

СПЕКТР ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} , СОПРОВОЖДАЮЩИЙ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ ПИК $C1s$

Ю.М.Шульга, А.П.Моравский, А.С.Лобач, В.И.Рубцов

Институт химической физики,
142432, Черноголовка, Московская обл.

Поступила в редакцию 18 декабря 1991 г.

При исследовании спектра потерь, сопровождающего фотоэмиссию с $C1s$ -уровня, измерена энергия основного плазмона для C_{60} (25.7 эВ).

Недавно открытая модификация углерода C_{60} привлекает пристальное внимание вследствие своих уникальных свойств^{1,2}. В настоящее время происходит активное накопление сведений об этой модификации. В частности, несмотря на то, что C_{60} является стабильной молекулой, устойчивой до высоких температур³, до сих пор остается открытым вопрос о влиянии различного рода излучений на свойства этого вещества. Становятся известными все новые реакции с участием C_{60} и сверхпроводящие материалы на его основе².

Спектроскопия потерь энергии электронов является одним из наиболее информативных методов изучения электронного строения углеродных материалов. В литературе имеется уже несколько работ, посвященных исследованию спектров потерь C_{60} ⁴⁻⁶. Для возбуждения спектров авторы этих работ использовали монохроматические пучки электронов с высокой плотностью энергии и нельзя исключать возможность радиационного повреждения молекул C_{60} в зоне анализа.

Нами была разработана методика получения спектров потерь с использованием в качестве источника возбуждения потока фотоэлектронов, возникающих при облучении образца монохроматическими рентгеновскими квантами⁷. При этом суммарная энергия, выделяющаяся в приповерхностном слое образца в процессе получения спектра, оказывается на 2—4 порядка меньше, чем при электронном возбуждении.

Спектр потерь, возбужденный фотоэлектронами, может, в принципе, отличаться от спектра, возбужденного внешними электронами, т.к. в первом случае вклад в спектр могут давать потери, возникающие при нахождении фотоэлектрона в пределах атома углерода с дыркой на $1s$ -уровне, так называемые внутренние потери¹⁰. Это обстоятельство также свидетельствует в пользу того, что спектры потерь, сопровождающие фотоэлектронный пик $C1s$, могут быть новой характеристикой фуллерена C_{60} .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры возбуждали излучением $Mg K_{\alpha}$ ($h\nu = 1253,6$ эВ). Мощность рентгеновской трубки не превышала 200 Вт. Площадь видимой поверхности образца составляла 4 см².

Синтез C_{60} был осуществлен путем электродугового испарения графита в атмосфере гелия по методике⁸. Полученный сажеобразный материал подвергли экстракции бензолом в аппарате Сокслета. Чистый фуллерен C_{60} в виде мелкокристаллического порошка получили в результате хроматографической очистки экстракта и последующей кристаллизации. По данным жидкостной хроматографии, используемый для приготовления образцов материал содержал более 95% основного вещества.

Образцы для исследования готовили путем нанесения порошка C_{60} на алюминиевую подложку, покрытую тонким (~ 4 нм) слоем Al_2O_3 . Наличие

оксидного слоя такой толщины, с одной стороны, не является препятствием для хорошего электрического контакта между образцом и подложкой, а, с другой стороны, предотвращает возможное химическое взаимодействие изучаемого вещества с металлом.

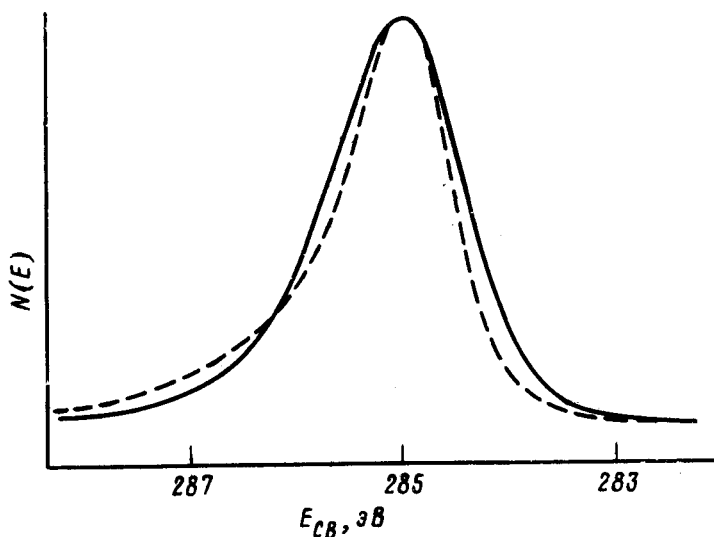


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные пики $C1s$ для C_{60} (сплошная линия) и графита (прерывистая линия)

На рис.1 приведены фотоэлектронные пики $C1s$ для C_{60} и графита. Видно, что форма пиков является несколько асимметричной. Причина асимметрии РФ-пиков обсуждалась в ранних работах по РФС (см., например, ⁹). Ширина пика на половине высоты составляет 1,20 и 1,47 эВ для графита и C_{60} , соответственно. Уширение пика $C1s$ может быть связано с большим разбросом по размерам кристаллитов в случае C_{60} .

Тем не менее пики являются достаточно узкими, чтобы их можно было рассматривать как упругие при изучении сопровождающих их спектров потерь, особенно в области потерь на возбуждение плазменных колебаний всех валентных электронов $\{(\sigma + \pi)\text{-плазмон}\}$.

