поля, длины волны и интенсивности излучения [146]. Величина фототока зависит от поляризации освещаемого электрода, причем асимметрия зависит как от приложенного напряжения, так и глубины проникновения света. Эффект объясняется различием в инжекции электронов с Al-катода и разницей в подвижности дырок и электронов. Обнаружено, что фотопроводимость пленок  $C_{60}$  зависит от интенсивности излучения по степенному закону [147]. Для объяснения этой зависимости привлекалась модель непрерывного распределения плотностей состояний в запрещенной зоне.

Увеличение фотопроводимости в постоянном магнитном поле объяснялось влиянием поля на мультиплетность электронно-дырочных пар [148]. Под действием света генерируются пары в короткоживущем синглетном состоянии, которые могут под действием, например, спин-орбитального взаимодействия перейти в значительно более долгоживущий триплет, что приведет к уменьшению вероятности рекомбинации и увеличению эффективности диссоциации. Роль магнитного поля может сводиться к увеличению заполнения триплетных состояний.

Динамика фотовозбужденных носителей изучалась методами нестационарной фотопроводимости и нестационарного фотоиндуцированного поглощения [149,150]. Транспорт описан моделью многократных ловушек, влиянием кислорода объяснено создание глубоких ловушек, гасящих проводимость. Термически активированная долгоживущая компонента фотопроводимости вымерзает при низких температурах. Время-разрешенная нестационарная фотопроводимость имеет локальный максимум

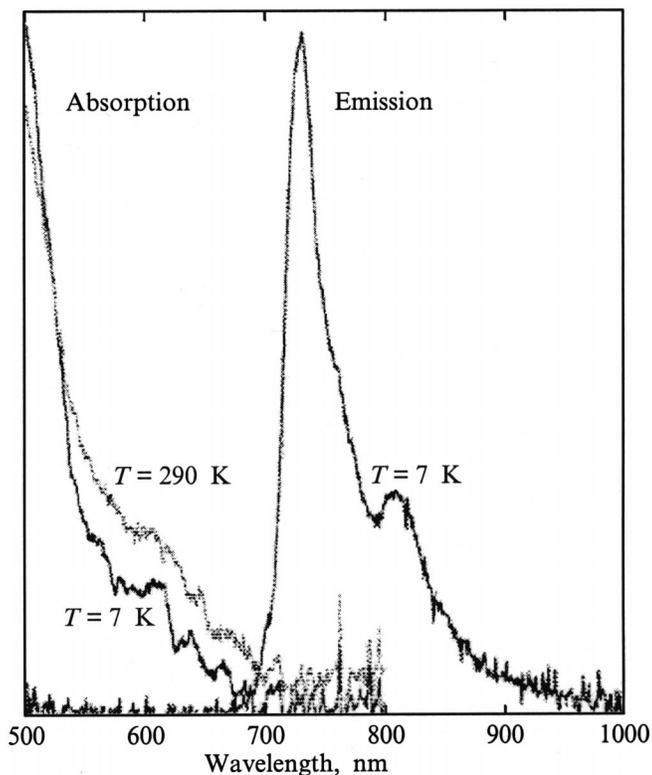


Рис. 15. Спектры поглощения и испускания для пленки  $C_{60}$  [63].

при  $T = 240$  К, т.е. около точки фазового перехода. Наличие разупорядочения диагностируется из существования долгоживущей термически активированной компоненты фотопроводимости.

Измерения время-разрешенной фотопроводимости показывают, что процесс фотогенерации в пленках  $C_{60}$  может быть описан моделью парной генерации Онзагера. Квантовая эффективность зависит от энергии фотона, электрического тока, температуры. Определено произведение подвижности на время жизни для захвата электронов в ловушки:  $\mu\tau = 4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$  [151].

## Фотолюминесценция

В спектрах люминесценции высококачественных монокристаллов выделяется пик 1.69 (1.68) эВ, соответствующий эмиссии из объема  $C_{60}$ , а также несколько слабых особенностей, диагностируемых как эмиссия экситона Френкеля из X-центров [152]. Пик при 1.76 эВ отнесен на счет поверхностных экситонных X-центров. Пик люминесценции при 1.68 эВ уменьшается в результате воздействия лазерного освещения. По-видимому, наблюдается понижение симметрии в результате искажения молекул. Этот пик, однако, возрастает при облучении в присутствии кислорода [153].

Спектры поглощения пленок  $C_{60}$ , снятые при 7 К, пересекаются со спектрами фотолюминесценции в точ-

ке 1.8 эВ, что было принято за оптическую зону. В спектрах фотолюминесценции наблюдались пики 1.69 и 1.52 эВ, а также слабые особенности в области 1.76–1.42 эВ [63] (рис. 15).

Фотолюминесценция зависит от морфологии пленок фуллеренов. Пик фотоэмиссии сдвигается в низкоэнергетическую область для высококристаллических пленок [93]. На спектры люминесценции, электролюминесценции и фотопроводимости влияют межмолекулярные возбуждения с переносом заряда [62,154,155]. Полагают, что основной вклад в фотолюминесценцию монокристаллов  $C_{60}$  происходит от синглетных и триплетных экситонов, захваченных на кристаллические дефекты [156]. Нарушение симметрии молекул  $C_{60}$  на дефектах настолько велико, что благодаря ему сила осциллятора бесфононных оптических переходов становится сравнимой с наиболее сильными оптическими переходами при участии внутримолекулярных колебаний.

Наблюдаются сильные различия в спектрах люминесценции кристаллов  $C_{60}$  в зависимости от присутствия химических или физических дефектов, напряжений в кристалле и других особенностей, обусловленных методами получения образцов. Под воздействием лазерного излучения в видимом диапазоне появляются пики 1.73 и 1.76 эВ, интерпретируемые как эмиссия из метастабильных дефектов [157]. Температурная зависимость спектров люминесценции приведена в работе [158] (рис. 16).

Сложная структура спектров поглощения и люминесценции в длинноволновой области может быть следствием комбинации интра- и интермолекулярных колебаний. Сдвинутая широкая зона объясняется моделью самоза-

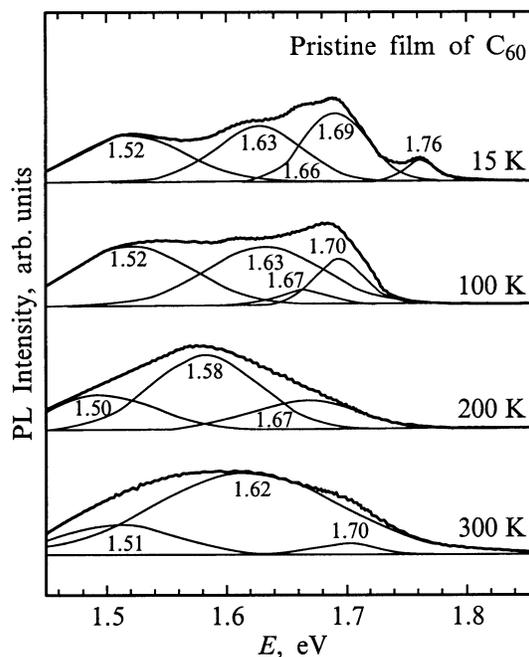


Рис. 16. Спектры люминесценции пленок  $C_{60}$ , снятые при малой интенсивности излучения [158].

хваченного экситона. Если фотогенерированный экситон Френкеля остается на молекуле дольше, чем период колебаний молекулы, то он может быть захвачен решеткой. Экситон рекомбинирует с излучением, возбуждая интра- и интермолекулярные колебания. Поэтому эмиссия наблюдается при меньших энергиях, чем поглощение, а спектр имеет сложную структуру, соответствующую множеству фоновых пиков [63]. Возможно и другое объяснение структуры спектров [159]: некоторые типы дефектов — такие, как кислород, высшие фуллерены, нарушение структурного порядка, — могут снимать запрет с перехода  $t_{1u}-h_u$ .

## Полимеризация фуллеренов

### Увеличение взаимодействия между молекулами

Межмолекулярные взаимодействия должны оказывать решающее влияние на электрические и оптические свойства твердого тела, состоящего из фуллереновых молекул. При этом возможны два пути. Увеличение взаимодействия может привести к металлическому или даже сверхпроводниковому состоянию, как в случае кремния. Однако необходимо учитывать способность углерода образовывать различные гибридные состояния. Если по какой-то причине  $sp^2$ -гибридизация изменится на  $sp^3$ , это приведет к созданию алмазоподобного твердого тела. Измерения на гранулированном  $C_{60}$  [160] показали, что с увеличением давления уменьшается объем образца, что сопровождается уменьшением сопротивления и запрещенной зоны. Тем не менее переход в металлическое состояние не наблюдался, так как вместо него произошел внезапный переход в более изолирующую фазу, по-видимому обусловленный возникновением межмолекулярных ковалентных связей. Аналогичный результат был получен в работе [161], где измерялась зависимость края поглощения от приложенного давления. Экстраполяция сдвига края поглощения под давлением давала основания полагать, что металлическое состояние наступит при 33 ГПа. Однако в диапазоне 17–25 ГПа произошел необратимый переход в прозрачную фазу (следует отметить, что этот эксперимент никогда не был повторен, несмотря на многочисленные попытки). Рамановские спектры детектировали переход в новую углеродную структуру, не имеющую черт ни  $C_{60}$ , ни графита, ни алмаза. Наблюдалась линейный сдвиг края оптического поглощения с наклоном 0.14 эВ/ГПа [162]. При 20 ГПа произошел переход в фазу аморфного углерода, не более прозрачную, чем аморфный углерод, полученный другими методами.

Проводились теоретические расчеты поведения  $C_{60}$  при уменьшении межмолекулярных расстояний [163]. Зонная структура была рассчитана в зависимости от параметра решетки  $C_{60}$  и через модуль объемного сжатия переведена в зависимость от внешнего давления. Из расчетов следует, что давление приводит к уменьшению запрещенной зоны в точках X и Г и к возрастанию

статической диэлектрической проницаемости. Запрещенная зона уменьшается почти линейно с ростом давления с наклоном  $\partial E_g/\partial \ln a = 9.2$  эВ, где  $a$  — параметр решетки. Карта плотности заряда свидетельствует о том, что при давлении 13 ГПа возможно формирование ковалентных связей. Расчетное значение запрещенной зоны в этой точке 0.69 эВ, следовательно, металлизация под давлением недостижима.

Впоследствии появились работы, экспериментально подтверждающие появление ковалентных связей между фуллереновыми молекулами. Под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения  $C_{60}$  переходит в фотополимеризованную фазу [164], не растворимую в толуоле и других растворителях  $C_{60}$ . Было обнаружено, что легирование щелочными металлами при определенных условиях приводит к созданию линейных цепочек [165]. Из рентгеновских дифрактограмм определена структура линейного полимера  $RbC_{60}$  как орторомбическая при температуре ниже 350 К. Орторомбическая фаза  $o-AC_{60}$  была исследована на других щелочных металлах (обозначение: A = K, Rb, Cs) [166], был выращен монокристалл  $(KC_{60})_N$  [167] длиной несколько десятков миллиметров, в котором степень полимеризации превышала 100 000. Наконец, было показано, что  $C_{60}$  может быть превращен в другую структуру под действием высоких давлений и температур [168]. Структура данного вещества была определена как ромбоэдрическая с параметром решетки  $a = 9.22$  Å и  $c = 24.6$  Å. Расстояние между молекулами в такой фазе приблизительно равнялось углеродной связи, что подразумевало возможность формирования ковалентных связей между молекулами.

Наблюдалась димеризация замещенных [169] и эндоэдральных [170] фуллеренов. Движущей силой в этих случаях является наличие неспаренного электрона.

Таким образом, существуют три основных пути полимеризации фуллеренов: фотовозбуждение, перенос заряда и давление.

### Что происходит при фотовозбуждении

Под воздействием ультрафиолетового и видимого света бескислородные пленки  $C_{60}$  переходили в фотополимеризованное состояние [164]. Процесс происходил только в ГЦК фазе, т.е. при температуре выше 260 К. Авторы предположили, что фототрансформация осуществляется по механизму циклоприсоединения  $[2 + 2]$ , когда разрываются двойные внутримолекулярные связи и между соседними молекулами формируется четырехзвенное углеродное кольцо (рис. 17). Реакция выдвигает требования к топологии вступающих в реакцию молекул: необходимо, чтобы молекулы находились достаточно близко друг к другу и двойные связи были параллельны. Такое условие достигается лишь в фазе свободного вращения молекул.

Конфигурация, изображенная на рис. 17, также обозначается 66/66. Это означает, что на каждой молекуле

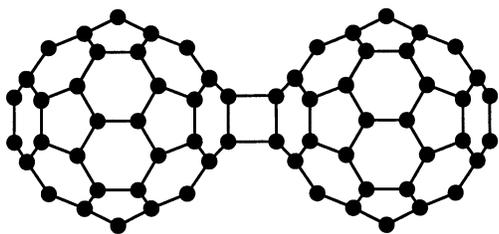


Рис. 17. Схематическое изображение фуллеренового димера.

задействованы двойные связи между двумя шестиугольниками. Если, к примеру, на одной из молекул будет разорвана связь, проходящая по общему ребру пентагона и гексагона, такая конфигурация будет обозначаться 56/66. В принципе такая конфигурация возможна, как и некоторые другие. Но они термодинамически менее стабильны, чем мономер [170,171].

Из исследования кинетики реакции фотополимеризации был сделан вывод, что реакция происходит между мономером  $C_{60}$  в возбужденном (триплетном) состоянии и другим мономером в основном состоянии [172].

Поскольку кислород гасит триплетное состояние [173], в его присутствии реакция не происходит. В силу геометрических особенностей фуллерен  $C_{70}$  подвержен полимеризации гораздо менее, чем  $C_{60}$ , и при дозе излучения, приводящей к полной трансформации  $C_{60}$ , в  $C_{70}$  обнаруживались лишь беспорядочные димеры. Оба материала возвращаются в исходное состояние при нагреве.

Облучение светом в присутствии кислорода приводит к другому процессу: фотоассистированной диффузии [173]. Скорость диффузии кислорода возрастает приблизительно в 10 раз. Длительное облучение приводит к стехиометрии  $C_{60}O_2$ . Данная фаза также нерастворима в толуоле. Эффективность фотополимеризации и фотоассистированной диффузии существенно ослабевает при использовании фемтосекундных импульсов вместо постоянного излучения [174].

Реакция полимеризации происходит в температурном диапазоне 260–400 К, и тип полимеризации, определяющийся по рамановским спектрам, зависит от температуры [175,176]. Методом атомно-силовой микроскопии пленок  $C_{60}$  на слюде показано, что пленки, освещавшиеся при температуре выше 350 К, образовывали димеры и тримеры с необычно коротким расстоянием между молекулами  $8.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$  (рис. 18, *a*). При температурах ниже чем 320 К на освещаемой поверхности появляются полимерные цепочки, чаще всего длиной в 6 молекул с межмолекулярным расстоянием  $9.2 \text{ \AA}$ . Напряжения, возникающие в пленке, приводят к тому, что поверхность покрывается волнами наподобие селечного скелета (рис. 18, *b*) [177].

Фотополимеризованную фазу трудно получить в больших количествах из-за сильного поглощения и малой глубины проникновения излучения. Были предложены способы полимеризации  $C_{60}$  в виде коллоидных раство-

ров [178] и водной суспензии [179,180]. Фототрансформированный  $C_{60}$ , полученный в виде порошка, имел ГЦК решетку с параметром на  $0.25 \text{ \AA}$  меньше, чем у мономера [181]. Предполагается, что этот материал состоит из тримеров и тетрамеров.

Полимеризация фуллеренов также достигается обработкой в плазме [182], воздействием ионного пучка [183] или электронного луча [184], что перспективно при использовании его в качестве резиста [185]. Идея таких обработок прежняя — создание возбужденного состояния фуллереновой молекулы. Подобное состояние может быть достигнуто другим способом: добавлением химического элемента, легко отдающего свой электрон на незанятые молекулярные орбитали, т.е. интеркаляцией.

