

©1994

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ $C_{60}$ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*М.А.Ходорковский, А.Л.Шагмин, Н.Б.Леонов*

Сравниваются спектры характеристических потерь энергии электронов, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на пленках фуллерена толщиной в несколько тысяч ангстрем, и спектры покрытий фуллерена менее монослоя. На спектрах покрытий фуллерена толщиной около 0.1 монослоя наблюдался пик, соответствующий возбуждению объемного плазмона с энергией 30 эВ. Получен спектр валентной зоны и измерена энергия связи 1s уровня углерода для  $C_{60}$  в толстой пленке и для тонких слоев на различных подложках.

Бурный рост числа исследований нового материала «фуллерена» ( $C_{60}$ ) обусловлен рядом его уникальных свойств. Молекулы фуллерена образованы 60 атомами углерода, которые расположены по поверхности сферы в составе 26 и 12 пятиатомных колец. Образованная таким способом молекула обладает высокой степенью симметрии, при которой все атомы находятся в эквивалентном положении. Данная молекула достаточно устойчива в отличие от многих подобных же многоатомных образований углерода. Уникальность строения молекулы  $C_{60}$  обуславливает особенности электронной структуры твердотельных пленок, которые к настоящему времени достаточно хорошо изучены [1-5]. В толстых пленках фуллерен представляет собой твердое тело с гранецентрированной решеткой [6], в которой молекулы связаны силами Ван-дер-Ваальса. Наличие слабой связи между молекулами в пленках, а также их симметричность размывают грань перехода от свойств отдельной молекулы к свойствам твердого тела. По богатству структуры и четкости пиков электронные спектры пленок фуллерена напоминают скорее спектры отдельных молекул.

С другой стороны, расчеты, проведенные в работе [7], показали возможность существования объемного плазмона на отдельной молекуле  $C_{60}$ . В спектре характеристических потерь энергии электронов, зарегистрированном при исследовании  $C_{60}$  в газовой фазе [8], наблюдался пик, соответствующий плазмонным колебаниям  $\pi$ - и  $\sigma$ -электронов с энергиями соответственно 6.0 и 23.0 эВ. Все это свидетельствует о наличии у молекулы  $C_{60}$  некоторых свойств, присущих твердому телу. Взаимодействие молекул фуллерена с твердым телом может значительно повлиять на электронную структуру  $C_{60}$  и выявить ее новые свойства.

Цель настоящей работы — сопоставление электронной структуры молекул  $C_{60}$  в толстых пленках, т.е. в твердом теле, и молекул  $C_{60}$

(на различных подложках), количество которых было менее монослоя и твердотельные свойства которых были бы сведены к минимуму.

Для исследований использовался порошок фирмы «Aldrich Chem. Co.» следующего состава: 96%  $C_{60}$ , 4%  $C_{70}$ . Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума на комплексной установке, включающей в себя рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (РФС) ESCA=5400 фирмы «Perkin Elmer», и квадрупольный масс-спектрометр фирмы «BALZERS», а также специальную камеру подготовки образцов. Напыление пленок на подложки производилось путем испарения в вакууме порошка фуллерена из нагреваемой капсулы. Состав остаточных газов и продуктов испарения контролировался квадрупольным масс-спектрометром. До нагрева и в процессе его в масс-спектре остаточных газов отсутствовали какие-либо заметные пики, соответствующие углеродосодержащим примесям, за исключением  $CO_2$ .

Поверхность подложки перед напылением тщательно очищалась от углеродных загрязнений путем травления ионами аргона. Очистка производилась до исчезновения  $1S$  пика углерода на рентгеновских фотоэлектронных спектрах при максимальной чувствительности спектрометра. В процессе напыления подложка находилась при комнатной температуре.