На рис.2 приведены спектры в области $(\sigma + \pi)$ -плазмона. Отметим, что фон был вычтен по методике, изложенной в работе ⁷ на примере спектров потерь нитрида бора. Как можно видеть из рисунка, максимум пика, обусловленного основным плазмоном, в случае C_{60} смещен приблизительно на 1 эВ в сторону меньших энергий потерь по сравнению с графитом. Положение этого максимума для графита находится при 27,0 эВ, а для C_{60} - при 25,7 эВ на шкале энергий потерь. Измеренное значение для графита совпадает с энергией $(\sigma + \pi)$ -плазмона ($\hbar\omega_p$), приводимого в работах ¹⁰⁻¹². В случае C_{60} также имеется хорошее совпадение измеренного нами значения со значением 26 эВ, приведенным в работе ⁴.

Это может означать, что облучение электронами при обычном способе возбуждения спектров не влияет на положение основного максимума в спектре C_{60} .

Согласно известной формуле ¹³:

$$\hbar\omega_p = 28,8 \left[\frac{Z \cdot \rho}{\epsilon_c \cdot A} \right]^{0,5} \text{ (эВ)}. \quad (1)$$

Здесь: Z - число валентных электронов, ρ - массовая плотность (г/см^3), A -

атомная масса, ϵ_e - поляризуемость внутренних электронов, не участвующих в плазменных колебаниях. Отсюда, уменьшение $\hbar\omega_p$ означает уменьшение массовой плотности, если состав образца не меняется.

Расчет величины ρ для C_{60} по формуле (1), проведенный на основании измеренного значения $\hbar\omega_p = 25,7$ эВ и калибровке по графиту ($\hbar\omega_p = 27,0$ эВ и $\rho = 2,25$ г/см³) дает значение $2,03$ г/см³. Отметим здесь, что аналогичный расчет для алмаза ($\hbar\omega_p = 33$ эВ) дает значение $\rho = 3,4$ г/см³, что близко к значению $3,51$ г/см³, приводимому в справочниках.

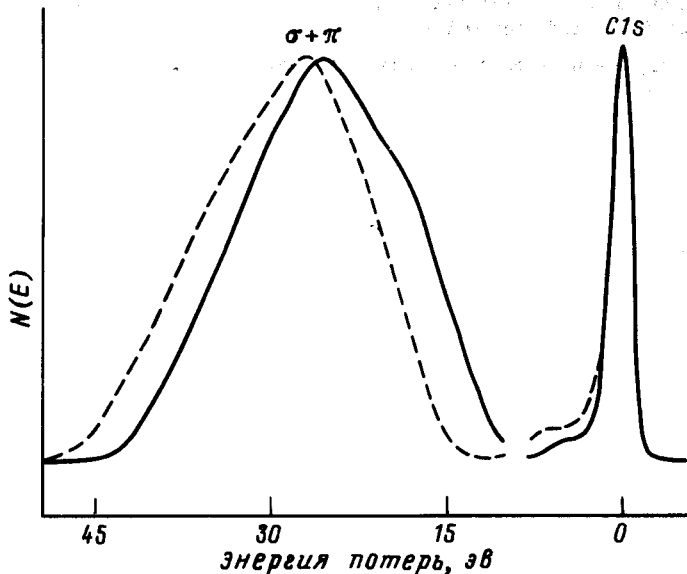


Рис. 2. Спектры потерь C_{60} (сплошная линия) и графита (прерывистая линия). Для наглядности интенсивность пика $C1s$ уменьшена приблизительно в 21 раз для C_{60} и в 18 раз для графита

Определенное таким образом значение ρ для C_{60} существенно отличается от величины $1,678$ г/см³, найденной из рентгеноструктурных данных⁸. Возможным объяснением этого различия является то, что в случае C_{60} плазменные колебания возбуждаются только в пределах электронной системы одной молекулы, где плотность валентных электронов близка к таковой в графите, и не отражает плотность во всем объеме кристаллитов C_{60} . Различие в проводимости графита ($7 \cdot 10^2$ Ом⁻¹·см⁻¹) и C_{60} ($3 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при $P = 200$ кбар; ширина запрещенной зоны $E_g = 1,7 - 1,2$ эВ, в зависимости от давления)¹⁴ также может быть следствием более сильной локализации электронов в случае C_{60} .

1. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов, УФН 161, 173 (1991).
2. J.S.Miller, Adv. Mater. 3, 262 (1991).
3. С.Пан, М.П.Сампсон, Y.Chai et al., J. Phys. Chem. 95, 2944 (1991).
4. Y.Saito, A.Shinohara, A.Ohshita, Jap. J. Appl. Phys. A 30, L1068 (1991).
5. G.F.Bertsch, A.Bulgas, D.Tomanek, Y.Wang, Phys. Rev. Lett. 67 2690 (1991).

6. H.Steger, J.de Vries, B.Weisser et al., submitted to Phys. Rev. Lett.
7. Ю.М.Шульга, Т.М.Моравская, С.В.Гуров и др., Поверхность 9, 155 (1990).
8. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostiropoulos, D.R.Huffman, Nature 347, 354 (1990).
9. В.В.Немошкаленко, В.Г.Алешин Электронная спектроскопия кристаллов, Киев: Наук. Думка, 1976, 326 с.
10. L.S.Caputi, L.Paraguao, Phys. Lett. A 93, 417 (1983).
11. Hsiao-chu Tsai, D.B.Bodi, J.Vac. Sci. Technol. A 5, 3287 (1987).
12. P.J.Martin, S.W.Filipczuk, R.P.Netterfield et al., J. Mater. Sci. Lett. 7, 410 (1988).
13. Ч.Киттель, Введение в физику твердого тела, М.: Наука, 1978 (Ch.Kittel, Introduction to Solid State Physics, Willey and Sons, N.Y.)
14. Y.Saito, H.Shinohara, M.Kato et al., Chem. Phys. Lett. 1992, to be published.