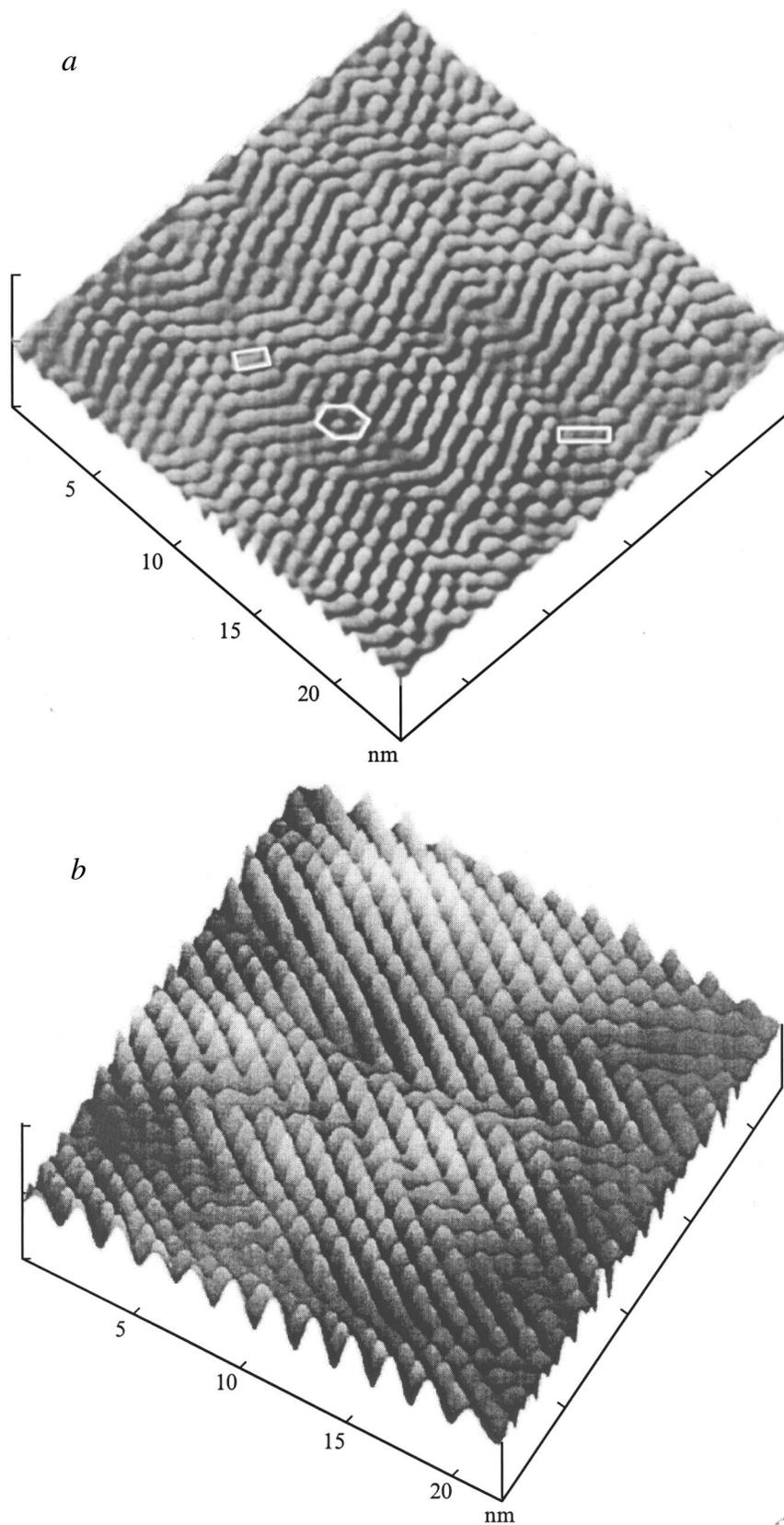
### Что происходит при интеркаляции

Интеркаляционное соединение представляет собой материал, в котором атомы, ионы или молекулы захвачены между слоями кристаллической решетки [186]. Формально химическая связь между интеркалянтами и матрицей отсутствует [187]. Фуллерены представляют собой трехмерный тип интеркаляционных соединений. Пустоты в кристаллической решетке достаточно велики, чтобы поместить туда любой химический элемент. Тем не менее не все элементы могут формировать объемные интеркаляционные соединения [188]. В основном это щелочные, щелочноземельные, редкоземельные металлы. Считается, что решающим фактором в отношении возможности формирования трехмерных интеркаляционных соединений является сумма работы выхода металла  $e_\phi$  и энергии когезии  $E_{\text{coh}}$ . Если эта сумма меньше уровня нижней незаполненной молекулярной орбитали,  $e_\phi + E_{\text{coh}} < E_{\text{lumo}}$ , то энергия интеркаляции  $E_{\text{intc}} = E_{\text{lumo}} - e_\phi - E_{\text{coh}}$  положительна и создание объемных интеркаляционных соединений возможно [189].

Интерес к интеркаляции фуллеренов возник сразу же после того, как В. Крэчмер открыл возможность получать фуллерены в макроскопических количествах. Было обнаружено, что интеркаляция щелочных металлов ведет к металлическим свойствам [190] и сверхпроводимости [3]. Сверхпроводимость фуллеренов, на наш взгляд, лучше всего изложена в обзоре [8].

В исходном состоянии  $C_{60}$  имеет верхнюю заполненную зону  $h_u$  и низшую незаполненную  $t_{1u}$ , имеющую возможность принимать до 6 электронов. Исходя из простейших зонных соображений можно предположить, что соединение  $A_6C_{60}$  будет диэлектриком, а любая меньшая стехиометрия приведет к металлическим свойствам. Это не совсем так. Добавление одного [191–193] или трех [190] атомов ведет к металлическим свойствам, в то время как  $A_4C_{60}$  — зонный изолятор [194].

Соединения  $AC_{60}$  широко изучались вследствие интересной фазовой диаграммы [195,196] и квазиодномерного характера [197]. Способность к полимеризации выделила их в новый класс сверхпроводников — линейный полимер [198]. При быстром охлаждении  $AC_{60}$  ( $A = Cs$



**Рис. 18.** Атомно-силовая микроскопия с молекулярным разрешением пленок C<sub>60</sub>, фотополимеризованных при различных температурах: *a* —  $T = 360$  К, дальний порядок отсутствует, видны лишь димеры и тримеры; межмолекулярные расстояния равны  $8.8 \text{ \AA}$ ; *b* —  $T = 300$  К; линейные цепочки длиной до 6 молекул; поверхность имеет структуру селедочного скелета; межмолекулярные расстояния  $9.2 \text{ \AA}$  [177].

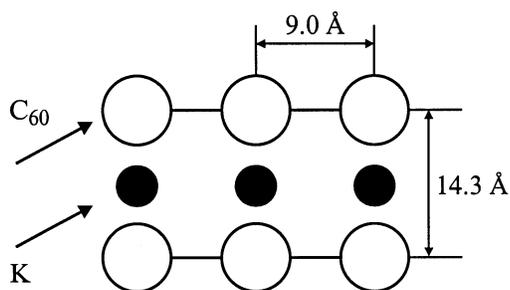


Рис. 19. Схематическое изображение линейного полимера  $KC_{60}$  [201].

и Rb) возникает проводящая фаза [195]. При нагреве от 4 до 473 К наблюдались следующие трансформации. Трехмерная проводящая ориентированная фаза с простой кубической решеткой существует при низких температурах. В области температур до 150–125 К происходит переход в димерную изолирующую фазу, которая потом переходит в одномерную проводящую фазу и далее в гранцентрированную кубическую решетку. Методом ЭПР исследовались также фазовые диаграммы  $RbC_{60}$  и  $KC_{60}$  [196,199,200]. Схема одномерного полимера  $KC_{60}$  показана на (рис. 19) [201].

Как и в случае фотополимеризации, исходное состояние для перехода в полимерную фазу, всегда типа ГЦК, и молекулярное разупорядочение  $C_{60}$  — предпосылка полимеризации.

### Что происходит под давлением

Первый полимер, полученный под давлением, имел ромбоэдрическую структуру [168]. В следующих экспериментах оказалось, что при нагревании под давлением  $C_{60}$  переходит в 3 различные фазы — орторомбическую, тетрагональную, ромбоэдрическую [202]. Фазы были диагностированы по рентгеновским спектрам. Более точная идентификация данных структур была позднее выполнена в работах [203].

Фазовая диаграмма давлений и температур была систематически исследована несколькими группами [9,204–206]. С повышением температуры происходят последовательные переходы из фазы ГЦК в полимеризованную орторомбическую и далее двумерную полимеризованную фазу. При температурах 800–900°С остов молекулы  $C_{60}$  разрушается с формированием аморфной  $sp^2$ -координированной фазы. При 2–4 ГПа и 673–1073 К формируется смесь фаз  $R$  и  $T$ , при 4–8 ГПа и тех же температурах — чистая  $R$ -фаза [207]. При полимеризации может происходить частичная коалесценция молекул [208].

Рассматривались изменения структуры и электронных состояний при приложении к фуллерену  $C_{60}$  давления до 50–55 ГПа при комнатной температуре [209]. Сначала ГЦК структура практически неизменна, но  $\pi$ -плазмон

становится запрещенным из-за уменьшившегося межкластерного расстояния, затем базовая структура неизменна, создаются межкластерные связи, в третьей стадии фуллереновая структура разрушается до аморфной, создаются  $sp^3$ -связи, на 4-й стадии создается алмазоподобная структура без дальнего порядка.

Процессы полимеризации и аморфизации  $C_{60}$  и  $C_{70}$  под давлением [210] были изучены методами рентгеновской дифракции и STM (scanning tunneling microscopy). Изученная ранее фотополимеризация этих веществ помогла понять разницу в их поведении. Полимеризация сопровождается сокращением молекулы  $C_{60}$ , но расширением молекулы  $C_{70}$ . Это определяет их различное поведение при аморфизации. Аморфизация  $C_{60}$  под давлением необратима, потому что она сопровождается полимеризацией, искажающей форму молекулы. Молекулы  $C_{70}$  обладают меньшей сжимаемостью и гораздо менее подвержены полимеризации. Поэтому процесс аморфизации  $C_{70}$  обратим.

При определенных сочетаниях давления и температуры наблюдается трехмерная полимеризация. При негидростатическом давлении  $P = 6.5–13$  ГПа,  $T = 300–2100$  К были получены супертвердые и ультратвердые формы углерода [211]. Кристаллическая структура определена как нарушенная объемноцентрированная кубическая. Прослеживается переход к алмазному состоянию. Трехмерность полимеризации выявлена из экспериментов по синхротронному излучению [212]. Супертвердые и ультратвердые трехмерно полимеризованные фуллерены отличаются по своим свойствам, таким как удельный вес, теплоемкость, скорость звука, модуль упругости, электрические свойства, как от алмаза, так и от других модификаций углерода. Ультратвердый фуллерит превосходит алмаз по твердости [213].

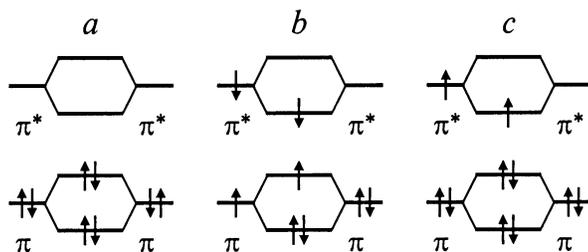
### Связи между молекулами

Одним из основных вопросов при изучении фуллереновых полимеров является следующий — действительно ли связи между молекулами являются ковалентными и как они возникают.

Доказательство возникновения ковалентных связей в соединениях  $AC_{60}$ , где  $A$  — K, Rb или Cs, было получено из рентгеновских спектров. Расчеты положения атомов при формировании  $[2 + 2]$ -присоединения совпали с экспериментальными данными [197].

В работе [166] была исследована орторомбическая фаза  $o-A_1C_{60}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) и предложен механизм ионно-индуцированного циклоприсоединения  $[2 + 2]$ . Циклоприсоединение  $[2 + 2]$  двух нейтральных фуллереновых молекул термически запрещено по правилу Вудварда–Хоффмана.<sup>2</sup> Этот тип реакции разрешен

<sup>2</sup> Woodward–Hoffmann rules — правила, управляющие формированием продуктов органических реакций. Они выводятся из рассмотрения путей, по которым орбитали реагирующих веществ превращаются



**Рис. 20.** Диаграммы взаимодействия молекулярных орбиталей при реакции циклоприсоединения [2 + 2]: *a* — термически запрещенная реакция между двумя молекулами в основном состоянии; *b* — фотохимически разрешенная реакция между молекулами в основном и возбужденном состояниях; *c* — предполагаемая термически разрешенная ионная реакция [166].

между возбужденной молекулой и молекулой в основном состоянии. Взаимодействие однократно заполненной  $\pi^*$ -орбитали фотовозбужденной молекулы с незанятой  $\pi^*$ -орбиталью молекулы в основном состоянии ведет к симметрично разрешенному и энергетически выгодному переходу (рис. 20). Взаимодействие двух двойных С–С связей таково. Когда отрицательный ион реагирует с нейтральным основным состоянием молекулы, взаимодействие однократно заполненной и вакантной  $\pi^*$ -орбиталей ведет к более низкому энергетически переходному состоянию. В случае ионов  $C_{60}$   $\pi^*$ -орбитали заменяются на трехкратно вырожденные  $t_{1u}$ -орбитали, поэтому стабилизирующие взаимодействия однократно занятой и вакантной орбиталей могут быть эффективны также между двумя ионами. Поэтому реакции [2 + 2] между двумя ионами тоже термически разрешены.

Структура фуллеренов, полимеризованных под давлением, была впоследствии описана тем же типом связи, что и полимерные цепочки  $A_1C_{60}$ . Результаты [168] были интерпретированы как ромбоэдрический полимер, сделаны расчеты рентгеновских спектров, учитывающие возникновение связей и деформацию молекулы [214]. Механизм циклоприсоединения [2 + 2] свойствен также полимеризации под давлением: такой результат получен из сравнения экспериментальных и модельных спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), учитывающих конфигурацию полимера и появление неэквивалентных углеродных атомов вследствие искажения молекулы [215–217].

Спектры XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) подтверждают предположение о переходе гибридизации  $sp^2$  в  $sp^3$  при полимеризации. В спектре возбуждения  $C_{1s}$  соединения  $Rb_1C_{60}$  [218] явно видно уменьшение плотности  $\pi^*$ -состояний. Это не может быть объяснено только искажением углеродного остова и переносом заряда с электрона  $Rb^{5s}$  на молекулярную орбиталь углерода. Плотность заряда дополнительно понижается за

в орбитали продуктов реакции, а также из принципа сохранения симметрии орбиталей во время процесса [187].

счет четырех  $sp^3$ -гибридизованных углеродных атомов, создающихся в точке соединения молекул. Уменьшение интенсивности пика  $C_{1s}$  наблюдалось также для фотополмеризованных пленок  $C_{60}$  [219,220].

Механизм реакции циклоприсоединения [2 + 2] был изучен теоретически [221]. Рассчитаны геометрии нейтральных и анионных димеров, и на их основе рассчитаны барьеры для реакций. Исчезновение барьеров обнаружено для анионного димера, первого синглетного и первого триплетного возбужденных состояний нейтрального димера, что открывает путь спонтанной полимеризации. Было найдено, что существует критическое расстояние 2.12 Å, при котором циклоприсоединение [2 + 2] происходит как взаимный обмен позиций в энергетическом спектре между НОМО и LUMO.

Полимеризация — результат взаимного обмена между НОМО и LUMO двух молекул. Нижние незаполненные орбитали LUMO, т.е. связь между молекулами  $C_{60}$ , стабилизируются, когда молекулы приближаются друг к другу, и на критическом межмолекулярном расстоянии они заполняются путем обмена энергетических уровней молекулярных орбиталей с НОМО. В случае фотополмеризации система подталкивается к переходу тем, что молекулярная орбиталь между молекулами, которая является связывающей, занимает фотовозбужденным электроном. В случае щелочного металла его электронный заряд переносится на межмолекулярную связывающую орбиталь, что ведет к спонтанной полимеризации.

Фотополмеризованная фаза и полианионная реакция имеют то общее, что электроны располагаются на раннее незанятом уровне. В случае лазерного излучения электроны переносятся из занятой части спектра молекулярных орбиталей. При интеркаляции электроны переносятся от щелочных металлов. Объяснение, как происходит межмолекулярная реакция, базируется на том факте, что перераспределение электронного заряда стимулирует такой тип реакций.

Однако дальнейшие экспериментальные результаты показали, что вышеописанный механизм циклоприсоединения [2 + 2] — не единственный. В димерах  $RbC_{60}$  и  $KC_{60}$  была обнаружена одиночная, а не двойная связь С–С [222].

Расчеты оптимальной геометрии и полной энергии нейтрального и заряженного димеров  $C_{60}$  показывают, что в первом случае устойчивым является циклоприсоединение 66/66, а во втором — одиночная связь между молекулами [223]. В нейтральном случае для изомера с одиночной связью не было найдено минимума в энергии [224].

Теоретические представления о том, что цепочки фуллеренов связаны циклоприсоединением [2 + 2], являлись экстраполяцией расчетов на нейтральном димере  $(C_{60})_2$ . Сообщение об одиночной связи в  $RbC_{60}$ ,  $KC_{60}$  [229] показало, что картина не так проста. Система с одиночной связью имеет преимущество перед связанным изомером [2 + 2] только в случае, если вместо нейтральных димеров рассматриваются дважды заряжен-

ные  $(C_{60}^-)_2$ . Это накладывает серьезные ограничения на любые экстраполяции, как от нейтральных к заряженным системам, так и от димеров к полимерам. Изучение стабильности полианионов  $(C_{60}^{n-})_p$  [225] показало, что полимеры, связанные одиночной связью, становятся стабильнее с увеличением заряда до достижения  $n = 3$ . Теоретическое рассмотрение подтверждено данными рентгеновского анализа соединений  $Na_2RbC_{60}$  и  $Na_4C_{60}$ .

Совокупность экспериментальных результатов и теоретических представлений дает основания утверждать, что зарядовое состояние определяет геометрию связей полимера [226]. Ответ на вопрос, почему один фуллерен соединяется двойными связями, а другой — одиночными, и будет первой ступенькой на пути к пониманию механизма полимеризации.

Механизм связи управляется зарядовым состоянием. Ковалентные межфуллереновые двойные связи требуют 2 электрона на связь. Реакция циклоприсоединения  $[2+2]$  не требует дополнительных электронов. Поэтому нейтральный фуллерен фотополимеризуется, прессуется или химически димеризуется только по механизму  $[2+2]$ , невзирая на то, сколько соседей связывается.

Класс  $(C_{60}^{1-})_n$  характеризуется тем, что он имеет один неспаренный электрон. Поэтому, после того как формируется одна межфуллереновая связь C–C, реакция останавливается и полимеризация по этому пути далее невозможна. Однако если в наличии имеются электроны в  $(C_{60}^{j-})$ ,  $j > 1$ , то полимеризация становится возможной. Поэтому одиночная связь возможна в димерной, но не полимерной фазе  $RbC_{60}$ .