Контролируемый нагрев капсулы с фуллереном позволил определить температуру начала испарения  $C_{60}$  по появлению в масс-спектре пика с массой 720 а.е.м. Испарение начиналось при  $300^\circ C$ . При больших температурах ( $320^\circ C$ ) в масс-спектре становился заметен пик с массой 840 а.е.м., соответствующий  $C_{70}$ . Напыление тонких пленок фуллерена производилось при температуре  $310-320^\circ C$  путем экспонирования подложки в течение нескольких десятков секунд. Для получения толстого слоя  $C_{60}$  экспонирование проводилось в течение 5 мин при температуре  $390^\circ C$ . Полученные таким образом пленки передавались для исследований в камеру РФС в условиях сверхвысокого вакуума. Кристаллическое состояние полученной пленки непосредственно не определялось, однако, согласно литературным данным, в аналогичных нашим условиям получились поликристаллические пленки.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались при использовании монохроматизированного  $Al K_{\alpha}$ -излучения. Были получены спектры валентной зоны толстой пленки фуллерена, спектры  $Cl_s$  уровня на всех пленках, а также спектры с особенностями характеристических потерь энергии электронов, эмиттированных с  $Cl_s$  уровня (область более высоких энергий связи за пиком  $Cl_s$ ).

Покрытия с количеством фуллерена менее монослоя были получены на полированных подложках из поликристаллического серебра и никеля, а также на монокристаллической поверхности  $Si[111]$ . По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, количество атомов углерода в анализируемом поверхностном слое составляло от 60 до 20 ат.%. С учетом того, что одна молекула фуллерена содержит 60 атомов углерода и имеет диаметр  $7^\circ \text{Å}^{[9]}$ , доля площади, занимаемая этими молекулами, составляла 0.3–0.1 монослоя. Энергии связи  $Cl_s$  уровня в тонких покрытиях фуллерена составили 285.15, 284.55 и 285.40 эВ соответственно для серебра, никеля и кремния. Такое изменение мы связываем с влиянием подложки, которое ощутимо лишь в первом монослое. Очевидно, происходит перераспределение заряда

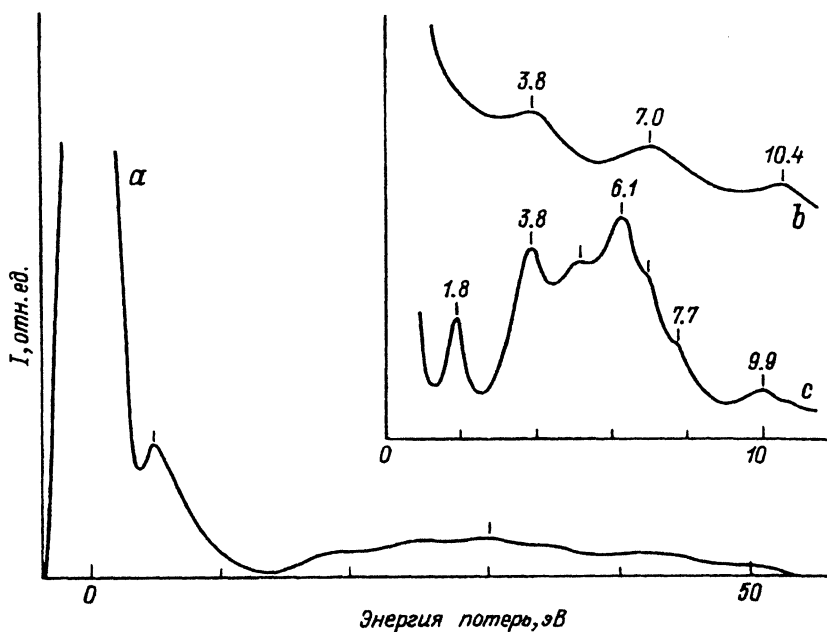


Рис. 1. Спектры характеристических потерь энергии электронов в покрытиях фуллерена.

*a, b* — покрытие 0.2 монослоя  $C_{60}$ ; *c* — толстый слой  $C_{60}$ .

между атомами подложки, влияющее на энергию электронов уровня  $Cl_3$ . Имеется корреляция между энергией связи  $Cl_3$  на разных подложках и средством к электрону атомов серебра, никеля и кремния.

