

ОЖЕ- И ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБООБРАЗНОГО C_{60+18n} ТВЕРДОГО ТЕЛА

В.В.Хвостов*, Л.А.Чернозатонский, З.Я.Косаковская, В.В.Бабаев*,
М.Б.Гусева*

Институт химической физики РАН
117334, Москва, Россия

*Московский государственный университет
119899, Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 августа 1992 г.

Спектры Оже и электронных энергетических потерь, полученные при зондировании электронным лучом поверхности нановолоконного углеродного материала¹, указывают на C_{60} футболеобразный тип крышек, выходящих на поверхность нанотрубных углеродных молекул.

Твердое тело из молекул C_{60} ², имеющих форму усеченного икосаэдрона, привлекает большое внимание появлением высокотемпературной сверхпроводимости при его допировании щелочными металлами, а также его высокой адсорбционной активностью³. Недавно был получен новый тип твердого тела из углеродных молекул в виде вытянутых образований с диаметром 1 нм, оканчивающихся "крышками" предположительно C_{60} фуллереновой формы¹. В настоящей работе приводятся результаты исследований поверхности пленок из такого материала методами оже-спектроскопии и спектроскопии электронных энергетических потерь (глубина проникновения электронов $< 5 \text{ \AA}$), которые подтверждают такое предположение.

Образцы с нормальной к поверхности подложки ориентацией "труб" готовились по известной методике¹. Подложкой служила (110) поверхность кремния. Толщина исследуемых пленок варьировалась от 5 до 50 нм. Измерения проводились в сверхвысоком вакууме ($5 \cdot 10^{-10}$ торр) на электронном спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E = 0,2\%$). Для избежания структурных изменений поверхности пленок под действием электронного облучения плотность возбуждающих электронов не превышала 10^{-7} A/cm^2 . Полученные оже-спектры обрабатывались на ЭВМ по методике, описанной ранее⁴.

Рис.1а показывает распределение плотности электронных состояний, полученное из оже-линии углерода на поверхности тонкой 50 \AA пленки. Эта пленка полностью закрывала подложку, на что указывает отсутствие характерных для кремния линий в оже-спектре. Имеется хорошая воспроизводимость такого распределения $n(E)$ по пяти пленкам различной (до 500 нм) толщины, приготовленных по единой технологии. Экспериментальная кривая сопоставлялась с теоретической, полученной для приближения к экспериментальным данным путем размазывания (по Гауссу с шириной 1 eV ⁴) теоретического спектра C_{60} фуллерена⁵. Первые три пика на теоретической кривой связаны с π -орбиталями C_{60} "сферы". Видно, что экспериментальный спектр качественно хорошо повторяет теоретический для C_{60} и существенно отличается от полученного по аналогичной экспериментальной методике спектра хорошо упорядоченного графита (рис.1б - штриховая линия). Наличие пиков в начале спектра (репер 1) можно объяснить наличием оборванных и деформированных π -орбиталей на "бескрышечных" трубах. Такие недостроенные трубы видны на

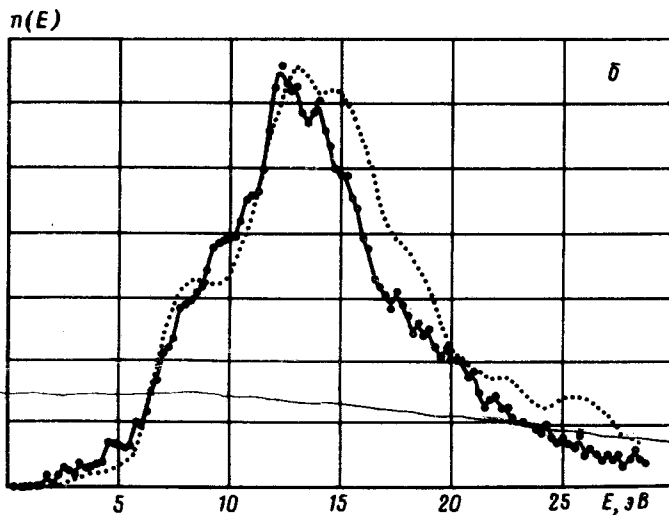
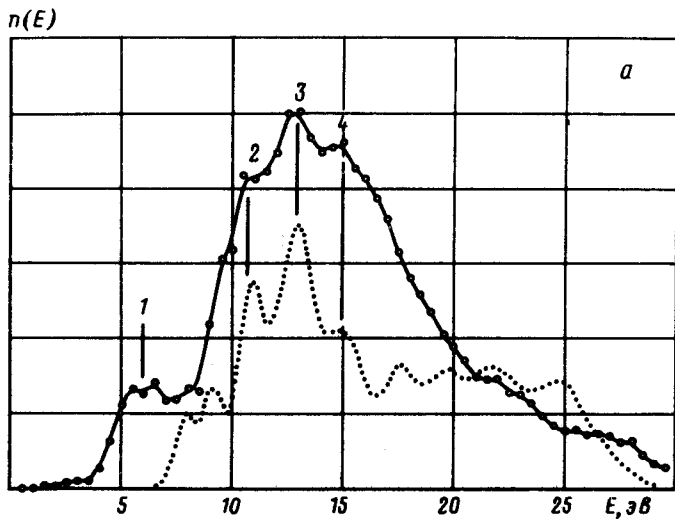