Уникальной является система с одиночными связями —  $Na_4C_{60}$ , в которой каждый анион  $C_{60}^{4-}$  участвует в 4 межфуллереновых одиночных связях [227]. Двумерная полимерная фаза с одиночными связями стабильна только тогда, когда молекула  $C_{60}$  легирована 4 электронами [228]. Полимер  $Na_4C_{60}$  переходит в мономерную фазу при 500 К [229]. Переход обратим, высокотемпературная фаза сходна с другими соединениями, но имеет меньшие расстояния между фуллеренами.

В заключение необходимо сделать следующее замечание. Доказательства полного перехода  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридизацию и, следовательно, блокирования  $\pi$ -сопряжения электронной системы в точке соединения молекул, представляются автору недостаточно убедительными. Во-первых, из рис. 17 можно оценить, что ковалентные углы четырехкратно координированных углеродных атомов не составляют  $109.47^\circ$ , как в алмазе (их значения близки к  $90^\circ$  и  $118^\circ$ ). Во-вторых, энергия формирования данной связи оценивается как 1.6 эВ, что значительно меньше, чем в алмазе [230]. Подобно тому как молекула фуллерена имеет не  $sp^2$ -, а  $sp^{2.278}$ -гибридизацию, межмолекулярные связи могут иметь гибридную, отличную от  $sp^3$ , и, следовательно, изменение свойств фуллерита при полимеризации может быть не столь радикальным, как это следует из теорий. Гибридизация орбиталей в точке соединения молекул играет решающую роль при рассмотрении транспортных свойств фуллеритов.

## Механизмы полимеризации

При полимеризации возникает большое число разнообразных структур. Легированные полимеры, связанные одиночными связями: одномерные [228,231] и двумерные [227], показали, что валентность молекулы играет решающую роль в определении природы межмолекулярных связей и типа полимеризации. В случае нелегированных полимеров межмолекулярные связи всегда представляют собой циклоприсоединение  $[2+2]$ , в то время как путем измерения условий синтеза можно создать различные полимерные структуры. Изменение типа полимеризации достигается небольшим изменением температуры синтеза, т.е. все полимерные фазы существуют в очень маленьком энергетическом диапазоне. Что же является движущей силой полимеризации?

Логично предположить, что формирование межфуллереновых связей стабилизирует фуллерит. Расчеты [232] предсказывали увеличение стабильности фаз  $O$ ,  $T$ ,  $R$  по мере увеличения числа связей. Этот результат не учитывал деформацию, а также межцепочечное и межплоскостное взаимодействие. Для того чтобы оценить выигрыш в энергии на межкластерную связь, была рассмотрена полная энергия системы, включающая 4 компонента [233,234]: 1) энергию деформированной молекулы  $C_{60}$ ; 2) ван-дер-ваальсову энергию межслойного взаимодействия; 3) внутрислойную энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия; 4) энергию формирования межкластерных связей C–C. Как для тетрагональной, так и для ромбоэдрической фазы расчет дает 1.6 эВ/связь.

При рассмотрении механизма полимеризации важно учитывать следующие экспериментальные факты.

1. Полимеризация нейтрального  $C_{60}$  — термически запрещенная реакция по правилу Вудварда–Хоффмана. Однако она происходит при давлении в несколько ГПа.

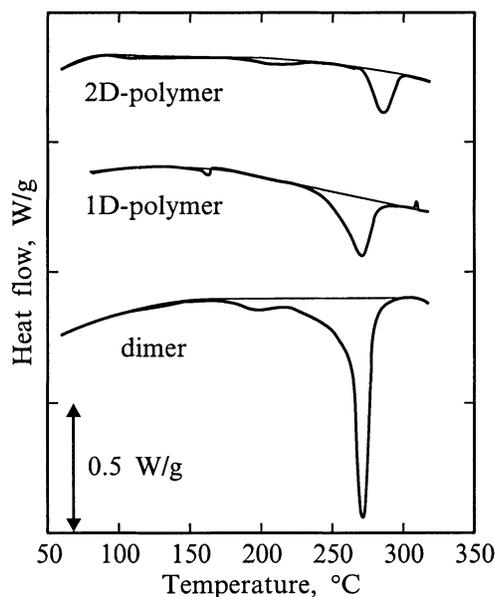
2. Деполимеризация происходит при довольно мягких условиях, таких как нагрев до  $200^\circ$  при обычном давлении, в то время как полимеризация требует высокого давления и температур.

3. Измерения методом сканирующей колориметрии (ДСК) показали, что деполимеризация есть эндотермическая реакция, а это указывает на то, что полимерная фаза более стабильна, чем мономерная, и это находится в полном согласии с теоретическими представлениями.

4. Самой энергетически невыгодной фазой является ромбоэдрическая, и она же наиболее распространена при полимеризации под давлением.

Иными словами, трансформация в более стабильную полимерную фазу требует более тяжелых условий, а превращение в нестабильную фазу проще.

Калориметрическое исследование [235] показало, что полимеры стабильнее мономеров. Можно предположить, что формирование полимерных связей уменьшает общую энергию. Все полимерные формы превращаются



**Рис. 21.** Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для димера, одномерного полимера и двумерного ромбоэдрического полимера в процессе нагревания со скоростью 10°С/мин. Все материалы после завершения эксперимента ДСК превращались в мономерную фазу [235].

в мономеры при нагреве до 200°С. Реакция деполимеризации эндотермична, что подтверждает большую стабильность полимеров по отношению к мономерам (рис. 21).

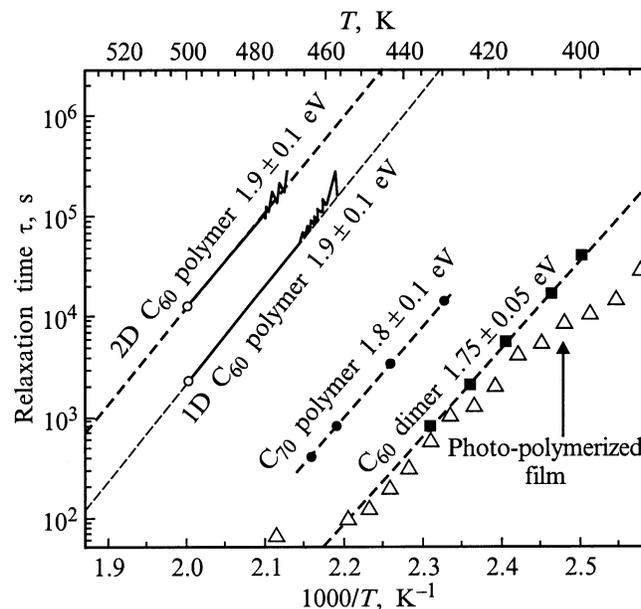
Распад связей фотополимера следует закону Аррениуса с энергией активации 1.25 эВ [236]; димера, полученного под давлением, —  $1.75 \pm 0.05$  эВ, одномерного и двумерного пьезополимеров —  $1.9 \pm 0.1$  эВ [237]. Несмотря на то что величины энергий активации очень близки, скорость деполимеризации димеров на 4 порядка величины выше, чем скорость деполимеризации одномерных и двумерных полимеров (рис. 22). Отмечалось, что термическая стабильность сильно и слабо полимеризованных фуллеренов качественно различна [238].

Из расчетов следует, что оптимальный димер ниже по энергии на 0.47 эВ, чем 2 отдельные молекулы, бесконечная полимерная цепочка имеет выигрыш в энергии 0.44 эВ на молекулу [170].

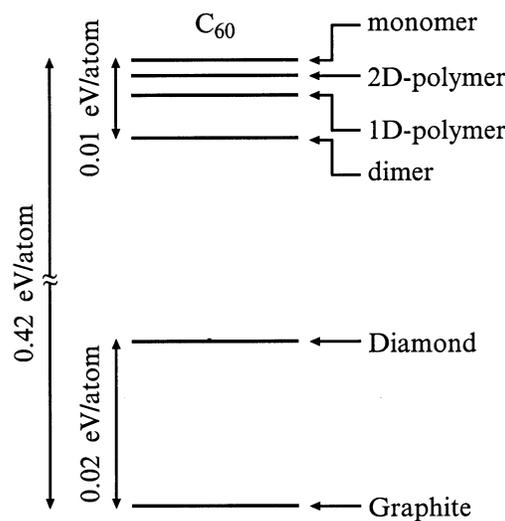
Однако, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, энергия стабилизации уменьшается с увеличением числа межмолекулярных связей на молекулу (рис. 21). Все полимерные фазы стабильнее мономерной, причем они находятся в энергетическом диапазоне, который на порядок меньше, чем энергетическая разница между фуллереном и графитом. На рис. 23 показана энергетическая диаграмма нескольких кристаллических фаз чистого углерода. Наиболее стабильная форма — графит. Энергия алмаза и фуллерена, измеренные от уровня графита, составляют 0.020 и 0.42 эВ на атом углерода. Разница между полимерной и мономерной формой C<sub>60</sub>

гораздо меньше. Существование различных фаз в малом энергетическом интервале — интересная особенность фуллеренов как аллотропной формы углерода.

Кроме того, из рис. 21, 23 видно, что энергия полимерной фазы возрастает с увеличением числа связей [2 + 2]. Экспериментальный факт говорит о следующем: при рассмотрении энергетики полимерных форм необходимо учитывать не только увеличение энергии вследствие создания связей, но и энергетические потери, вызванные деформацией молекул. Если преобладает первая составляющая, то полимерная форма становится ниже по энергии. Однако межмолекулярная связь ведет

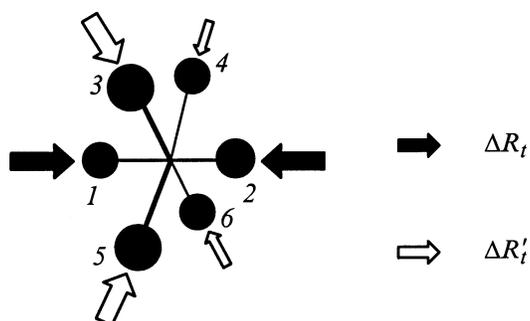


**Рис. 22.** Сравнение скорости деполимеризации одномерного и двумерного полимеров C<sub>60</sub>, димеров C<sub>60</sub>, полимеров C<sub>70</sub> и фотополимеризованных пленок C<sub>60</sub> [237].

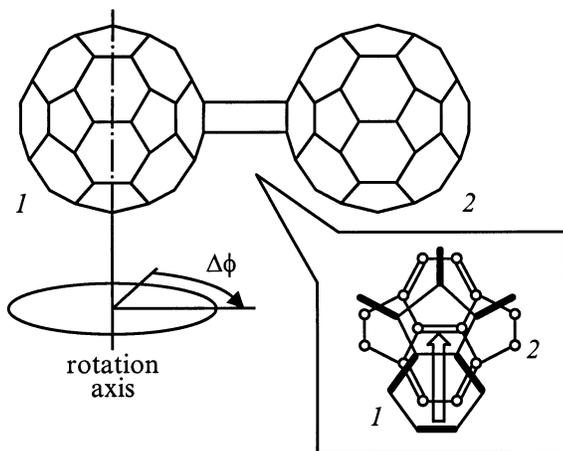


**Рис. 23.** Схема энергетических уровней различных твердотельных состояний углерода [235].

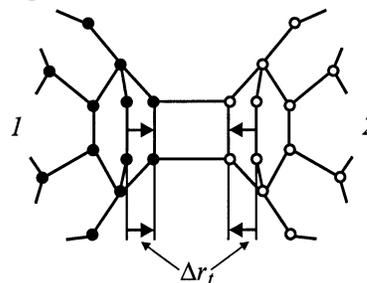
(a) inter molecular distance



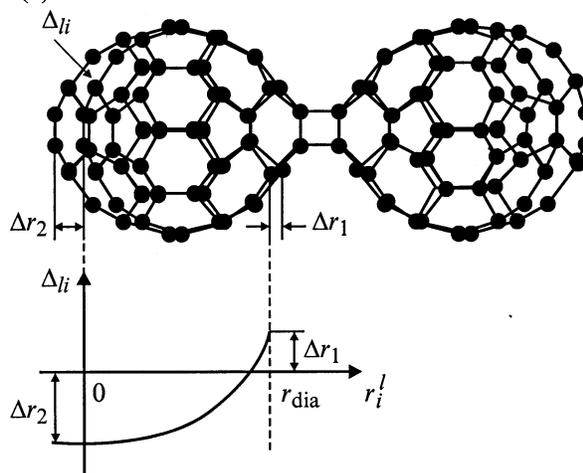
(b) molecular rotation



(c) displacement of 4 carbons



(d) distortion in dimer



**Рис. 24.** Различные виды искажения решетки при фотоиндуцированной димеризации кристаллического  $C_{60}$ : *a* — смещение центра масс каждой молекулы, обозначенной черными кружками; *b* — вращение молекул до достижения параллельности двойных связей, толстые и тонкие линии изображают молекулы 1 и 2; *c* — смещение углеродных атомов в направлении, перпендикулярном поверхности молекулы; *d* — искажение решетки вдоль оси димера после совершения реакции циклоприсоединения [242].

к значительной деформации скелета молекулы. В случае димера деформационная энергия компенсируется внутримолекулярной релаксацией. С возрастанием числа межмолекулярных связей деформация значительно возрастает, стабилизация менее эффективна, и полная энергия полимера возрастает с ростом связей.

Следующий удивительный факт состоит в том, что при сжатии  $C_{60}$  обычно образуются не димеры, а полимеры, несмотря на то что димер — самая устойчивая форма существования фуллеритов. Самая же распространенная фаза — энергетически невыгодная ромбоэдрическая [202]. Этот результат говорит о том, что реакция полимеризации под давлением контролируется не только энергетикой.

В работе [239] рассмотрен динамический аспект полимеризации. Теоретически изучена полимеризация кристаллического  $C_{60}$  и сделан вывод, что нарушение формы молекул играет решающую роль в полимеризации давлением. Представлены расчеты молекулярной динамики столкновений и разделений  $C_{60}$ , причем особое внимание уделяется симметрии молекулярных орбиталей, которые

являются индикатором создания межмолекулярных связей при столкновении.

Высота барьера образования межфуллереновой связи почти вдвое больше, чем высота барьера разрушения: 4.15 эВ против 2.83 эВ. Из вычислений по методу локальной плотности (Local density approximation) получено несколько меньшее значение: 2.4 эВ. Качественно это можно пояснить тем, что деформации молекул чрезвычайно различны при столкновениях и разделениях. Сжатие и удлинение вдоль межмолекулярной связи критично для объяснения разницы в условиях полимеризации и деполимеризации. При формировании димера удлиняются двойные связи по экватору молекулы. Внешнее давление удлинить молекулу не может. Оно сдвигает молекулы друг к другу без существенной деформации. Молекулы деформируются вследствие возникновения внутренних напряжений. Когда внутреннее напряжение уравновешивает внешнюю силу, формируется димер.

Модельные расчеты показывают, что устойчивость молекулы к деформации приводит к большим значениям энергии активации для полимеризации под давлением. Возвращение молекулы в исходное состояние и релак-

сация связей требуют меньшей энергии, а в результате энергия активации разрушения связей меньше, чем создания.

Уникальные свойства реакции полимеризации фуллеренов происходят от большого числа степеней свободы молекулы, что приводит к разнообразным полимерным формам, существующим в малом энергетическом диапазоне. Предпосылкой для создания определенной полимеризованной фазы служит ориентированная молекулярная упаковка, при которой реакционноспособные двойные связи находятся в ближайшем контакте. В чистом виде такие контакты невозможны ни в ГЦК фазе, ни в одной из ориентированных фаз  $P$  или  $H$ . Однако теоретические расчеты [203,240] показали, что каждой полимеризованной фазе предшествует соответствующее молекулярное прекурсорное состояние. Если для ромбоэдрической фазы это состояние достигается полимеризацией в ориентированной  $H$ -фазе [9], то для тетрагональной фазы требуется двухстадийный процесс [241].

Механизм реакции фотополимеризации, стадии процесса фотополимеризации и роль экситонов в процессе были изучены в работе [242]. Для того чтобы процесс димеризации начался, необходимо, чтобы две фуллереновые молекулы (обозначенные цифрами 1 и 2 на рис. 24, *a*) подошли достаточно близко друг к другу, на расстояние  $\Delta R_i$ . Это вызовет смещение других молекул, особенно ближайших соседей, обозначенных цифрами 3–6, на расстояние  $\Delta R'_i$ . Заметные смещения будут претерпевать еще 14 молекул, окружающих упомянутые шесть.

Кроме того, произойдут изменения в относительном расположении молекул. Существуют две наиболее энергетически выгодные позиции: двойные связи фуллереновой молекулы могут быть направлены на гексагон или пентагон соседней молекулы (как показано на вставке к рис. 24, *b* соседней молекулы; см. также рис. 1). Однако димеризация в такой конфигурации произойти не может, необходим поворот одной из молекул на угол  $\Delta\phi$ , чтобы двойные связи оказались параллельными друг другу.

После поворота в позицию, приемлемую для димеризации, происходит изменение формы самой молекулы (рис. 24, *c*). Двойные связи, участвующие в реакции, сдвинутся в направлении, перпендикулярном поверхности молекулы. Соответственно атомы углерода переместятся на расстояние  $\Delta r_i$ .

Наконец, при димеризации существенно нарушается форма молекулы. Димер удлиняется в направлении своей оси, что вызвано высвобождением энергии напряжений. Эллиптическое искажение решетки обозначено на рис. 24, *d* как смещение  $\Delta l_i$  каждого  $l_i$  углеродного атома вдоль оси димера. Расчет наиболее стабильной димеризованной структуры дал следующие параметры:  $\Delta R_i = 0.65 \text{ \AA}$ ;  $\Delta R'_i = -0.20 \text{ \AA}$ ;  $\Delta\phi = 0.375\pi$ ;  $\Delta r_i = 0.195 \text{ \AA}$ . Представлено также простое выражение для расчета смещения каждого атома вдоль оси димера.

