

ПЕРВОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

*Н.Л.Башлов, А.Я.Вуль*¹⁾, С.В.Кидалов*, С.В.Козырев*, В.М.Миленин, Н.А.Тимофеев*

*Научно-исследовательский институт физики Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Россия*

**Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 9 апреля 1996 г.

Обнаружено оптическое излучение фуллеренов C_{60} в газовой фазе. Наблюдаемая линия излучения $\lambda = 258$ нм идентифицируется с электронным переходом в основное состояние $h_g \rightarrow h_u$ в C_{60} .

PACS: 52.25.Qt

Несмотря на большое количество работ, посвященных физике и химии фуллеренов, до настоящего времени практически отсутствуют данные об излучательных свойствах фуллеренов в газовой фазе [1,2]. В данной работе приводятся результаты, полученные при изучении влияния паров фуллерена C_{60} на эмиссионные спектры плазмы газового разряда инертных газов, и сообщается о регистрации оптического излучения молекул C_{60} в газовой фазе.

Разряд в инертном газе с примесью фуллеренов C_{60} создавался в камере, изготовленной из кварцевого стекла. Температура стенок камеры могла варьироваться от 20 до 700°С, оптическая система позволяла проводить измерения оптического излучения, исходящего из камеры в спектральном диапазоне от 200 до 800 нм.

Исследовались особенности газового разряда двух типов: разряд постоянного тока и индуктивный ВЧ разряд ($f = 60$ МГц). В последнем случае практически исключалось возможное влияние материала электрода на эмиссионные характеристики плазмы.

Плотность тока в разряде постоянного тока составляла 2–10 А/см². Мощность ВЧ разряда не фиксировалась, но выбиралась достаточной для надежной регистрации возникающего оптического излучения. Давление инертного газа варьировалось в диапазоне 1–30 торр.

Фуллерены вводились в разрядную камеру как в виде порошка C_{60} , так и в виде фуллереносодержащей сажи, полученной методом Кретчмера – Хаффмана. В контрольных опытах вводилась сажа, в которой дополнительной очисткой содержание фуллеренов было уменьшено до величин менее 0.01%. С помощью дифракционного спектрометра регистрировался спектр излучения плазмы газового разряда при различных температурах нагрева камеры, давлениях инертного газа и токах разряда.

¹⁾ e-mail: vul@fic.ioffe.rssi.ru

Обнаружено, что нагрев разрядной камеры в присутствии фуллереносодержащего материала приводит к изменению спектра излучения плазмы как в случае разряда постоянного тока, так и ВЧ разряда. Так, при температуре стенок камеры порядка 20°С присутствие в разрядной камере фуллереносодержащего материала практически не сказывалось на свойствах разряда в инертных газах. Спектр излучения плазмы в этой ситуации представлял собой отдельные спектральные линии, характерные для атомов инертного газа на фоне слабого по интенсивности сплошного спектра, представляющего собой тормозное излучение электронов на атомах и ионах инертного газа. Дальнейшее повышение температуры стенок разрядной камеры привело к кардинальному изменению спектра: интенсивность спектральных линий атомов инертных газов сильно уменьшилась, а в сине-зеленой и ультрафиолетовой областях спектра появились новые линии и полосы излучения (рис.1).

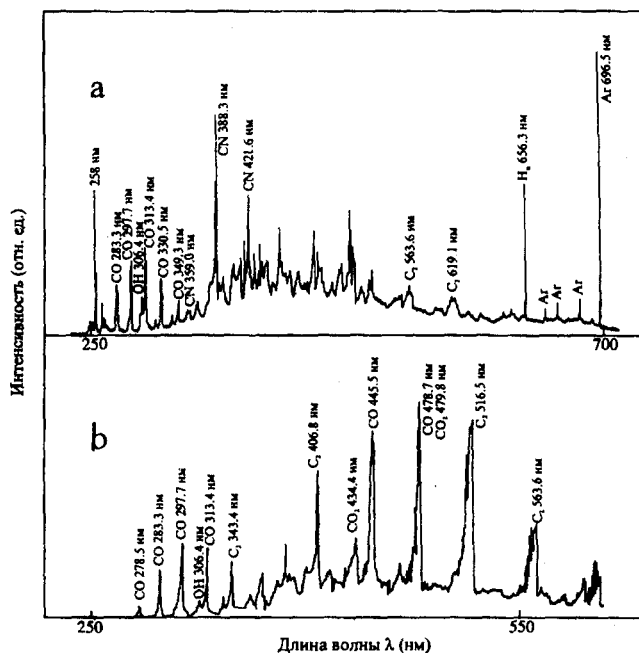


Рис.1. Спектр излучения ВЧ разряда в аргоне: а – в присутствии паров С₆₀; давление аргона – 4торр, температура стенок разрядной камеры Т = 450°С; б – в присутствии в разрядной камере сажи, очищенной от фуллеренов; давление аргона – 4торр, температура стенок разрядной камеры Т = 400°С