Рис.1. *a* – Спектр плотности электронных состояний $n(E)$ для поверхности нановолоконной углеродной пленки – сплошная линия, теоретический спектр для C_{60} – штриховая линия; *б* – аналогичные спектры для пленки после ионного облучения – сплошная линия, для хорошо упорядоченного графита – штриховая линия. Энергия E отсчитывается от уровня вакуума

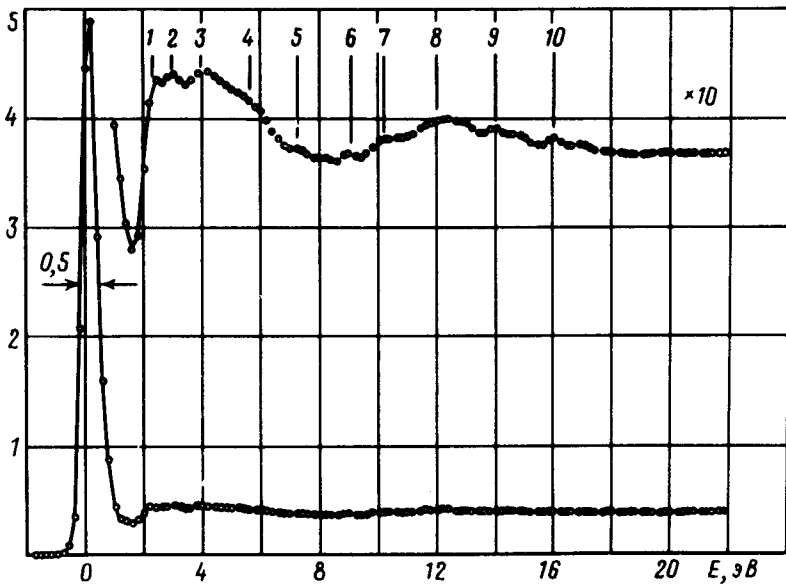


Рис.2. Спектр характеристических потерь энергии электронов на поверхности нановолоконной углеродной пленки, нанесенной на Si-подложку. Первичная энергия электронов 200 эВ

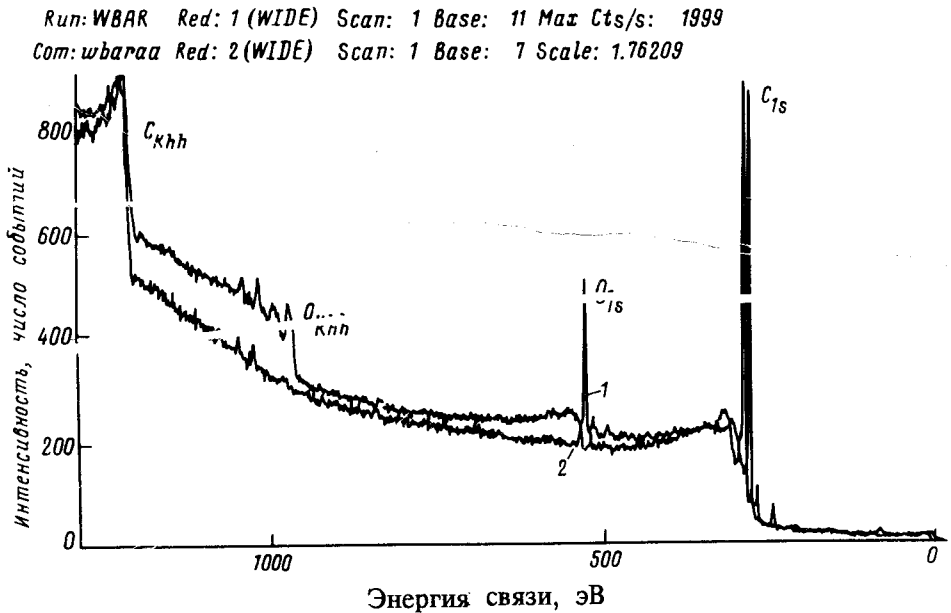


Рис.3. 1 – Фотоэлектронные спектры исходной углеродной пленки; 2 – пленки после ионного облучения (для наглядности спектры сдвинуты относительно друг друга)