Авторы [242] полагают, что главным условием для запуска процесса димеризации является формирование

экситона с переносом заряда (СТ-экситона). Из расчетов следует, что экситон с переносом заряда имеет гораздо более сильную связь с решеточными фононами, чем экситон Френкеля.

Освещение кристалла фуллерена приводит к фотогенерации свободных экситонов, которые вызывают некоторое искажение решетки. В процессе релаксации формируется экситон с переносом заряда, расположенный на соседних молекулах, и индуцирует притяжение этих молекул. Ранее [243] было показано, что быстрозатухающая компонента спектра люминесценции обусловлена самозахватом СТ-экситона. При самозахвате высвобожденная энергия передается решетке. Безусловно, захват одного экситона не позволит преодолеть энергетический барьер между мономерной и димерной фазой, и требуется многофотонное возбуждение. Было показано, что для создания одной связи требуется  $10^5$  фотонов [244]. Экситон, рожденный первым фотоном, релаксирует главным образом на структурных дефектах, создавая промежуточную стадию процесса димеризации. Это промежуточное состояние является долгоживущим и может быть возбуждено следующими фотонами. Последовательное мультифотовозбуждение приведет к существенным структурным изменениям, и димеризация произойдет, когда энергия метастабильного состояния превысит энергетический барьер.

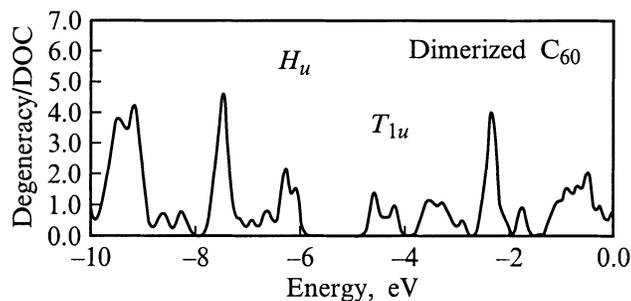
## Зонная структура полимеризованных фуллеренов

Изменение зонной структуры фуллеренов — наиболее интересный аспект полимеризации. На эту тему имеется обширный, иногда противоречивый теоретический материал; в меньшей степени — экспериментальный.

## Зонная структура фотополимеров

При фотополимеризации создаются димеры или короткие цепочки до 6 [177] или 7 молекул [245]. В работе [220] на основе анализа интенсивности сателлита линии  $C_{1s}$  было показано, что фотополимеризация насыщается при 6 соединениях на молекулу, однако в статье не приводится какая-либо характеристика типа полученного полимера. При наблюдении насыщения процесса полимеризации в аналогичных условиях рамановские спектры пленок однозначно указывали на линейную полимеризацию [244]. Двумерная фотополимеризация маловероятна, поскольку она сопровождается сильной деформацией молекул и увеличением полной энергии системы, что возможно только при сильном внешнем воздействии.

Если бы молекулы  $C_{60}$  обладали истинно графитовыми  $sp^2$ -связями, то полимеризация была бы энергетически невыгодной. "Лишние" электроны, приводящие к чередованию двойных и одиночных связей, ведут к стабильности зародыша полимеризованной фазы — димера.



**Рис. 25.** Плотность электронных состояний димера  $C_{60}$ . Состояния нижней незаполненной молекулярной орбитали  $T_{1u}$  расщепляются на квазидублетное и синглетное состояния, в то время как высшая заполненная молекулярная орбиталь  $H_u$  смешивается с нижними уровнями  $G_g$  и  $H_g$ , что ведет к общему расширению спектра [246].

Понижение симметрии приводит к тому, что сильно вырожденный спектр молекулы  $C_{60}$  расщепляется на 8 различных представлений, преобразующихся как  $s$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ,  $xuz$ . Однако в случае димеров и линейных цепочек возмущения вдоль осей  $x$  и  $y$  довольно слабые, что приводит к появлению квазивырожденных состояний [246]. На рис. 25 показана плотность электронных состояний димера  $C_{60}$ . Нижняя незанятая молекулярная орбиталь  $T_{1u}$  расщепляется на 2 вырожденных ( $x$ ,  $y$ ), а также  $z$ -состояние, что проявляется в спектре как двойной пик. Как и для изолированной молекулы, верхняя занятая орбиталь —  $H_u$ , а расстояние между ними (HOMO–LUMO) несколько меньше, чем для мономера  $C_{60}$ .

### Зонная структура пьезополимеров

В работах [233,234] рассчитана зонная структура двумерных (ромбоэдрических и тетрагональных) фуллеренов методом приближения локальной плотности. Подчеркивается, что электронная структура этих фаз остается трехмерной вследствие малого расстояния между слоями и сильного взаимодействия.

При полимеризации фуллеренов в ромбоэдрической фазе происходят следующие процессы.

1. У каждой молекулы появляются 12  $sp^3$ -подобных углеродных атомов, осуществляющих межмолекулярные связи.

2. Молекулы деформируются, их диаметр в направлении, перпендикулярном плоскости полимеризации, становится меньше.

3. Расстояние между молекулами не только в плоскости полимеризации, но и между плоскостями становится меньше.

4. Атомы, сохраняющие  $\pi$ -состояние, разделяются на 2 группы — выше и ниже плоскости полимеризации (рис. 26).

В результате электронная структура не имеет ничего общего с исходной. Основные черты следующие (рис. 27).

1. Потолок валентной зоны находится в точке  $Z$ , дно зоны проводимости в точке  $F$ . Энергетическая щель составляет 0.35 эВ. Несмотря на то что полимеризация трансформирует  $sp^2$  в  $sp^3$ , значение запрещенной зоны не приближается к алмазному, напротив, становится меньше на 0.7 эВ.

2. В случае молекулярного  $C_{60}$  трехкратно вырожденные состояния формируют изолированную зону проводимости, в ромбоэдрическом же нижняя ветвь зоны проводимости отделена от более высоких состояний.

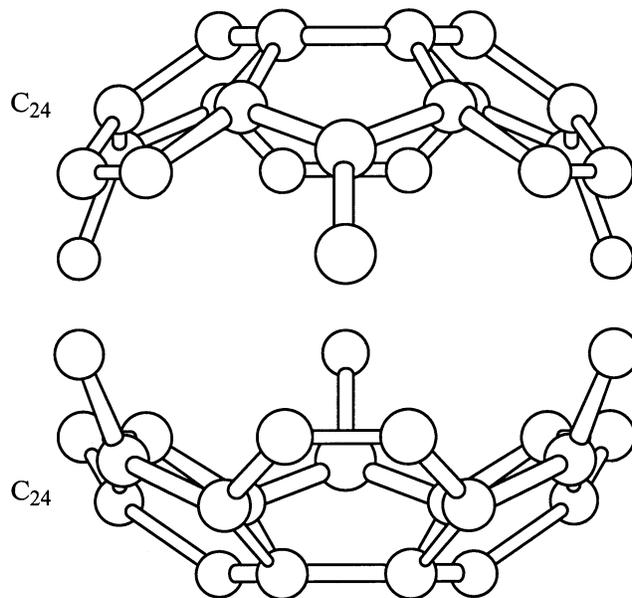
3. Зонная дисперсия значительно больше, чем у ГЦК  $C_{60}$ .

4. Все незанятые состояния формируют одну зону проводимости.

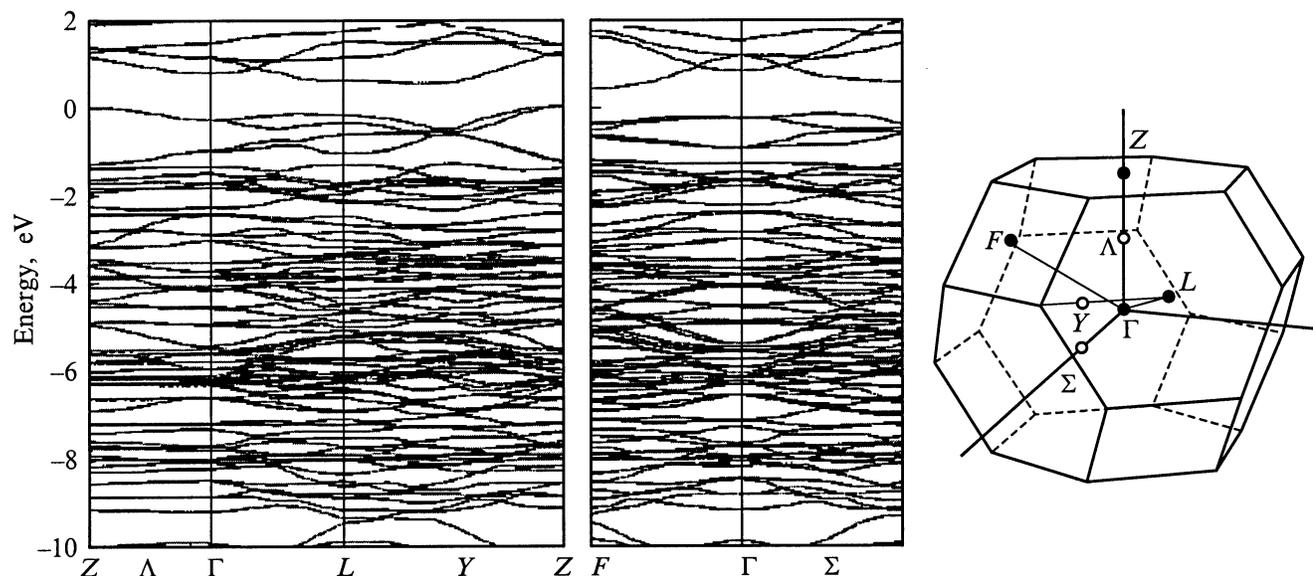
5. Хотя система имеет двумерную упаковку, большая дисперсия вдоль линии  $\Lambda$  показывает, что в электронном отношении это трехмерная структура. Эффективная масса ( $m^*/m_0$ ) в трех направлениях имеет один и тот же порядок величины: 0.2, 0.7, 0.9 для электронов; 0.5, 0.6, 1.8 для дырок.

6. Большая дисперсия наблюдается в глубине валентной зоны, соответствующей  $\sigma$ -состояниям, что вызвано формированием межкластерных связей.

Сильные различия в электронной структуре объясняются тем фактом, что характеристики нижней зоны проводимости и высшей валентной зоны определяются топологией  $\pi$ -электронной системы. В ромбоэдрической структуре только 48 атомов из 60 обладают  $\pi$ -состоянием. Кроме того, эти атомы разделены на 2 эквивалентные



**Рис. 26.** Схема геометрической структуры  $\pi$ -электронной системы в ромбоэдрической фазе фуллерена  $C_{60}$ . Полуокруглые кластеры  $C_{24}$  формируют треугольную решетку выше и ниже плоскостей полимеризации [234].



**Рис. 27.** Зонная структура ромбоэдрической фазы  $C_{60}$ . Энергия измеряется от центра валентной зоны в точке  $Z$ . Показаны точки и линии симметрии первой зоны Бриллюэна [233].

группы из 24 атомов — выше и ниже плоскости полимеризации. Следовательно, когда мы рассматриваем  $\pi$ -зоны, составляющим элементом является не молекула, а 24-атомные кластеры. Поскольку наиболее важные состояния вокруг зоны —  $\pi$ -состояния, вполне естественно, что зонная структура разительно отличается от исходной.

В тетраэдрической фазе  $\pi$ -состоянием обладают 52 атома. Электронная структура в общих чертах сходна с ромбоэдрической. Расстояние от потолка валентной зоны в точке  $Z$  до дна зоны проводимости, расположенного на линии  $\Sigma$ , составляет 0.72 эВ. В этой фазе также имеется отделенная ветвь зоны проводимости. Все незанятые состояния составляют одну непрерывную зону проводимости. Большая дисперсия вдоль линий  $\Sigma$  и  $\Delta$ , т. е. вдоль направлений полимеризации, ясно просматривается для нижележащих состояний, т. е.  $\sigma$ -состояний. Явная дисперсия вдоль линии  $\Lambda$  показывает, что тетрагональная система также является трехмерной. Эффективные массы на дне зоны проводимости  $m^*/m_0 = 1.2, 0.4, 1.1$ ; на потолке валентной зоны  $m^*/m_0 = 0.5, 0.5, 0.8$ .

В межкластерной связи C—C такая же плотность заряда, как и во внутрикластерной. Атомы, соединяющие полимеризованные молекулы, действительно имеют четверную координацию, как в алмазе. Однако углы сильно отличаются от классических  $109^\circ 47'$  ( $90^\circ$  и  $118^\circ$ ). Энергия межфуллереновой химической связи в полимеризованном материале составляет менее 2 эВ, что гораздо меньше, чем значение для идеальной связи между  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода [230].

Распределение плотности заряда в перпендикулярном направлении резко отличается от внутриплоскостного: нет заметной плотности заряда в межслойной области.

Таким образом, взаимодействие слоев в двумерных полимерах  $C_{60}$  рассматривается как ван-дер-ваальсовское, подобно графиту.

Расчеты показывают, что в отличие от двумерно полимеризованных полимеров электронная структура трехмерного полимера является металлической [247]. Структурный переход металл–диэлектрик ожидается при давлении около 20 ГПа. Металлическое состояние возникает в результате полного изменения  $\pi$ -электронной системы в результате изменения формы молекулы и перекрытия  $\pi$ -подобных состояний трехкратно координированных атомов, гибридизация которых значительно отличается от  $sp^2$ . Трехмерный полимер имеет большую плотность состояний на уровне Ферми, величина которой оценивается как 7.7 состояний на  $C_{60}$  для каждого спина. Исходя из этого можно ожидать сверхпроводящих свойств материала.

Был проведен ряд расчетов, основанных на величине  $\pi$ -сопряжения между отдельными молекулами [248,249]. Предполагается, что параметр сопряжения равен 0 для изолированных молекул и 1 для ковалентно связанных. Показано, что с увеличением параметра сопряжения зоны НОМО и LUMO двигаются навстречу друг другу. Увеличение сопряжения приводит к переходу от полупроводника к металлу. Рассмотрены случаи формирования как  $T$ -, так и  $H$ -полимера. Ожидаемое металлическое состояние — результат пересечения зон, связанный с симметричными свойствами волновых функций [250]. Из расчетов, основанных на сопряжении  $\pi$ -электронных систем, следует, что одномерный полимер  $C_{60}^{-1}$  — всегда металл, а полимер  $C_{60}^{2-}$  изменяется от непрямозонного к прямозонному полупроводнику при увеличении степени сопряжения. Легирование должно

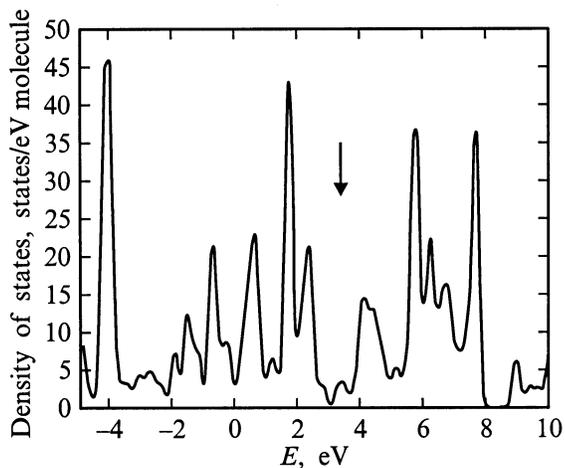


Рис. 28. Плотность состояний димера, соединенного по схеме 56/66 [233].

уменьшать зону НОМО–LUMO вследствие поляронных эффектов. На наш взгляд, данные расчеты справедливы только для малых значений параметра сопряжения, поскольку в момент возникновения ковалентных связей происходит изменение  $\pi$ -электронной системы, и параметр сопряжения должен скачком уменьшить свое значение. С другой стороны, расчеты, основанные на полной локализации электронов при полимеризации, представляются автору противоположной крайностью. Скорее всего адекватный расчет должен учитывать наличие  $\pi$ -сопряженных областей в полимеризованном фуллерите.

Геометрическая структура и энергетический спектр ромбоэдрической фазы, рассчитанные методом сильной связи [232], также показывают, что новая фаза должна быть полупроводником. Однако присутствие в твердом теле дефектных межмолекулярных связей (скажем, соединенных по другой схеме) может повлиять на этот вывод. Примеры соединения молекул в димеры приведены в работе [171]. По обычной схеме соединяются связи 66/66 (рис. 17), но могут возникать и связи 56/56, 56/65, 56/66, где 56 и 65 означают соседнюю связь между пятичленным и шестичленным кольцами. Плотности состояний димера 66/66 и гексагонального  $C_{60}$  схожи (зона 1.3 и 1.0 эВ, те же энергетические позиции). Однако плотность состояний димеров, в создании которых участвуют пятичленные кольца, существенно другая, и хвосты НОМО и LUMO простираются в зону (рис. 28). Безусловно, димер 66/66 более стабилен. Тем не менее связь 56 неизбежно возникает, если неверно ориентированная молекула вносится в растущий полимер. Такой тип дефекта может привести к созданию материала с полуметаллическими электронными свойствами. Присутствие одиночной связи 56 в циклоприсоединении [2 + 2] сильно влияет на электронные свойства, размывая щель НОМО–LUMO.

## Зонная структура интеркалированных полимеров

В случае линейного заряженного полимера теории предсказывают как квазиодномерность [165], так и трехмерность [166,251], как металлические [252,253], так и изолирующие свойства вследствие либо пайерлсовского искажения [254], либо нестинга (nesting) поверхности Ферми [255,256], либо уменьшения интеграла переноса вдоль полимерных цепочек [257].