Наблюдаемый нами спектр существенно богаче, чем спектр оптического излучения дугового разряда при образовании фуллеренов по методу Кретчмера – Хаффмана [3,4], где были обнаружены полосы Свана в области 437.5–563 нм и сильная полоса атомарного углерода 247.9 нм. Как видно из рис.1, на излучательные характеристики плазмы сильное влияние оказывает кислород, азот, пары воды, которые присутствуют в фуллереносодержащем материале, вносимом в разрядную камеру, и от которых, как выяснилось, практически невозможно избавиться при "тренировке" разрядной камеры (длительном

прогреве при температуре до 100–150°С. Более высокая температура не применялась из-за нежелательности окисления C_{60} и его дальнейшего разрушения [5].

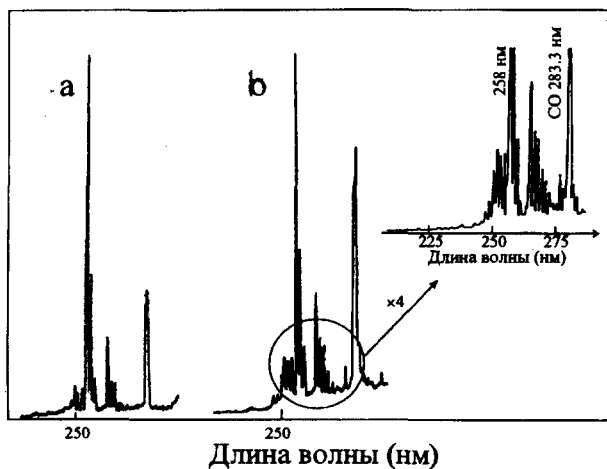


Рис.2. Спектр излучения ВЧ разряда в аргоне (вблизи 260 нм) в присутствии паров C_{60} в газовой фазе при двух значениях температуры стенок разрядной камеры: *a* – $T = 450^\circ\text{C}$, *b* – $T = 500^\circ\text{C}$. Спектр нормирован на амплитуду интенсивности основной линии

За исключением полосы линий вблизи 260 нм, изображенной подробнее на рис.2, возникающие полосы и линии можно идентифицировать с ранее наблюдавшимися в спектрах плазмы газового разряда полосами и линиями C_2 , CO, CN, OH и H.

Полосу вблизи 260 нм мы связываем с присутствием фуллерена C_{60} в газовой фазе. Этот вывод делается на основании того, что она появляется только при добавлении фуллереносодержащего вещества в газовую фазу и, напротив, отсутствует при добавлении той же самой сажи, но уже очищенной от фуллеренов. По-видимому, в найденных условиях газового разряда происходит энергетическое возбуждение молекул C_{60} , сопровождающееся переходом электронов из заполненных состояний НОМО, НОМО-1 в пустые LUMO, LUMO-1 [6]. Этот новый канал перекачки энергии газового разряда $C_{60} \rightarrow C_{60}^*$, по мере роста концентрации молекул C_{60} в газовой фазе, что достигается повышением температуры стенок разрядной камеры, становится более эффективным, чем обычный – через возбуждение атомов инертного газа. Затем это возбуждение, своеобразный экситон, распадается с испусканием фотона $C_{60}^* \rightarrow C_{60} + h\nu$. Имеет смысл считать, что одноэлектронные термы возбужденного фуллерена C_{60}^* совпадают с термами невозбужденного C_{60} (см. рис.3, [7]). Тогда для идентификации обнаруженной линии можно привлечь данные по оптическому поглощению $C_{60} + h\nu \rightarrow C_{60}^*$. Так, например, в одной из последних работ [8], где изучались спектры поглощения паров C_{60} в диапазоне температур 500–700°С, наблюдались три сильных пика при 205, 257 и 330 нм (рис.3а). Эти энергии близки к теоретическим расчетам (рис.3б) и, следовательно, наблюдаемую нами линию излучения 258 нм ($h\nu = 4.8 \text{ эВ}$) можно

предположительно отнести к переходу $h_g \rightarrow h_u$, разрешенному по симметрии в дипольном приближении.