ТСМ изображении пленки на рис.1¹. Далее следует подъем без характерного максимума при ~ 8 эВ, связанного с π -орбиталями графита (ср. рис.1б). На подъеме и при вершине проявляются характерные для C_{60} три пика – реперы 2,3,4 на рис.1а. Облучение ионами криптона с энергией 3кэВ и дозой 10^{17} ион/см² приводит к существенному изменению спектра $n(E)$ пленки (сплошная линия на рис.1б) – отсутствуют все особенности, характерные для валентной зоны C_{60} , нет также пиков при 5–7 эВ, соответствующих оборванным орбиталям. В целом такой спектр плотности состояний подобен спектру графита – штриховая линия. Это означает, что при облучении происходит разрушение C_{60} подобной поверхности тубелита и формирование графитообразной структуры.

Номер пика EELS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Поверхность нановолоконной углеродной структуры E-эВ	2,3	3,0	4,0	5,5	7,3	9,1	10, 2	12,0	14,0	16,0
C_{60} фуллерит ⁶	2,1	2,8	3,7	6,1	7,5	9,5	10,7		15,0	18,0

Спектр электронных потерь записывался при низкой энергии электронного возбуждения $E = 200$ эВ, что меньше порога возбуждения объемных плазмонов. Это при заданной геометрии эксперимента снижало сечения возбуждения π (~ 8 эВ) и σ (~ 20 эВ) плазмонов, что позволило выявить потери при одноэлектронном возбуждении. Спектр высокого разрешения (ширина на половине максимума пика упругого отражения = 0,5 эВ) обнаруживает десять хорошо разрешенных особенностей – рис.2 и таблица. Начало подъема кривой $\sim 1,8$ эВ можно связать с шириной межзонного перехода между высшим занятым электронным состоянием и низшим незанятым, что совпадает с экспериментальной и теоретической оценками ширины щели 1,4–1,8 эВ^{5,6} для C_{60} . Полученные для поверхности нанотрубной углеродной структуры пики можно сопоставить с характерными пиками C_{60} твердого тела⁶ (таблица). Как видно, до 9 эВ пики исследуемой структуры смещены в более высокоэнергетический диапазон, а выше 9 эВ – в низкоэнергетический. Эти смещения, по-видимому, можно связать с более напряженными чем в C_{60} фуллерене связями между атомами на поверхности C_{60+18n} ($n \gg 1$) тубелена^{7,1}: графитовой трубы из n поясов 9-ти углеродных гексагонов, заканчивающейся "крышками" из половинок C_{60} фуллерена.

Таким образом, наши данные указывают на C_{60} подобное расположение атомов на поверхности структуры из вытянутых макромолекул с диаметром 1 нм, близким к диаметру C_{60} ², то есть подтверждают нашу интерпретацию этой новой углеродной структуры¹. Вывод также поддерживается данными фотоэлектронной спектроскопии (рис.3), из которого следует, что после пребывания на воздухе на поверхности пленки тубелита присутствует значительное количество кислорода, к адсорбции которого предрасположен C_{60} ³, то есть поверхность нановолоконной углеродной структуры обладает сравнимой с C_{60} фуллеритом химической активностью. После графитизации структуры в результате ионного облучения (см. выше) кислород на поверхности отсутствует.

Естественно, что полное сопоставление полученных данных с моделью может быть проведено после теоретического расчета электронного спектра C_{60+18n}

твёрдого тела и прямого наблюдения расположения атомов на отдельном тубелене.

Авторы благодарны за обсуждение результатов статьи А.Л.Бучаченко, В.И.Гольданскому и И.В.Станкевичу.

-
1. З.Я.Косаковская, Л.А.Чернозатонский, Е.А.Федоров. Письма в ЖЭТФ, **56**, 32 (1992).
 2. W.Kratschmer, L.D.Lamb, K.Fostropoulos and D.R.Huffman , *Nature* **347**, 354 (1990).
 3. H.W.Kroto, A.W.Allaf, and S.P.Baum, *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).
 4. V.V.Khvostov, M.B.Guseva, and V.G.Babaev, *Surf. Sci.* **169**, 253 (1986).
 5. J.H.Weaver, J.L.Martins, T.Komeda et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
 6. R.Quzuo, M.Keraushi, M.Tanaka et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **30**, 10A, L1817 (1991).
 7. L.A.Chernozatonskii, *Phys. Lett. A* **166**, 55 (1992).