Запрещенная зона линейного полимера, полученного в работе [166], должна по расчетам составлять 0.3 эВ для нейтрального полимера и для заряженного 0.13 эВ [258]. С другой стороны, было выдвинуто предположение [165], что линейный полимер  $RbC_{60}$  может рассматриваться как квазиодномерный металл. Заключение было сделано на основе анализа необычно узкой линии ЭПР, являющейся мерой спин-решеточной скорости релаксации, в сочетании с широкими рентгеновскими линиями, указывающими на сильную степень беспорядка. Беспорядок должен увеличивать скорость релаксации, этому же способствует наличие тяжелых ионов рубидия. Сужение линии ЭПР указывает на квазиодномерность, так как в таком случае спиновая релаксация остается слабой, даже если беспорядок существует.

При температурах ниже 50 К у линейных полимеров происходит искажение элементарной ячейки. Квазиодномерный металл нестабилен относительно формирования спиновой или зарядовой волны. Зарядовая волна возникает следующим образом. В исходном состоянии нижняя незапятанная молекулярная орбиталь фуллерена шестикратно вырождена. В кристаллическом поле орторомбической структуры она расщепляется на 3 двукратно вырожденные. Нижний уровень получается наполовину заполненным, и волна плотности заряда соответствует удвоению элементарной ячейки путем чередования более длинных и более коротких связей. Таким образом, добавление одного электрона щелочного металла к фуллерену  $C_{60}$  приводит к созданию наполовину заполненной зоны проводимости.

Если же формируется волна спиновой плотности, то магнитное взаимодействие удваивает элементарную ячейку вдоль направления  $a$ . В обоих случаях на уровне Ферми открывается зона, и плотность состояний, измеряемая по спиновой восприимчивости, затухает при низких температурах.

Существуют экспериментальные свидетельства того, что в легированных фуллеренах возникает волна спиновой, а не зарядовой плотности. Температурная зависимость ширины линии ЭПР и  $g$ -фактора характерны для антиферромагнитных (АФМ) корреляций и поддерживают предположение о волне спиновой плотности. Идея насчет спиновой волны поддерживается наблюдением увеличенной скорости спин-решеточной релаксации в металлической фазе, что может быть следствием

АФМ флуктуаций. В квазиодномерных системах флуктуации могут сохраняться до температур, значительно превышающих температуру перехода Пайерлса.

Фазовая диаграмма волн зарядовой и спиновой плотности в полимерах  $C_{60}$  была рассчитана в работе [254]. При расстояниях между поверхностями молекул больше чем  $1.5 \text{ \AA}$  модельные расчеты предсказывают волну спиновой плотности, при меньших расстояниях — зарядовую волну, представляющую собой поляризованные сферы  $C_{60}$ . Для экспериментально найденных расстояний между молекулами предсказывается сосуществование обеих волн.

Однако были выдвинуты противоположные аргументы. Отмечалось [166], что квазиодномерность полимерной системы неочевидна, поскольку сопряжение  $\pi$ -электронной системы прервано в четырехзвенном кольце, соединяющем молекулы. Максимальное  $\pi$ -электронное перекрытие происходит уже не между ближайшими соседями, а между следующими  $sp^2$ -координированными углеродными атомами, которые прямо не связаны и лежат гораздо дальше, чем  $sp^3$ -атомы  $\sigma$ -связанной пары. Однако молекулы так близко расположены вдоль полимерных цепочек, что внутрицепочечное перекрытие  $\pi$ -электронов может быть больше, чем перекрытие электронов атомов углерода различных цепочек. Расстояние между ближайшими  $sp^2$ -координированными атомами оценивается как  $3.05 \text{ \AA}$ , в то время как наименьшее возможное расстояние между атомами соседних цепочек  $3.25 \text{ \AA}$ .

Утверждается [251], что электронная структура линейных полимеров остается существенно трехмерной, а магнитные флуктуации способствуют созданию необычной трехмерной АФМ упорядоченной структуры с полуметаллическим электронным спектром.

Расчеты зонной структуры показали, что дисперсия вдоль цепочек сравнима с дисперсией поперек. Прыжки электронов в структуре практически изотропны, поверхность Ферми трехмерна. Вследствие понижения симметрии зона  $t_{1u}$  расщепляется на 3 подзоны проводимости. Величина нарушения симметрии значительна в сравнении с шириной зоны проводимости:  $0.5 \text{ эВ}$ . Из-за переноса заряда нижняя зона почти наполовину заполнена, но остается существенно трехмерной.

Качественно похожая дисперсия вдоль и поперек цепочек следует из двух структурных особенностей.

1. Для того чтобы ковалентно соединить две соседние молекулы  $C_{60}$ , валентные орбитали межмолекулярных ближайших атомов углерода регибридируются из трехкратно координированных в четырехкратно координированные. Следовательно,  $\pi$ -зона проводимости в этой полимеризованной фазе содержит очень небольшой вклад от ближайших соседей на смежных молекулах, и дисперсия в этом направлении зависит от взаимодействия более удаленных соседей.

2. Даже при относительно слабых межцепочечных прыжках дисперсия поперек цепочек обеспечивается высокой координацией молекул в поперечном направлении. При большем расстоянии между цепочками эта черта будет утеряна и будут преобладать прыжки по цепочкам.

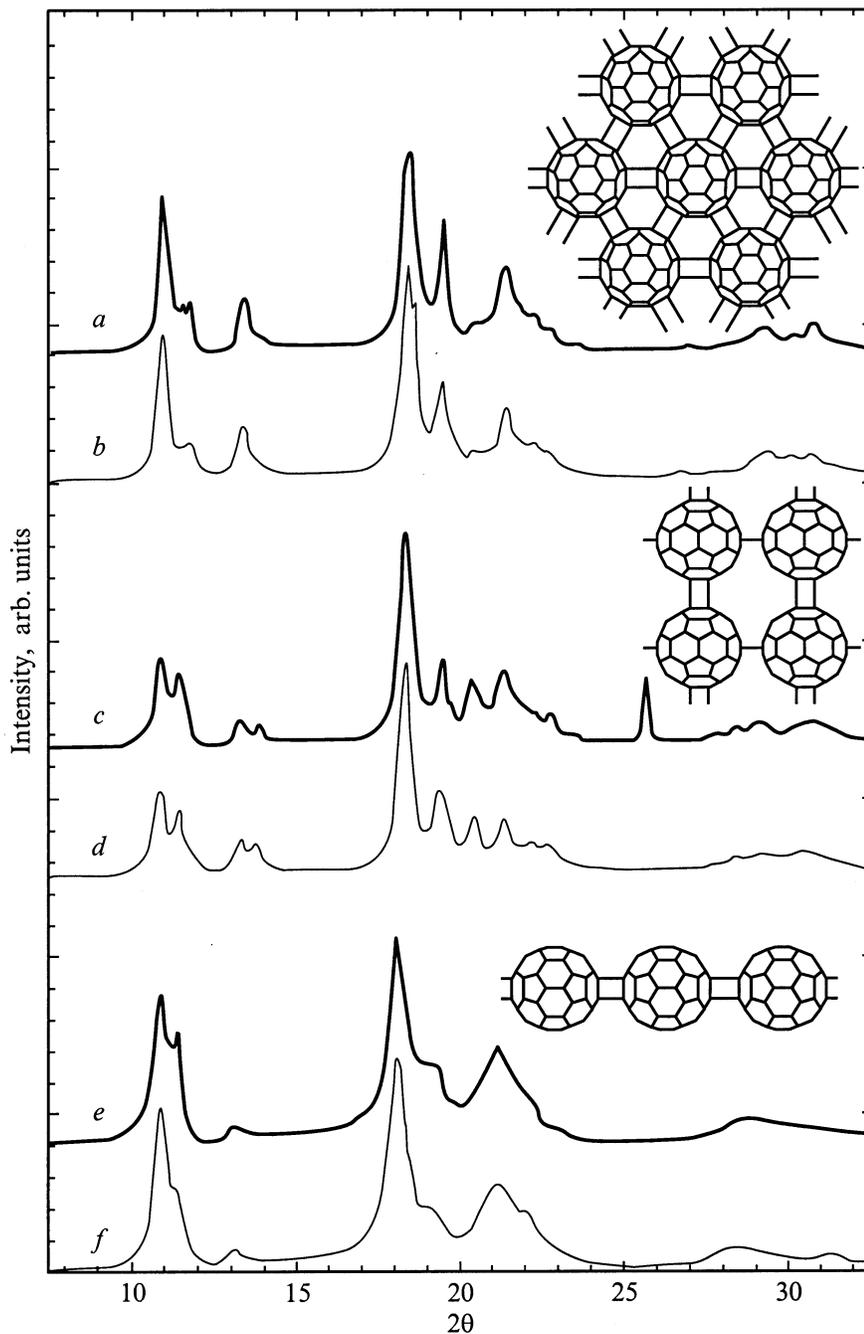
Вполне возможно, что квазиодномерный характер линейных полимеров тоже возможен, если увеличить расстояния между цепочками путем введения интеркалянтов большего размера. Такой переход от трехмерного ( $3D$ ) и одномерного ( $1D$ ) поведению был бы крайне интересен.

Проведенный на основе оптимизированной геометрии фуллеренового тримера расчет электронной структуры линейного полимера, состоящего из фуллереновых анионов [252], показывает наличие как дисперсных, так и не дисперсных зон, что указывает на смесь локализованных и делокализованных (extended) состояний. Состояния на уровне Ферми локализованы. Однако существует очень узкая щель,  $0.2\text{--}0.3 \text{ эВ}$ , до дисперсной незаполненной зоны. Эта щель может уменьшиться до псевдозоны или исчезнуть под влиянием соседних ионов или цепочек, что отразится в появлении металлической проводимости по нижним локализованным состояниям.

Существуют другие подходы к оценкам электронной структуры. Электронная структура линейного полимера  $C_{60}^{-1}$  была рассчитана методом сильной связи с учетом как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -электронов [257]. Линейный полимер остается полупроводником с запрещенной зоной  $1.1 \text{ эВ}$ , причем снимается вырождение нижней незаполненной зоны. Ширина незаполненной зоны на порядок величины меньше, чем в соединениях  $A_3C_{60}$ , указывая на то, что полимер  $C_{60}^{-1}$  (орторомбический  $RbC_{60}$ ) — сильно коррелированная система. Однако ширина низшей незаполненной зоны очень мала,  $0.01 \text{ эВ}$ , что указывает на малое значение интеграла переноса  $t$  вдоль цепочки. Сильное уменьшение интеграла переноса между молекулами приводит к изолирующей фазе  $A_1C_{60}$ .

В работах [255,256] было показано, что размерность системы играет важную роль в определении ее свойств. В случае  $AC_{60}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) нестабильность относительно формирования волны спиновой плотности вызвана почти идеальным нестингом трехмерной поверхности Ферми. Соединения  $RbC_{60}$  и  $CsC_{60}$  — уникальные системы, поскольку нестабильность металлической фазы в них следует из почти наполовину заполненной зоны проводимости, а не из пониженной размерности. Исчезновение нестабильности в калиевом соединении связано с большим отклонением от половины зоны.

При расчете зонной структуры необходимо учитывать не только формирование межмолекулярных связей, но также изменения внутри самой молекулы. С помощью полуэмпирической модели для  $\pi$ -электронов с учетом релаксации решетки изучены свойства нейтральных и заряженных линейных полимеров [259]. В обоих случаях удлиняются внутримолекулярные связи. В случае заряженного полимера предполагается возникновение полироноподобных образований или волн зарядовой плот-



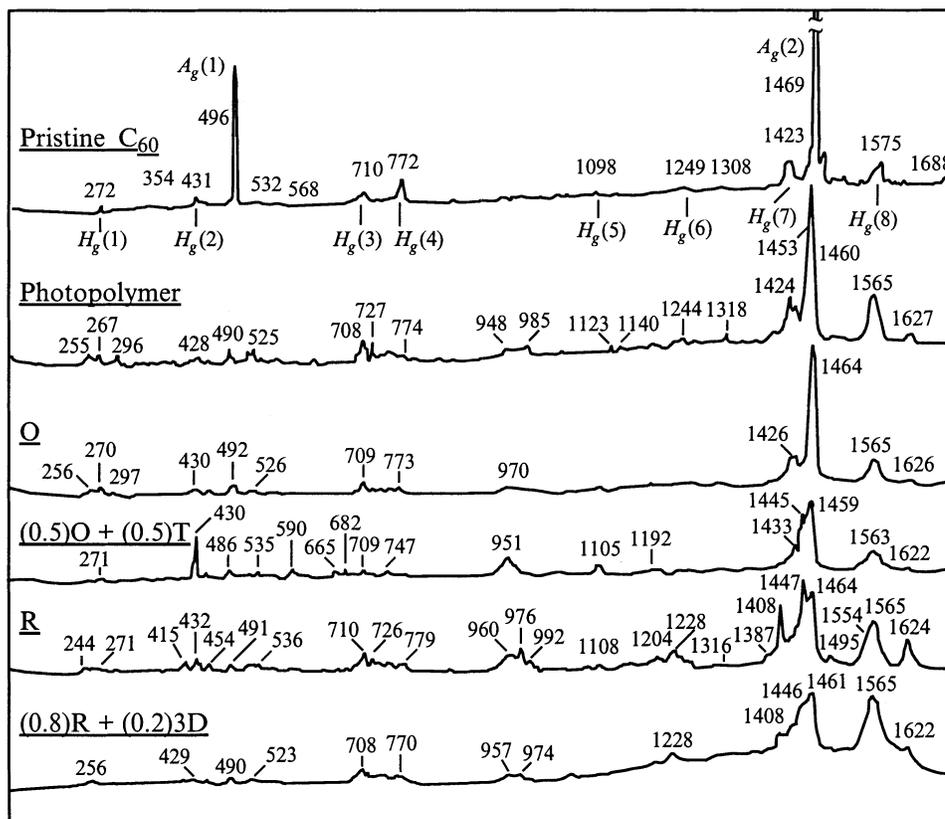
**Рис. 29.** Экспериментальные (толстые линии) и расчетные (тонкие линии) рентгеновские дифрактограммы для ромбоэдрической фазы (*a, b*), смеси ромбоэдрической и тетрагональной фаз (*c, d*), чистой орторомбической фазы (*e, f*) [202].

ности, которые могут играть роль носителей заряда. Соединяющие связи вытягиваются на  $0.03 \text{ \AA}$ , внутренние немного сокращаются. В целом большинство двойных связей удлиняется, тем самым слегка потеряв свой двойной характер. Искажение решетки расположено по экватору. Лишний электрон локализуется в районе соединения. Он занимает орбиталь, которая имеет связывающие внутримолекулярные компоненты и антисвязывающие межмолекулярные компоненты. Этим, собственно, и объясняется изменение длин.

## Свойства полимеризованных фуллеренов

### Структура полимеров

Структура полученных полимеров исследовалась рентгеновскими методами, которые позволили изучить взаимное расположение атомов и расстояния между ними (рис. 29) [202]. Дальнейшие исследования показали, что возможна различная упаковка *ABC* плоскостей



**Рис. 30.** Спектры комбинационного рассеяния пленки  $C_{60}$ , фотополимеризованной пленки  $C_{60}$  и различных фаз пьезополимеров:  $O$  — орторомбическая фаза,  $O + T$  — орторомбическая + тетрагональная,  $R$  — ромбоэдрическая,  $R + 3D$  — ромбоэдрическая + трехмерная [274].

в ромбоэдрической фазе; что тетрагональная упаковка отличается тем, что каждый слой повернут на  $90^\circ$  относительно предыдущего [203,240]; что существуют две орторомбические фазы, отличающиеся по структуре [260]. Линейные полимеры  $KC_{60}$  и  $RbC_{60}$  имеют различную ориентацию цепочек [261].

Рентгеновский анализ полимеризованного монокристалла  $C_{60}$  показал, что при орторомбической полимеризации происходит не только сокращение расстояния вдоль цепочки, но и сдвиг плоскостей (111), сопровождаемый уменьшением расстояния (111) [262].

Рентгеновский анализ трехмерного полимера  $C_{60}$  позволил определить, что молекулы связаны, кроме обычного, новым типом связи: циклоприсоединением [3 + 3], расположенным вдоль пространственной диагонали, а форма молекулы существенно нарушена [263,264].

### Механические свойства

При определенных условиях полимеризации фуллеренов может возникать необычно твердая фаза [265,266]. Исследования методом акустической микроскопии ультратвердых фуллеритов, приготовленных при 13 ГПа, показали, что продольная скорость звука (17–26 км/с) в них выше, чем в любом другом твердом теле [267].

Поперечная скорость звука составляет 7.2–9.6 км/с. Модуль объемного сжатия выше, чем у алмаза, и составляет 1 ТПа. Обнаружено необычное сочетание высокой прочности с высокой пластичностью полимеров  $C_{60}$  [268].

В области давлений 3.5–8 ГПа механические свойства материала определяются не столько давлением, сколько температурой синтеза [269]. Формирование сверхтвердых фаз при высоком давлении объясняется трехмерным упорядочением  $sp^2$ -гибридизированной структуры. Высокая температура синтеза ведет к трехмерной полимеризации и формированию разупорядоченной сети с высокой плотностью  $sp^3$ -состояний, далее к формированию алмазоподобной структуры.

Увеличение твердости наблюдалось также для фотополимеров [270]. Максимальный эффект достигался при длине волны 700 нм, наличие максимума объясняется тем, что при уменьшении длины волны увеличивается эффективность фотополимеризации, но в то же время уменьшается глубина проникновения света [271].