Спектры характеристических потерь энергии электронов после  $Cl_3$  пика, полученные на толстой пленке фуллерена (рис. 1), содержат следующие особенности: 1.85, 3.8, 5.1, 6.1, 6.5, 7.7, 9.9, 10.2 эВ, что достаточно хорошо совпадает с литературными данными [3,10,11]. Приведенные особенности соответствуют переходам валентных электронов в  $\pi$  и  $\sigma$ -состояния, а особенность при 1.85 эВ может соответствовать прямому переходу с верха валентной зоны на дно зоны проводимости и, таким образом, определять ширину запрещенной зоны. Интенсивный пик при 6.1 эВ соответствует возбуждению объемного плазмона, генерируемого лишь  $\pi$ -электронами [11], а широкий интенсивный максимум при 30 эВ соответствует плазмонным колебаниям всех валентных электронов.

Спектры характеристических потерь энергии, полученные на тонких покрытиях  $C_{60}$ , отличаются от спектров толстых пленок как количеством особенностей (что может быть следствием малости сигнала), так и их положением на шкале энергий. Однако главным результатом можно считать сохранение плазмонного пика с энергией 30 эВ во всех случаях (рис 1, кривая *a*), когда количество фуллерена значительно меньше монослоя.

Что касается других особенностей спектра характеристических потерь энергии, то достаточно уверенное их определение может быть сделано для покрытия, содержащего 45 ат.%  $C_{60}$ . Были выделены особенности при 3.8, 7.0, 10.4 эВ (рис. 1).

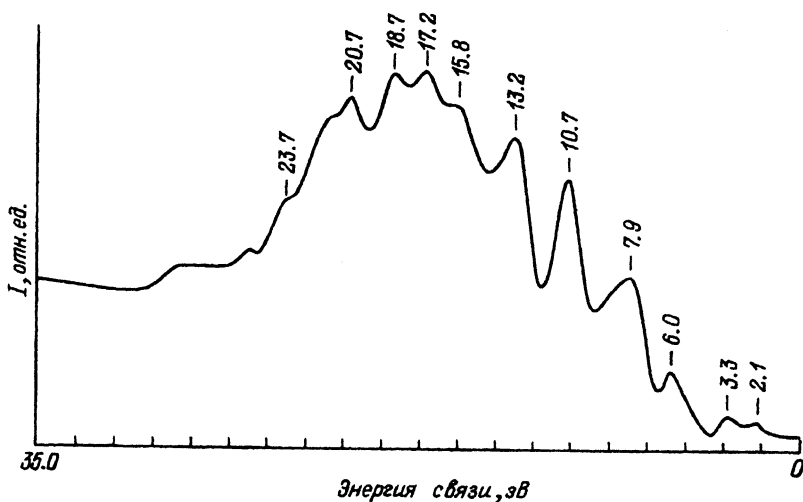


Рис. 2. Спектр валентной зоны.

Особенность при 3.8 эВ в спектрах толстых пленок близка по энергии к особенности, наблюдавшейся в [3], а также к пику 329 нм в спектрах ультрафиолетового поглощения в пленках фуллерена в [12], интерпретированному как одноэлектронный переход через запрещенную зону. Согласно расчетам, проведенным в [13], энергия этого перехода ( $4h-2t_{1g}$ ) должна быть равна 3.6 эВ, что близко к наблюдаемому значению.

Особенность, наблюдаемая при 10.4 эВ, может соответствовать как слабому пику при 10.2 эВ, так и более интенсивному пику 9.9 эВ в спектре толстой пленки  $C_{60}$ . Несовпадение энергетического положения может быть следствием погрешности измерений малого сигнала, но, вероятнее всего, вызвано влиянием подложки.

Пик при 7 эВ, наблюдаемый на тонких покрытиях, не совпадает ни с одним из имеющихся в спектрах толстых пленок. Можно предположить, что этот пик обусловлен плазмонными колебаниями  $\pi$ -электронов отдельной молекулы фуллерена [8] (соответствующий пик в спектре потерь на толстой пленке имеет энергию 6.1 эВ). Однако значительная разница в энергетическом положении этих пиков остается непонятной. Более того, энергия соответствующего пика в спектре потерь для газовой фазы  $C_{60}$  [8] равна 6.0 эВ. Во всяком случае энергетическое положение этого пика в наших спектрах не зависело от материала подложки.