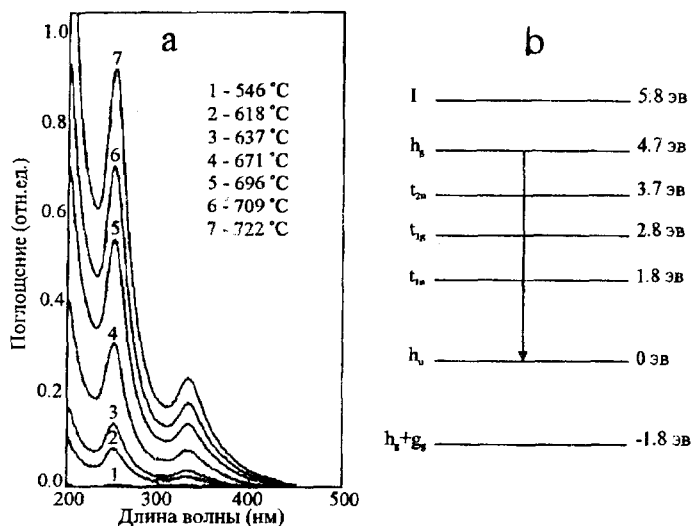


Рис.3. а - спектры поглощения паров C_{60} при различных температурах [8], б - схема электронных термов молекулы C_{60} [7]; стрелкой показан переход, ответственный за наблюдаемое излучение

Обратим внимание на хорошо разрешенную тонкую структуру полосы излучения газового разряда в присутствии паров фуллерена (см. рис.2). Мы полагаем, что эта структура связана с электронно-колебательными состояниями фуллерена. Во-первых, масштаб тонкой структуры близок к возможным энергиям внутримолекулярных колебаний фуллерена C_{60} [9], а не более легких фрагментов типа C_3 , C_4 , кроме того, энергетическое положение основной линии излучения указанных фрагментов иное [10,11]. Во-вторых, с ростом температуры изменяется соотношение между интенсивностями линий и полос, сходное с наблюдаемым в плазме молекулярных газов.

В заключение отметим, что система инертный газ-фуллерен может быть близка по свойствам к системам металл-инертный газ [12]. Это утверждение основывается на том, что ионизация молекул C_{60} - 5.8 эВ заметно меньше энергии ионизации инертных газов, на относительной легкости испарения фуллеренов (давление паров C_{60} = 10 - 12 торр достигается уже при 500-600 °C [13]) и на устойчивости молекул к ультрафиолетовому излучению (до энергии фотонов 30 эВ [14,15]). Такое сходство позволяет использовать теоретические модели, разработанные для системы металл-инертный газ и открывает перспективы использования системы фуллерен-инертный газ для источников света, в том числе и лазеров.

Авторы благодарны В.Кретчеру и Д.Хаффману (W.Krätschmer и D.Huffman) за полезные обсуждения во время Международной конференции в Санкт-Петербурге в июне 1995 г. (IWFAС'95) и В.В.Леманову за полезные дискуссии.

1. С.В.Козырев, В.В.Роткин, ФТП, **27**, 1409 (1993).
2. Bibliography Index *Fullerenes and other carbon clusters*, Second issue, Ed. Yu.F.Biriulin, St.-Petersburg, 1995.
3. Y.Saito and M.Inagaki, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L954 (1993).
4. Д.Афанасьев, И.Блинов, А.А.Багданов и др., ЖТФ **64**, 76 (1994).
5. H.Werner, M.Wohlers, D.Hercin et al., Abstracts of Second International Workshop *Fullerenes and Atomic Clusters*, St.-Petersburg, 19-24 June, 1995, p.33.
6. S.Samuel, Int. J. Mod. Phys. **7**, 3877 (1993).
7. V.I.Srdanov, C.H.Lee, and N.S.Sariciftci, Thin Solid Films **257**, 233 (1995).
8. S.Dai, L.Mac Toth, G.D.Del Cul et al., J. Chem. Phys. **101**, 4470 (1994).
9. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов, УФН **163**, 33 (1993).
10. W.Krätschmer and N.Sorg, Surface Science **156**, 814 (1985).
11. J.Kutz and D.Huffman, J. Chem. Phys. **92**, 30 (1990).
12. И.Г.Иванов, Е.Л.Латуш, М.Ф.Сэм, *Ионные лазеры на парах металлов*, М.: Энергоиздат, 1990.
13. J.Albrefah, D.R.Olander, M.Balooch et al., Appl. Phys. Lett., **60**, 1313 (1992).
14. P.Wurz, J. Appl. Phys. **70**, 6647 (1991).
15. K.P.Lukke and P.Wurz, J. Phys. Chem. **96**, 911 (1992).