### Спектроскопия полимеров

Понижение симметрии при полимеризации оказывает существенное влияние на спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Рассчитывались

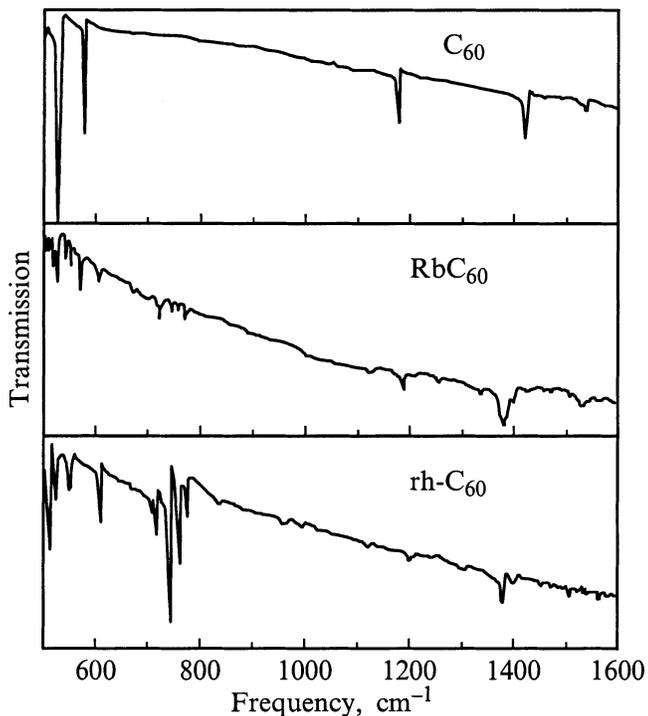


Рис. 31. Спектры инфракрасного поглощения  $C_{60}$ ,  $RbC_{60}$  и ромбоэдрической фазы  $C_{60}$  [275].

колебания олигомеров  $[C_{60}]_N$  с  $N = 2, 3$  и  $4$ , вычислены интенсивности рамановских линий [272]. Были проведены расчеты внутримолекулярных мод и спектров ИК поглощения димеров  $C_{60}$  [246]. Рамановские спектры димеров  $C_{60}$ , димероподобных оксидов  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$  были исследованы экспериментально [273].

Изучались спектры комбинационного рассеяния фотополимеров, а также ромбоэдрической, тетрагональной, орторомбической фазы пьезополимеров [274] (рис. 30). При полимеризации расщепляются моды  $H_{1g}$  и  $F_{1u}$ , а также смягчаются внутримолекулярные моды, что связано с уменьшением числа связей C–C в каркасе молекулы. Пентагональная пинч-мода расщепляется на 6 линий, относительная интенсивность которых чувствительна к типу полимеризации. Частоты мод  $A_g(2)$  и  $F_{1u}(4)$  линейно зависят от координат молекулы: наблюдается смягчение с наклоном  $\sim 19$  и  $58 \text{ cm}^{-1}/\text{\AA}$  соответственно. Разница между симметрией линейных цепочек и двумерных полимеров отчетливо отражается в спектрах ИК поглощения (рис 31) линейного полимера  $RbC_{60}$  и ромбоэдрического  $C_{60}$  [275].

Рамановские спектры фотополимеризованных пленок  $C_{60}$  и полимеризованных при низком давлении очень похожи, однако спектры фотополимера содержат больше особенностей. В частности, линия  $1454 \text{ cm}^{-1}$  может быть интерпретирована как разветвленная полимерная цепочка [276, 277].

При лазерной фототрансформации кристаллического  $C_{60}$  в спектре EELS наблюдается расширение внутривибронных переходов, причем энергетическая щель не изменяется [278], в то время как облучение электронами приводит к уменьшению ширины зоны и энергии  $\pi$ -плазмона фуллерита  $C_{60}$  [279].

### Оптическое поглощение и люминесценция

В спектрах оптического поглощения и фотолюминесценции полимеризованных фуллеренов полосы существенно шире, чем в мономерных образцах [280]. Кроме того, области оптического поглощения и пики фото-

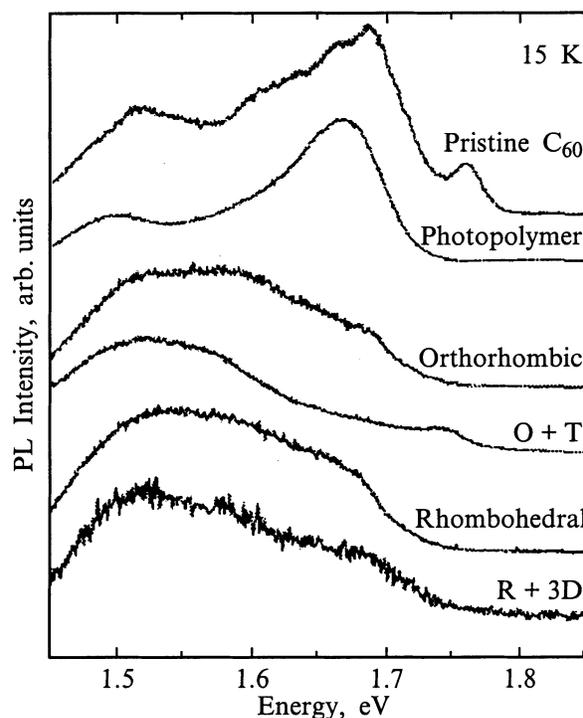


Рис. 32. Сравнение спектров фотолюминесценции, снятых при 15 K, для различных видов полимеризованного  $C_{60}$  [158].

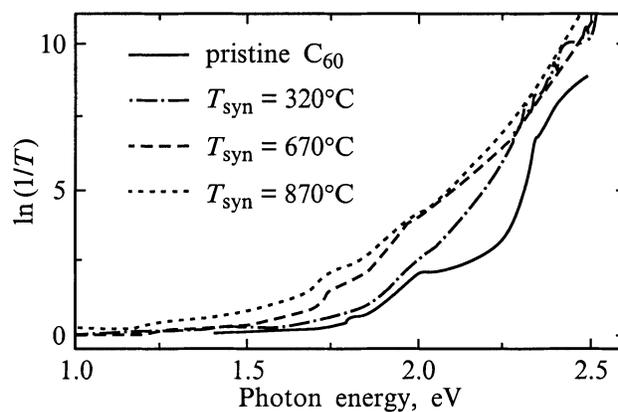
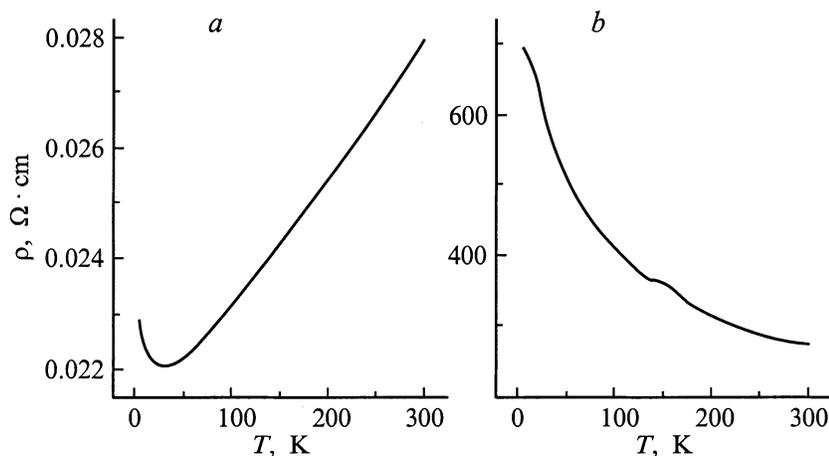
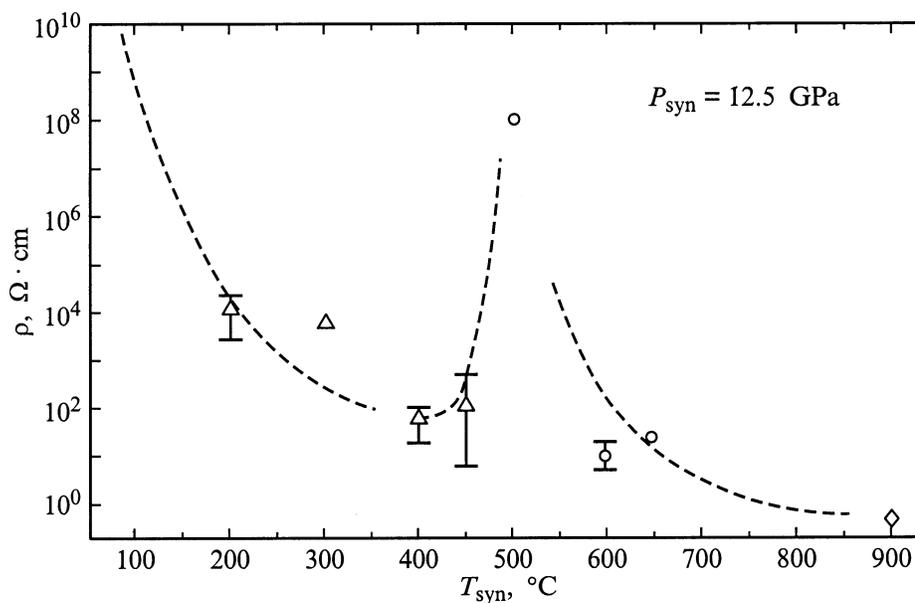


Рис. 33. Спектры пропускания одномерного и двумерного полимеризованных фуллеренов, приготовленных при 8 ГПа [282].



**Рис. 34.** Температурные зависимости сопротивления в плоскости полимеризации (а) и поперек полимеризованных плоскостей (б) высокоориентированной ромбоэдрической полимеризованной фазы  $C_{60}$  [285].



**Рис. 35.** Сопротивление при нормальных условиях фаз, полученных из фуллерена  $C_{60}$ : трехмерный полимер (треугольники), аморфный углерод (кружки), алмазо-графитовая нанокристаллическая фаза (ромб). По оси абсцисс — температура синтеза  $T_{\text{syn}}$  [282].

люминесценции претерпевают слабый сдвиг в сторону меньших энергий. Результаты интерпретируются с точки зрения понижения симметрии. Сравнение спектров фотолюминесценции различных фаз полимеризованного  $C_{60}$  проведено в работе [158] (рис. 32). Полимерные фуллереновые пленки, содержащие кислород, имеют сильную люминесценцию в ближней ИК и видимой областях (1.50–2.36 эВ) [281]. Отжиг уменьшает интенсивность люминесценции.

Спектры пропускания одномерных и двумерных полимеров показывают, что они сохраняют полупроводниковый характер с шириной запрещенной зоны 1.1 и 1.4 эВ, причем повышение температуры полимеризации ведет к сдвигу края поглощения в длинноволновую область (рис. 33) [282].

### Электрические свойства

Транспортные свойства полимеров изучены очень слабо, за исключением интеркалированных полимеров.  $(KC_{60})_n$  имеет металлическую проводимость,  $(RbC_{60})_n$  и  $(CsC_{60})_n$  — проводники при высоких температурах, но имеют переход металл–диэлектрик при 50 и 40 К [198]. Свойства пленок  $Rb_xC_{60}$ , преимущественно при  $x = 1$ , существенно зависят от температурной обработки. Быстрое охлаждение ведет к метастабильной изолирующей фазе, медленное — к фазовому переходу между двумя проводящими фазами [283].

Полимеризация при низких давлениях (до 2.5 ГПа) приводит к росту проводимости и уменьшению наклона в температурной зависимости проводимости полупро-

водникового типа [284]. Однако доменный характер структур, получающихся при полимеризации, приводит к конкуренции внутримолекулярных и межмолекулярных механизмов проводимости, в результате чего измеряемая в эксперименте энергия активации не является параметром, относящимся к ширине запрещенной зоны. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель связаны соотношением Майера–Нелдела, что указывает на ловушечный механизм проводимости [285]. Полимеризация при давлениях 6–8 ГПа приводит, как указывалось, к формированию ориентированной ромбоэдрической фазы, и эта фаза обладает гигантской анизотропией проводимости (рис. 34). Если двумерный полимер сформирован выше температурного предела стабильности каркаса (около 800°C), то проводимость скачком возрастает на 4 порядка [286].

Сверхтвердые фазы, сформированные под давлением из молекул C<sub>60</sub>, имеют высокую проводимость, совпадающую при комнатной температуре с проводимостью стекловидного углерода, однако температурная зависимость очень слабая и имеет полуметаллический характер [287]. Однако тенденция к снижению сопротивления при ужесточении условий формирования структур сменяется на резкое увеличение сопротивления в момент формирования фазы аморфного алмаза (рис. 35) [282].

## Заключение

В данной работе предпринята попытка рассмотреть твердые тела на основе фуллеренов как полупроводниковые материалы и собрать воедино физические свойства, характеризующие их в данном аспекте. Совершенно очевидно, что, несмотря на значительный объем информации, имеющийся по этой тематике, существуют огромные неизученные области; особенно это касается экспериментальных данных по свойствам фуллеренов в полимеризованном состоянии.

Автор выражает благодарность коллегам, разрешившим воспроизвести графический материал, который был выбран для иллюстрации ключевых моментов текста, а также издательствам, давшим согласие на публикацию рисунков.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 99-02-18170), а также при поддержке Alexander von Humboldt Foundation.

## Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [2] W. Kraetschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Nature*, **347**, 354 (1990).
- [3] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan. *Nature*, **350**, 600 (1991).
- [4] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego, Academic Press, 1995).
- [5] *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials*, ed. by J. Shinar (N. Y., J. Dekker, 1999).
- [6] *Fullerenes and related structures*, ed. by A. Hirsch (Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 1999).
- [7] *Fullerene polymers and fullerene polymer composites*, ed. by P.C. Eklund (Berlin, Springer, Springer series in materials science, 2000).
- [8] O. Gunnarson. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997).
- [9] B. Sundqvist. *Adv. Phys.*, **48**, 1 (1999).
- [10] R.C. Haddon. *Science*, **261**, 1545 (1993).
- [11] W. Andreoni, F. Gyldi, M. Parinello. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 823 (1992).
- [12] B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y.J. Lu, M.M. Kappes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 640 (1992).
- [13] X.Q. Wang, C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Rev. B*, **48**, 1884 (1993).
- [14] S. Baroni. *J. Chem. Phys.*, **100**, 8537 (1994).
- [15] B.-L. Gu, Y. Maruyama, J.-Z. Yu, K. Ohno, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **49**, 16 202 (1994).
- [16] L. Pintschovius, S.L. Chaplot, G. Roth, G. Heger. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2843 (1995).
- [17] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstien, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith, D.E. Cox. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2911 (1991).
- [18] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Nature*, **353**, 147 (1991).
- [19] K.-P. Bohnen, R. Heid. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1167 (1999).
- [20] B. Sundqvist, O. Andersson, A. Lundin, A. Soldatov. *Sol. St. Commun.*, **93**, 109 (1995).
- [21] E.L. Shirley, S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 133 (1993).
- [22] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2637 (1991).
- [23] B. Mishori, E.A. Katz, D. Faiman, Y. Shapira. *Sol. St. Commun.*, **102**, 489 (1997).
- [24] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 3924 (1992).
- [25] E. Sohmen, J. Fink, W. Kraetschmer. *Z. Phys. Rev. B*, **86**, 87 (1992).
- [26] T. Rabenau, A. Simon, R.K. Kremer, E. Sohmen. *Z. Phys. B*, **90**, 69 (1993).
- [27] T. Ohgami, Y. Shimada, H. Kubota, T. Tanaka, S. Matsuzaki, M. Nagata. *Physica B*, **239**, 32 (1997).
- [28] P. Mondal, P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Z. Phys.*, **99**, 527 (1996).
- [29] M. Hosoya, K. Ichimura, Z.H. Wang, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Phys. Rev. B*, **49**, 4981 (1994).
- [30] J. Hora, P. Pánek, K. Navátil, B. Handlířová, J. Humlířek, H. Sitter, D. Stifter. *Phys. Rev. B*, **54**, 5106 (1996).
- [31] A. Skumanich. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 486 (1991).
- [32] R. Schwedhelm, L. Kipp, A. Dallmeyer, M. Skibowski. *Phys. Rev. B*, **58**, 13 176 (1998).
- [33] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke, I.V. Hertel. *Chem Phys. Lett.*, **188**, 159 (1992).
- [34] R.D. Beck, R. Weis, R. Rockenberebr, M.M. Kappes. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 771 (1996).
- [35] Lai-Sheng Wang, J. Conceicao, Jin Changming, R.E. Smalley. *Chem Phys. Lett.*, **182**, 5 (1991).