Три отмеченные особенности можно выделить и на спектрах, полученных на пленке фуллерена, содержащей лишь 22 ат%  $C_{60}$ . Однако из-за малости сигнала точное определение их энергетического положения затруднительно.

Спектр валентной зоны толстой пленки фуллерена (рис. 2) от 0 до 15 эВ в точности совпадает с данными Вевера с соавторами [14]. Однако при больших энергиях в отличие от [14] наблюдается богатая структура. Хорошая повторяемость позволяет предположить, что спектр отражает плотность состояний в валентной зоне.

Энергия связи  $Cl_1$  уровня зависела как от толщины пленки, так и от материала подложки (для тонких покрытий). В случае толстой пленки она равнялась 285.15 эВ при полуширине 0.54 эВ. При этом влияние подложки не сказывалось, так как толщина пленки существенно превышает среднюю длину свободного пробега электронов с энергиями в районе 1 кэВ. (По данным Лихтенберга с соавторами [5], энергия связи  $Cl_1$ , равняется 285.14 эВ при полуширине 1.13 эВ).

Сравнение полученного нами пика  $Cl_1$  с синтезированным гаусс-лорещевым пиком также дает возможность выделить небольшую добавочную компоненту, которая составляет примерно 3% общей площади. Принимая в расчет то, что в масс-спектрах отсутствовали какие-либо C-N группы (судя по энергии связи, это могли быть именно они [15]), можно предположить, что данная компонента соответствует молекулам  $C_{70}$ , небольшой пик которых имеется в масс-спектрах наряду с  $C_{60}$ . Малость дополнительной компоненты не влияет на точное определение энергии пика  $Cl_1$ , фуллера, однако не позволяет делать однозначные выводы о количестве и энергии связи  $1s$  уровня  $C_{70}$ .

Таким образом, проведенные эксперименты показали как сходство, так и существенное отличие электронных спектров многослойных пленок фуллера от спектров покрытий толщиной менее монослоя. Показано наличие потери энергии на возбуждение объемного плазмона в пленках толщиной порядка 0.1 монослоя.

Влияние подложки при напылении тонких покрытий фуллера сказывается как на спектре характеристических потерь энергии, так и на энергии связи внутренних уровней. Пики, соответствующие возбуждению плазмонов на тонких пленках, имеют существенно другие энергии, чем в спектрах, полученных в газовой фазе.

Авторы выражают признательность О.М. Артамонову за полезные дискуссии.

#### Список литературы

- [1] Benning P.J., Poirier D.M., Troullier N., Martins J.L., Weaver J.H., Hauffler R.E., Chibante L.P.F., Smalley R.E. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. N 4. P. 1962.
- [2] Jost M.B. et al. // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. N 4. P. 1966.
- [3] Gensterblum G., Pireaux J.J., Lucas A.A., Kratschmer W. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. N 16. P. 2171.
- [4] Martins J.L., Troullier N., Weaver J.H. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 180. N 5. P. 457.
- [5] Lichtenberger D.L., Nebesny K.W., Ray C.D., Huffman D.R., Lamb L.D. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 176. N 2. P. 203.
- [6] Jost M.B. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 184. N 5-6. P. 423.
- [7] Bertch G.F., Bulgac A., Tomanck D., Yang Wang // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. N 19. P. 2690.
- [8] Keller J.W., Coplan M.A. // *Chem. Phys. Lett.* 1992. V. 193. N 1-3. P. 89.
- [9] Wragg J.L., Chamberlain J.E., White H.W., Kratschmer W., Huffman D.R. // *Nature*, 1990. V. 348. N 6302. P. 623.
- [10] Kuzuo R., Terauchi M., Tanaka M., Saito Y., Shinohara H. // *Jap. J. Appl. Phys. B*. 1991. V. 30. N 10. P. L1817.
- [11] Saito Y., Shinohara H., Ohsita A. // *Jap. J. Appl. Phys. A*. 1991. V. 30. N 6. P. L1068.
- [12] Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 177. P. 394.
- [13] Larsson S., Volosov A., Rosen A. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 137. P. 501.
- [14] Weaver J.H. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. N 13. P. 1741.
- [15] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. С. 136-140.