- [36] O.V. Boltalina, L.N. Sidorov, A.Y. Borschevsky, E.V. Sukhanova, E.V. Skokan. *Rapid Commun. Mass Sp.*, **7**(11), 1009 (1993).
- [37] R.E. Haufler, Lai-Sheng Wang, L.P.F. Chibante, Jin Changming, J. Conceicao, Yan Chai, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **179**, 449 (1991).
- [38] S. Gonda, M. Kawasaki, T. Arakane, H. Koinuma. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **349**, 25 (1994).
- [39] S. Krummacher, M. Biermann, M. Neeb, A. Liebsch, W. Eberhardt. *Phys. Rev. B*, **48**, 8224 (1993).
- [40] E.L. Shirley, L.X. Benedict, S.G. Louie. *Phys. Rev. B*, **54**, 10970 (1996).
- [41] M. Knupfer, J. Fink. *Phys. Rev. B*, **60**, 10731 (1999).
- [42] F. Bechstedt, M. Fiedler, L.J. Sham. *Phys. Rev. B*, **59**, 1857 (1999).
- [43] B. Mishori, Y. Shapira, A. Belu-Matian, M. Manciu, A. Devenyi. *Chem Phys. Lett.*, **264**, 163 (1997).
- [44] B. Mishori, E.A. Katz, D. Faiman, A. Belu-Marian, Y. Shapira. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 113 (1998).
- [45] E.A. Katz, D. Faiman, B. Mishori, Y. Shapira, A.I. Shames, S. Shlutina, S. Goren. *J. Appl. Phys.*, **84**, 3333 (1998).
- [46] G.F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek, Y. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2690 (1991).
- [47] B. Friedman, J. Kim. *Phys. Rev. B*, **46**, 8638 (1992).
- [48] K. Harigaya, S. Abe. *Phys. Rev. B*, **49**, 16746 (1994).
- [49] D. Li, S. Velasquez, S.E. Schnatterly. *Phys. Rev. B*, **49**, 2969 (1994).
- [50] S. Leach, M. Vervloet, A. Despres, E. Breheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. *Chem. Phys.*, **160**, 451 (1992).
- [51] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, W.T. Lee, X.X. Bi, S.L. Ren, G.W. Lehman, G.T. Hager, P.C. Eklund. *Phys. Rev. B*, **45**, 14396 (1992).
- [52] T. Gotoh, S. Nonomura, S. Hirata, S. Nitta. *Appl. Surf. Sci.*, **114**, 278 (1997).
- [53] M.K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Krätschmer, K. Fostiropoulos. *Phys. Rev. B*, **46**, 4963 (1992).
- [54] T.L. Makarova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. C*, **7**, 199 (1996).
- [55] P. Milani, M. Manfredini, G. Guizzetti, F. Marabelli, M. Patrini. *Sol. St. Commun.*, **90**, 639 (1994).
- [56] W. Zhou, S. Xie, S. Qian, T. Zhou, R. Zhao, G. Wang, L. Qian, W. Li. *J. Appl. Phys.*, **80**, 459 (1996).
- [57] C. Hartmann, M. Zigone, G. Martinez, E.L. Shirley, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.S. Fuhrer, A. Zettl. *Phys. Rev. B*, **52**, R5550 (1995).
- [58] T. Gotoh, S. Nonomura, H. Watanabe, S. Nitta, D.X. Han. *Phys. Rev. B*, **58**, 10060 (1998).
- [59] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B*, **46**, 1754 (1992).
- [60] K. Yabana, G.F. Bertsch. *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 32 (1992).
- [61] M.I. Salkola. *Phys. Rev. B*, **49**, 4407 (1994).
- [62] S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H.J. Byrne, A. Eilmes, P. Petelenz, K. Guminski. *Phys. Rev. B*, **58**, 7689 (1998).
- [63] S. Mochizuki, M. Sasaki, R. Rupp. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 2347 (1998).
- [64] V. Capozzi, G. Gasamassima, G.F. Lorusso, A. Minafra, R. Piccolo, T. Trovato, A. Valentini. *Sol. St. Commun.*, **9**, 853 (1996).
- [65] S. Ishihara, I. Ikemoto, S. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Achiba, T. Kobayashi. *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 475 (1998).
- [66] A.B. Баженов, A.B. Горбунов, К.Г. Волкодав. *Письма ЖЭТФ*, **60**(5), 326 (1994) [transl.: *JETP Lett.*, **60**, 331 (1994)].
- [67] A.B. Баженов, A.B. Горбунов, М.Ю. Максимюк, Т.Н. Фурсова. *ЖЭТФ*, **112**(1), 246 (1997) [transl.: *J. Exper. Theor. Phys.*, **85**, 135 (1997)].
- [68] L.W. Tutt, T.F. Boggess. *Progr. Quant. Electron.*, **17**, 299 (1993).
- [69] F.Z. Henari, D.N. Weldon, W.J. Blau. *Adv. Mater, Opt. Electron.*, **4**, 413 (1994).
- [70] F. Kajzar, C. Taliani, R. Zamboni, S. Rossini, R. Danieli. *Synt. Met.*, **77**, 257 (1996).
- [71] S. Couris, E. Koudoumas, A.A. Ruth, S. Leach. *J. Phys. B*, **28**, 4537 (1995).
- [72] L. Geng, J.C. Wright. *Chem. Phys. Lett.*, **249**, 105 (1996).
- [73] D. Wilk, D. Johannsmann, C. Stanners, Y.R. Shen. *Phys. Rev. B*, **51**, 10057 (1995).
- [74] Z. Shuai, J.L. Bredas. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **256**, 801 (1994).
- [75] H. Habuchi, S. Nitta, D. Han, S. Nonomura. *J. Appl. Phys.*, **87**, 8580 (2000).
- [76] A. Hamed, Y.Y. Sun, Y.K. Tao, R.L. Meng, P.H. Hor. *Phys. Rev. B*, **47**, 10873 (1993).
- [77] A. Zahab, L. Firlj. *Sol. St. Commun.*, **87**, 893 (1993).
- [78] He Peimo, Xu Yabo, Z. Xuanjia, Li Wendozhou. *Sol. St. Commun.*, **89**, 373 (1994).
- [79] K. Hoshimono, S. Fujimori, S. Fujita. *Jap. J. Appl. Phys.*, P. 2-Lett., **32**, L1070 (1993).
- [80] T. Takahashi, S. Suzuki, T. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, S. Hasegawa, H. Inokuchi, K. Seki, K. Kikuchi, M. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1232 (1992).
- [81] S. Fujimori, K. Hoshimono, S. Fujita. *Sol. St. Commun.*, **89**, 437 (1994).
- [82] T. Asakawa, M. Sasaki, M. Yoshimoto, S. Gonda, T. Shiraishi, H. Koinuma. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **349**, 185 (1994).
- [83] A. Belumarian, R. Manailia, T. Stoica, A. Dragomir, M. Manciu, A. Devenyi, T. Braun. *Fullerene Sci. Technol.*, **3**, 495 (1995).
- [84] T. Rabenau, S. Roth, R.K. Kremer. *Acta Phys. Polon. A*, **87**, 881 (1995).
- [85] T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto. *Sol. St. Commun.*, **84**, 827 (1992).
- [86] E.L. Frankenvich, Y. Maruyama, H. Ogata. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 39 (1993).
- [87] G. Priede, B. Pietzak, R. Konenkamp. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2160 (1997).
- [88] C.P. Jarrett, K. Pichler, R. Newbould, R.H. Friend. *Synt. Met.*, **77**, 35 (1996).
- [89] K. Kaneto, K. Yamanaka, K. Rikitake, T. Akiyama, W. Takashima. *Jap. J. Appl. Phys.*, P. 1, **35**, 1802 (1996).
- [90] R.C. Haddon, A.S. Perel, R.C. Morris, T.T.M. Palstra, A.F. Hebard, R.M. Fleming. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 121 (1995).
- [91] Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова, А.Я. Вуль. *ФТТ*, **41**(2), 354 (1999) [transl.: *Phys. Sol. St.*, **41**, 319 (1999)].
- [92] K. Rikitake, T. Akiyama, W. Takashima, K. Kaneto. *Synt. Met.*, **86**, 2357 (1997).
- [93] K. Kaneto, K. Rikitake, T. Akiyama, H. Hasegawa. *Jap. J. Appl. Phys.*, P. 1, **36**, 910 (1997).
- [94] J.L. Gong, G.B. Ma, G.H. Chen. *J. Mater. Res.*, **11**, 2071 (1996).
- [95] M. Jaime, M. Nunez-Requeiro. *Appl. Phys. A*, **60**, 289 (1995).
- [96] F. Yan, Y.N. Wang, Y.N. Huang, M. Gu, Q.M. Zhang, H.M. Shen. *Phys. Lett. A*, **201**, 443 (1995).

- [97] N.I. Nemchuk, T.L. Makarova, O.I. Konkov, Y.F. Biriulin, A.Y. Vul. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. C*, **7**, 183 (1996).
- [98] R.K. Kremer, T. Rabenau, W.K. Maser, M. Kaiser, A. Simon, M. Haluska, H. Kuzmany. *Appl. Phys. A*, **56**, 211 (1993).
- [99] S. Matsuura, T. Ishiguro, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto. *Fuller. Sci. Technol.*, **3**, 437 (1995).
- [100] Y. Xu, J.Y. Kondo, Y. Shionoiri, Y. Ochiai. *Jap. J. Appl. Phys.*, P. 1, **38**, 347 (1999).
- [101] J. Stankowski, J. Martinek. *Sol. St. Commun.*, **100**, 717 (1996).
- [102] J.C. Wang, Y.F. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 948 (1998).
- [103] J.C. Dyre. *J. Phys. C*, **19**, 5655 (1986).
- [104] T.L. Makarova, T. Wegberg, B. Sundqvist, V. Agafonov, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, L.S. Kashevarova. In: *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials VII*, ed. by K.M. Kadish, D.M. Guldi, P.V. Kamat. PV 99-12, The Electrochemical Society Proceeding Series (Pennington, NJ, 1999) p. 628.
- [105] M. Kaiser, W.K. Maser, H.J. Byrne, A. Mittelbach, S. Roth. *Sol. St. Commun.*, **87**, 281 (1993).
- [106] C.H. Lee, G. Yu, K. Pakbaz, D. Moses, V.I. Srdanov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **256**, 769 (1994).
- [107] V.I. Srdanov, C.H. Lee, N.S.V. Sariciftci. *Thin Sol. Films*, **257**, 233 (1995).
- [108] C.H. Lee, G. Yu, B. Kraabel, D. Moses, V.I. Srdanov. *Phys. Rev. B*, **49**, 10 572 (1994).
- [109] H. Habuchi, S. Nitta, S. Nonomura, D. Han. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. C*, **10**, 93 (1998).
- [110] D.X. Han, H. Habuchi, S. Nitta. *Phys. Rev. B*, **57**, 3773 (1998).
- [111] N.I. Nemchuk, T.L. Makarova, A.Ya. Vul'. In: *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials III*, ed. by R.S. Ruoff, K.M. Kadish. PV 96-10 (Pennington, NJ, 1996) p. 464.
- [112] B. Pevzner, A.F. Hebard, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **55**, 16 439 (1997).
- [113] *High  $T_c$  superconductivity and the  $C_{60}$  family. Proceedings of the CCAST* (Beijing, China, May 23–June 2, 1994), ed. by Sunqi Feng (Gordon and Breach Publ., 1995).
- [114] J.E. Fisher, P.A. Heiney. *J. Phys. Chem. Sol.*, **54**, 1725 (1993).
- [115] K. Prassides, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, W.I.F. David, J. Tompkinson, R.C. Haddon, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy. *Carbon*, **30**, 1277 (1992).
- [116] K. Holczer, R.L. Whetten. *Carbon*, **30**, 1261 (1992).
- [117] K. Tanigaki. *Mater. Sci. Eng. B*, **19**, 135 (1993).
- [118] V. Buntar, H.W. Weber. *Supercond. Sci. Technol.*, **9**, 599 (1996).
- [119] J.S. Schilling, J. Diederichs, A. Gandyopadhyay. In: *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials IV*, ed. by R.S. Ruoff, K.M. Kadish. PV 97-14 (Pennington, NJ, 1997) p. 980.
- [120] K.S. Kim, J.M. Park, J. Kim, S.B. Suh, P. Tarakeshwar, K.H. Lee, S.S. Park. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2425 (2000).
- [121] X.-D. Xiang, J.G. Hou, G. Briceno, W.A. Vareka, R. Mostovoy, A. Zettl, V.H. Crespi, M.L. Cohen. *Science*, **256**, 1190 (1992).
- [122] O. Klein, G. Gruner, S.-M. Huang, J.B. Wiley, R.B. Kaner. *Phys. Rev. B*, **46**, 11 247 (1992).
- [123] C. Christides, D.A. Neumann, K. Prassides, J.R.D. Copley, J.J. Rush, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, R.C. Haddon. *Phys. Rev. B*, **46**, 12 088 (1992).
- [124] X.-D. Xiang, J.G. Hou, V.H. Crespi, A. Zettl. *Nature* (London), **361**, 54 (1993).
- [125] A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, R.C. Haddon, R.M. Fleming. *Phys. Rev. B*, **48**, 9945 (1993).
- [126] W.A. Vareka, A. Zettl. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 4121 (1994).
- [127] V.H. Crespi, J.G. Hou, X.-D. Xiang, M.L. Cohen, A. Zettl. *Phys. Rev. B*, **46**, 12 064 (1992).
- [128] V.P. Antropov, O. Gunnarsson, A.I. Liechtenstein. *Phys. Rev. B*, **48**, 7651 (1993).
- [129] J.S. Lannin, M. Mitch. *Phys. Rev. B*, **50**, 6497 (1994).
- [130] N. Ke, W.Y. Cheung, S.P. Wong, S.Q. Peng. *Carbon*, **35**, 759 (1997).
- [131] J.H. Yao, Y.J. Zou, D.Y. He, G.H. Chen. *Mater. Lett.*, **33**, 27 (1997).
- [132] D.J. Fu, Y.Y. Lei, J.C. Li, M.S. Ye, H.X. Guo, Y.G. Peng, X.J. Fan. *Appl. Phys. A*, **67**, 441 (1998).
- [133] D. Mendoza, F. Morales, R. Escudero. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 801 (1998).
- [134] H. Chen, Z.S. Liu, S.Y. Li, D.H. Chi, Y. Iwasa. *Phys. Rev. B*, **60**, 6183 (1999).
- [135] Q.M. Zhang, Y.N. Huang, H.M. Shen, F. Yan, G. Gu, Y.W. Du, Y.N. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3417 (1995).
- [136] G.P. Kochanski, A.F. Hebard, R.C. Haddon, A.T. Fiory. *Science*, **255**, 184 (1992).
- [137] S. Kazaoui, R. Ross, N. Minami. *Sol. St. Commun.*, **90**, 623 (1994).
- [138] T. Asakawa, M. Sasaki, T. Shirashi, K. Koinuma. *Jap. J. Appl. Phys.*, P. 1, **34**, 1958 (1995).
- [139] S. Matsuura, T. Ishiguro, K. Kikuchi, Y. Achiba. *Phys. Rev. B*, **51**, 10 217 (1995).
- [140] Y. Ishijima, T. Ishiguro. *J. Phys. Soc. Japan*, **65**, 1574 (1996).
- [141] K.C. Chiu, J.S. Wang, C.Y. Lin. *J. Appl. Phys.*, **7**, 1784 (1996).
- [142] E.A. Katz, V. Lyubin, D. Faiman, S. Shtutina, A. Shames, S. Goren. *Sol. St. Commun.*, **100**, 781 (1996).
- [143] K.C. Chiu, J.S. Wang, Y.T. Dai, Y.F. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2665 (1996).
- [144] E.V. Korovkin, R.K. Nikolaev. *Phys. Sol. St.*, **41**, 1015 (1999).
- [145] D. Mendoza, R. Escudero. *Sol. St. Commun.*, **100**, 507 (1996).
- [146] J. Kalinowski, G. Giro, N. Camaioni, V. Fattori, P. DiMarco. *Synt. Met.*, **77**, 181 (1996).
- [147] V. Augelli, L. Schiavulli, T. Ligonzo, A. Valentini. *Nuovo Cim. D*, **20**, 1377 (1998).
- [148] Yu.A. Osip'yan, R.K. Nikolaev, S.Z. Shmurak, Yu.I. Golovin, D.V. Lopatin, R.B. Morgunov. *Phys. Sol. St.*, **41**, 1926 (1999).
- [149] D. Moses, C.H. Lee, B. Kraabel, G. Yu, V.I. Srdanov. *Synt. Met.*, **70**, 1419 (1995).
- [150] C.H. Lee, G. Yu, D. Moses, V.I. Srdanov. *Synt. Met.*, **70**, 1413 (1995).
- [151] R. Konenkamp, R. Engelhardt, R. Henninger. *Sol. St. Commun.*, **97**, 285 (1996).
- [152] W. Guss, J. Feldmann, E.O. Gubel, C. Taliani, H. Mohn, W. Müller, P. Häussler, H.-U. ter Meer. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2644 (1994).
- [153] T. Ohno, K. Matsuishi, S. Onari. *Sol. St. Commun.*, **101**, 785 (1997).
- [154] S. Kazaoui, R. Ross, N. Minami. *Phys. Rev. B*, **52**, 11 665 (1995).
- [155] M. Knupfer, J. Fink. *Phys. Rev. B*, **60**, 10 731 (1999).
- [156] В.В. Кведер, В.Д. Негрии, Э.А. Штейнман, А.Н. Изотов, Ю.А. Осипьян, Р.К. Николаев. *ЖЭТФ*, **113** (2), 734 (1998) [transl.: *J. Exper. Theor. Phys.*, **86**, 405 (1998)].

- [157] U.D. Venkateswaran, M.G. Schall, Y. Wang, P. Zhou, P. Eklund. *Sol. St. Commun.*, **96**, 951 (1995).
- [158] U.D. Venkateswaran, D. Sanzi, A.M. Rao, P.C. Eklund, L. Marques, J.-L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro. *Phys. Rev. B*, **57**, R3193 (1998).
- [159] B. Friedman, K. Harigaya. *Phys. Rev. B*, **47**, 3975 (1993).
- [160] M. Nunez-Requeiro, P. Monceau, A. Rassat, P. Bernier, A. Zahab. *Nature*, **354**, 289 (1991).
- [161] F. Moshary, N.H. Chen, I.F. Silvera, C.A. Brown, H.C. Dorn, M.S. Devries, D.S. Bethune. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 466 (1992).
- [162] D.W. Snoke, K. Syassen, A. Mittelbach. *Phys. Rev. B*, **47**, 4146 (1993).
- [163] Y.N. Xu, M.Z. Huang, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B*, **46**, 4241 (1992).
- [164] A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, I.J. Amster. *Science*, **259**, 955 (1993).
- [165] O. Chauvet, G. Oszlanyi, L. Forro, P.W. Stephens, M. Tegze, G. Faigel, A. Janossy. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2721 (1994).
- [166] S. Pekker, L. Forro, L. Mihaly, A. Janossy. *Sol. St. Commun.*, **90**, 349 (1994).
- [167] S. Pekker, A. Janossy, L. Mihaly, O. Chauvet, M. Carrard, L. Forro. *Science*, **265**, 1077 (1994).
- [168] Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rotberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.K. Kraewski, G.A. Thomas, T. Yagi. *Science*, **264**, 1570 (1994).
- [169] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, S. Haffner, R. Friedlein, J. Fink, W. Andreoni, A. Curioni, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.-C. Hummelen, F. Wudl. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4249 (1997).
- [170] G.B. Adams, J.B. Page, O.F. Sankey, M. O'Keeffe. *Phys. Rev. B*, **50**, 17471 (1994).
- [171] D.L. Strout, R.L. Murry, C.H. Xu, W.C. Eckhoff, G.K. Odom, G.E. Scuceria. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 576 (1993).
- [172] Y. Wang, J.M. Holden, Z. Dong, X. Bi, P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 341 (1993).
- [173] P.C. Eklund, A.M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, J.M. Holden. *Thin Sol. Films*, **257**, 185 (1995).
- [174] В.О. Компанец, Н.Н. Мельник, В. Хесс, С.В. Чекалин. *Письма ЖЭТФ*, **68** (4), 200 (1998) [transl.: *JETP Lett.*, **68**, 344 (1998)].
- [175] B. Burger, J. Winter, H. Kuzmany. *Z. Phys. B*, **101**, 227 (1996).
- [176] S. Park, H. Han, R. Kaiser, T. Werninghaus, A. Schneider, D. Drews, D.R.T. Zahn. *J. Appl. Phys.*, **84**, 1340 (1998).
- [177] A. Hassanien, J. Gasperi, J. Demsar, I. Muevi, D. Mihailovic. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 417 (1997).
- [178] Y.-P. Sun, B. Ma, C.E. Bunker, B. Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12705 (1995).
- [179] V.V. Lavrov, I.V. Arkhangel'skii, E.V. Skokan, Yu.A. Velikodny, L.N. Sidorov, V.V. Pryadun, V.A. Davydov. *Mol. Mat.*, **10**, 283 (1998).
- [180] V.V. Lavrov, E.V. Skokan, I.V. Arkhangel'skii, O.M. Vovk, Yu.G. Kravchenko, L.N. Sidorov. *Func. Mat.*, **5** (3), 376 (1998).
- [181] T. Pusztai, G. Oszlányi, G. Faigel, K. Kamarás, L. Gránásy, S. Pekker. *AIP Conference Proc.*, **486**, 20 (1999).
- [182] N. Takahashi, H. Dock, N. Matsuzawa, M. Ata. *J. Appl. Phys.*, **74**, 5790 (1993).
- [183] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Palmetshofer. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 543 (1994).
- [184] Y.B. Zhao, D.M. Poirier, R.J. Pechman, J.H. Weaver. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 577 (1994).
- [185] A. Matsutani, F. Koyama, K. Iga. *Jap. J. Appl. Phys.*, P. 1, **37**, 4211 (1997).
- [186] M.S. Dresselhaus. *Intercalation in layered materials* (N.Y. Plenum, 1987).
- [187] *Coincise science dictionary* (Oxford University Press, 1991).
- [188] W.B. Zhao, J. Chen, K. Wu, J.L. Zhang, C.Y. Li, D.L. Yin, Z.N. Gu, X.H. Zhou, Z.X. Jin. *J. Phys.*, **6**, L631 (1994).
- [189] G.K. Werthem. *SSC*, **88**, 97 (1993).
- [190] R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rossensky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilja, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Daggagh, F.A. Thiel. *Nature*, **350**, 320 (1991).
- [191] S.C. Erwin, M.R. Pederson. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1610 (1991).
- [192] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **44**, 11536 (1991).
- [193] K. Khazeni, V.H. Crespi, J. Hone, A. Zettl, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **56**, 6627 (1997).
- [194] R.F. Kiefl, T.L. Duty, J.W. Schneider, A. MacFarlane, K. Chow, J.W. Elsey, P. Mendels, G.D. Morris, J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, C. Niedermayer, D.R. Noakes, C.E. Stronach, B. Hitti, J.E. Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2005 (1992).
- [195] M. Kosaka, K. Tanigaki, T. Tanaka, T. Atake, A. Lappas, K. Prassides. *Phys. Rev. B*, **51**, 12018 (1995).
- [196] P. Petit, J.E. Fisher. *Appl. Phys. A*, **64**, 283 (1997).
- [197] P.W. Stephens, G. Bortel, G. Falgel, M. Tegze, A. Janossi, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro. *Nature*, **370**, 636 (1994).
- [198] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, O. Legeza, A. Janossy, G. Oszlanyi, O. Chauvet, L. Forro. *Phys. Rev. B*, **51**, 14794 (1995).
- [199] V.A. Atsarkin, V.V. Demidov, G.A. Vasneva. *Phys. Rev. B*, **56**, 9448 (1997).
- [200] В.А. Ацаркин, В.В. Демидов. *ЖЭТФ*, **113** (3), 1048 (1998) [transl.: *J. Exper. Theor. Phys.*, **86**, 572 (1998)].
- [201] K. Khazeni, J. Hone, N.G. Chopra, A. Zettl, J. Nguyen, R. Jeanloz. *Appl. Phys. A*, **64**, 263 (1997).
- [202] M. Nunez-Requeiro, L. Marques, J.L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 278 (1995).
- [203] A.V. Dzyabchenko, V.N. Agafonov, V.A. Davydov. *Cryst. Rep.*, **44**, 13 (1999).
- [204] L. Marques, J.L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro, M. Perroux. *Phys. Rev. B*, **54**, 12633 (1996).
- [205] L. Marques, J.L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. C*, **8**, 49 (1996).
- [206] А.В. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, В.Н. Агафонов, Р. Сеоля, А. Шварк. *Письма ЖЭТФ*, **63** (10), 778 (1996) [transl.: *JETP Lett.*, **63**, 818 (1996)].
- [207] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.N. Agafonov, R. Ceolin, H. Szwarc. *Carbon*, **35**, 735 (1997).
- [208] B. Keita, L. Nadjro, V.A. Davydov, V. Agafonov, R. Ceolin, H. Szwarc. *New J. Chem.*, **19**, 769 (1995).
- [209] H. Hirai, K. Kondo. *Phys. Rev. B*, **51**, 15555 (1995).
- [210] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, H.N. Aiyer, R. Seshadri. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16814 (1995).
- [211] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, S.N. Sulyanov, M.Y. Popov, V.N. Denicov, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin. *Phys. Lett. A*, **220**, 149 (1996).

- [212] L. Marques, M. Mezouar, J.L. Hodeau, M. Nunez-Regueiro, N.R. Serebryanaya, V.A. Ivdenko, V.D. Blank, G.A. Dubitsky. *Science*, **283**, 1720 (1999).
- [213] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, B.N. Mavrin, S.N. Sulyanov, B.A. Kulnisky, Y.V. Tatyaniin. *Carbon*, **36**, 665 (1998).
- [214] G. Oszlanyi, L. Forro. *Sol. St. Commun.*, **93**, 265 (1995).
- [215] C. Goze, F. Rachdi, L. Hajji, M. Nunez-Regueiro, M.L. Marques, J.L. Hodeau, M. Mehring. *Phys. Rev. B*, **54**, R3676 (1996).
- [216] F. Rachdi, C. Goze, L. Hajji, M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.L. Hodeau, M. Mehring. *J. Phys. Chem. Sol.*, **58**, 1645 (1997).
- [217] P.-A. Persson, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, A. Soldatov, B. Sundqvist. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 540 (1996).
- [218] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, J. Winter, M. Haluska, H. Kuzmany, M. Keshavarz-K, C. Bellavia-Lund, A. Sastre, J.-C. Hummelen, F. Wudl. *Appl. Phys. A*, **64**, 301 (1997).
- [219] A. Nakao, J. Onoe, K. Takeuchi. *Surf. Sci. Spectra*, **5**, 313 (1998).
- [220] J. Onoe, K. Takeuchi. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2987 (1997).
- [221] S. Stafstrom, J. Fagerstrom. *Appl. Phys. A*, **64**, 307 (1997).
- [222] G. Oszlanyi, G. Bortel, G. Faigel, L. Granasy, G.M. Bendele, P.W. Stephens, L. Forro. *Phys. Rev. B*, **54**, 11 849 (1996).
- [223] J. Kurti, K. Nemeth. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 119 (1996).
- [224] G.E. Scuseria. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 583 (1996).
- [225] S. Pekker, G. Oszlanyi, G. Faigel. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 435 (1998).
- [226] G.M. Bendele, P.W. Stephens, K. Prassides, K. Vavekis, K. Kordatos, K. Tanigaki. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 736 (1998).
- [227] G. Oszlanyi, G. Baumgartner, G. Faigel, L. Forro. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4438 (1997).
- [228] M. Hjort, S. Stafstrom. *Synt. Met.*, **103**, 2422 (1999).
- [229] G. Oszlanyi, G. Baumgartner, G. Faigel, L. Granasy, L. Forro. *Phys. Rev. B*, **58**, 5 (1998).
- [230] S. Saito, S. Okada. *AIP Conf. Proc.*, **442**, 198 (1998).
- [231] K. Prassides, K. Vavekis, K. Kordatos, K. Tanigaki, G.M. Bendele, M.P.W. Stephens. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 834 (1997).
- [232] C.H. Xu, G.E. Scuseria. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 274 (1995).
- [233] S. Okada, S. Saito. *Phys. Rev. B*, **55**, 4039 (1997).
- [234] S. Okada, S. Saito. *Phys. Rev. B*, **59**, 1930 (1999).
- [235] Y. Iwasa, K. Tanoue, T. Mitani, T. Yagi. *Phys. Rev. B*, **58**, 16 374 (1998).
- [236] Y. Wang, J.M. Holden, X. Bi, P.C. Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 413 (1994).
- [237] P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast, B. Sundqvist, P.-A. Persson, T. Tanaka, K. Komatsu, S. Buga, A. Inaba. *Phys. Rev. B*, **60**, 16 920 (1999).
- [238] В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.В. Попова. *Письма ЖЭТФ*, **64** (11), 755 (1996) [transl.: *JETP Lett.*, **64**, 802 (1996)].
- [239] T. Ozaki, Y. Iwasa, T. Mitani. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 289 (1998).
- [240] A.V. Dzyabchenko, V.N. Agafonov, V.A. Davydov. *Cryst. Rep.*, **44**, 18 (1999).
- [241] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov, H. Allouchi, R. Ceolin, A.V. Dzyabchenko, V.M. Senyavin, H. Szwarc. *Phys. Rev. B*, **58**, 14 786 (1998).
- [242] M. Suzuki, T. Iida, K. Nasu. *Phys. Rev. B*, **61**, 2188 (2000).
- [243] A. Nakamura, M. Ichida, T. Yajima, H. Shinohara, Y. Saito. *J. Luminesc.*, **66–67**, 383 (1996).
- [244] Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, А.Я. Вуль. *ФТП*, **41** (3), 354 (2000) [transl.: *Phys. Sol. St.*, **41**, 497 (1999)].
- [245] K. Esfarjani, Y. Hashi, J. Onoe, K. Takeuchi, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **57**, 223 (1998).
- [246] M.R. Pederson, A.A. Quong. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2319 (1995).
- [247] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1986 (1999).
- [248] K. Harigaya. *Phys. Rev. B*, **52**, 7968 (1995).
- [249] K. Harigaya. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 585 (1995).
- [250] K. Harigaya. *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 420 (1996).
- [251] S.C. Erwin, G.V. Krishna, E.J. Mele. *Phys. Rev. B*, **51**, 7345 (1995).
- [252] S. Stafstrom, M. Boman, J. Fagersrom. *Europhys. Lett.*, **30**, 295 (1995).
- [253] Y. Cao, W.P. Shi, W.Q. Zhou, Z.J. Zhang, J.W. Feng. *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 445 (1999).
- [254] P.R. Surján. *Appl. Phys. A*, **64**, 315 (1997).
- [255] M. Fally, H. Kuzmany. *Phys. Rev. B*, **56**, 13 861 (1997).
- [256] H. Kuzmany, B. Burger, M. Fally, A.G. Rinzier, R.E. Smalley. *Physica B*, **244**, 186 (1998).
- [257] K. Tanaka, Y. Matsuura, Y. Oshima, T. Yamabe, H. Kobayashi, Y. Asai. *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 149 (1995).
- [258] P.R. Surjan, K. Nemeth. *Sol. St. Commun.*, **92**, 407 (1994).
- [259] M. Springborn. *Phys. Rev. B*, **52**, 2935 (1995).
- [260] V. Agafonov, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, A. Kahn-Harari, P. Dubois, R. Ceolin, H. Szwarc. *Chem. Phys. Lett.*, **267**, 193 (1997).
- [261] P. Launois, R. Moret, J. Hone, A. Zettl. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4420 (1998).
- [262] R. Moret, P. Launois, P.-A. Persson, B. Sundqvist. *Europhys. Lett.*, **40**, 55 (1997).
- [263] L.A. Chernozatonskii, N.R. Serebryanaya, B.N. Mavrin. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 199 (2000).
- [264] N.R. Serebryanaya. *Sol. St. Commun.*, **114**, 537 (2000).
- [265] В.Д. Бланк, С.Г. Буга, М.Ю. Попов, В.А. Давыдов, В. Агафонов, А. Шварк, Р. Сеоля, А. Расса, К. Фабре. *ЖТФ*, **39** (8), 153 (1994) [transl.: *Techn. Phys.*, **39**, 828 (1994)].
- [266] H. Szwarc, V.A. Davydov, S.A. Plotianskaya, L.S. Kashevarova, V. Agafonov, R. Ceolin. *Synt. Met.*, **77**, 265 (1996).
- [267] V.D. Blank, V.M. Levin, V.M. Prokhorov, S.G. Buga, G.A. Dubitski, N.R. Serebryanaya. *ЖЭТФ*, **114** (4), 741 (1998) [transl.: *J. Exper. Theor. Phys.*, **87**, 741 (1998)].
- [268] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, S.V. Popova, Y.A. Klyuev, A.M. Naletov. *J. Appl. Phys.*, **84**, 219 (1998).
- [269] A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin, E.L. Gromnitskaya, S.V. Popova, O.V. Stal'gorova, R.N. Voloshin, S.C. Bayliss, A.V. Sapelkin. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 712 (2000).
- [270] M. Tachibana, H. Sakuma, K. Kojima. *J. Appl. Phys.*, **82**, 4253 (1997).
- [271] M. Tachibana, K. Kojima, H. Sakuma, T. Komatsu, T. Sunakawa. *J. Appl. Phys.*, **84**, 1944 (1998).
- [272] D. Porezag, M.R. Pederson, Th. Frauenheim, Th. Köhler. *Phys. Rev. B*, **52**, 14 963 (1995).
- [273] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietschel, W. Kraetschmer. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 210 (1998).
- [274] A.M. Rao, P.C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro. *Phys. Rev. B*, **55**, 4766 (1997).
- [275] K. Kamarás, Y. Iwasa, L. Forry. *Phys. Rev. B*, **55**, 10 999 (1997).

- [276] T. Wågberg, P.-A. Persson, B. Sundqvist, P. Jacobsson. *Appl. Phys. A*, **64**, 223 (1997).
- [277] T. Wågberg, P. Jacobsson, B. Sundqvist. *Phys. Rev. B*, **60**, 4535 (1999).
- [278] G.P. Lopinski, J.R. Fox, J.S. Lannin. *Chem. Phys. Lett.*, **239**, 107 (1995).
- [279] Yu.S. Gordeev, V.M. Mikushkin, V.V. Shnitov. *Phys. Sol. St.*, **42**, 381 (2000).
- [280] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, DeLyle Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **51**, 4547 (1995).
- [281] C. Xu, G. Chen, E. Xie, J. Gong. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2641 (1997).
- [282] G. Lyapin, V.V. Brazhkin, S.V. Popova, T.D. Varfolomeeva, R.N. Voloshin, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, A.G. Gavrilyuk, I.A. Trojan. *Phys. St. Sol. B*, **211**, 401 (1999).
- [283] M.C. Martin, D. Koller, X. Du, P.W. Stephens, L. Mihaly. *Phys. Rev. B*, **49**, 10 818 (1994).
- [284] T.L. Makarova, A.Ya. Vul', V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, P. Scharff. In: *Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials IV*, ed. by R.S. Ruoff, K.M. Kadish. PV 97-14 (Pennington, NJ, 1997) p. 1157.
- [285] M. Tokumoto, B. Narymbetov, H. Kobayashi, T.L. Makarova, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, L.S. Kashevarova. *IWEP-2000 Proceedings*, ed. by H. Kuzmany (in press).
- [286] T.L. Makarova, T. Wågberg, B. Sundqvist, X.-M. Zhu, E.B. Nyeanchi, M.E. Gaevski, E. Olsson, V. Agafonov, V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, L.S. Kashevarova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. C*, **13**, 151 (2000).
- [287] M.E. Kozlov, M. Hirabayashi, K. Kosaki, M. Tokumoto, H. Ihara. *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1199 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

## Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes

### Review

T.L. Makarova

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The paper deals with the band structure, optical, electrical and photoelectrical properties of fullerene solids in the van-der-Waals and polymerized state. Special emphasis is given to the polymerization mechanisms.