

Трансформация структуры фуллерита под действием электронных пучков

© В.М. Микушкин, В.В. Шнитов

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

(Поступила в Редакцию 9 августа 1996 г.)

Измерены оже-спектры тонких пленок фуллерита (C_{60}) в условиях, исключающих их электростатическую зарядку и деструкцию. Определено положение оже-линии этих пленок ($E_f = 268.3 \pm 0.2$ eV), которое значительно отличается от положения линии аморфизированного ионами графита ($E_{AG} = 272.3 \pm 0.2$ eV) и пирографита ($E_{PG} = 271.8 \pm 0.5$ eV). Обнаружен эффект преобразования фуллерита в графитоподобную форму под действием малоинтенсивных пучков электронов, обычно используемых в методах электронной оже-спектроскопии, характеристических потерь энергий электронов "на отражение" и обращенной фотоэмиссии. Установлено, что значительные изменения структуры фуллерита под действием таких пучков происходят в течение нескольких минут.

Несмотря на большой интерес к недавно обнаруженным новым формам углерода — фуллеритам [1], имеется лишь ограниченное число работ [2–5], в которых эти объекты исследовались методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) с целью характеристики химического состояния атомов углерода. Результаты этих исследований можно назвать противоречивыми. Так, в [2] отмечается близость оже-спектров фуллерита (C_{60}), графита и аморфного углерода. В [3], напротив, было обнаружено, что положение оже-линии спектра фуллерита ($E_F = 269$ eV — минимум дифференциального спектра) на 3 eV ниже, чем линии графита ($E_G = 272$ eV). Спектры из работ [4,5] практически совпадают по положению со спектрами из работ [2,3] соответственно и различаются между собой.

Задача точного определения энергии оже-электрона фуллерита может усложняться низкой проводимостью этого вещества и связанной с ней электростатической зарядкой образца вследствие неравенства токов зондирующих и эмитированных электронов. Если коэффициент вторичной эмиссии больше единицы ($\sigma > 1$), возникает положительная зарядка диэлектрической поверхности, приводящая к уменьшению энергии оже-электрона. Таким эффектом авторы работ [6,7] объясняют значительно более низкую энергию оже-электронов алмаза $E_d = 266$ eV по сравнению с графитом. Однако полученное для алмаза в [3] то же самое значение энергии с зарядкой никак не связывается, что свидетельствует об отсутствии устоявшихся представлений о роли этого фактора в оже-спектроскопии углеродных материалов. В фуллеритных пленках эффект статической зарядки наблюдался при исследовании методом обращенной фотоэмиссии [8]. Повышенное внимание при абсолютных измерениях энергии оже-электронов следует уделять и возможному деструктивному воздействию на исследуемые объекты зондирующих электронных пучков, которое также наблюдалось в работе [8]

при токах, больших $2.5 \mu A$. Таким образом, задача определения энергии оже-электронов фуллерита, по нашему мнению, продолжает оставаться актуальной. Корректное определение этой энергии позволило бы использовать оже-спектроскопию как эффективное диагностическое средство этих новых углеродных форм.

Предлагаемая работа выполнена на электронном спектрометре, в состав которого входит оригинальный многоканальный по углу энергоанализатор типа "коническое зеркало" [9,10]. Спектрометр позволяет одновременно измерять энергетические распределения электронов, испускаемых образцов в диапазоне полярных углов от 0 до 80° с шагом в 10° при постоянном относительном либо абсолютном энергетическом разрешении. С целью уменьшения погрешностей и выявления общих закономерностей полученные под разными углами спектры суммировались. Измерения проводились в счетном режиме с постоянным относительным разрешением $\Delta E/E = 0.7\%$. При этом абсолютное разрешение ΔE оказывается значительно меньше естественной ширины линий. Положение оже-линий определялось по минимумам дифференциальных спектров dN/dE , получаемых путем численного дифференцирования экспериментальных истинных спектров $N(E)$. Постоянная энергоанализатора определялась по пикам упругорассеянных электронов. Выполненная таким образом калибровка энергетической шкалы спектрометра периодически проверялась в течение эксперимента по известному значению оже-линии кремния Si KVV (92 eV [11]).

Пленки фуллерита выращивались *in situ* путем испарения молекул C_{60} из расположенного в аналитической камере сублимационного источника на атомно-чистую поверхность кремния, которая находилась при комнатной температуре. Поверхность очищалась ионами аргона до полного исчезновения оже-линий углерода и кислорода. В качестве исходного материала на первом этапе эксперимен-

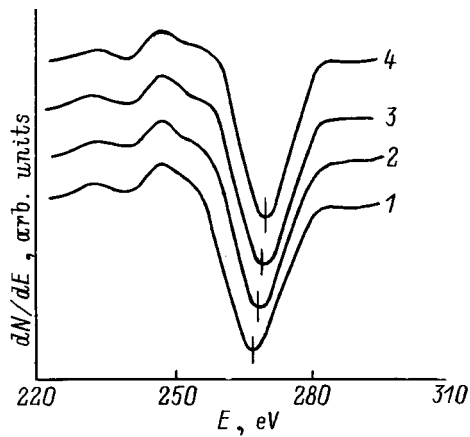


Рис. 1. Дифференциальные dN/dE оже-спектры $SKVV$ фуллеритной пленки (1–3), подвергнутой облучению электронами в течение 10 (1), –70 (2) и 210 min (3), а также аморфизированного графита (4). Параметры электронного пучка следующие: энергия электронов $E_0 = 1200$ eV, ток $I_0 = 0.3$ μA , диаметр $D \sim 0.7$ mm.

та использовалась сажа с содержанием фуллеренов $\sim 20\%$ [12]. Сублимационный источник предварительно подвергался многочасовому прогреву при температуре $200\text{--}250^\circ C$ с целью обезгаживания и удаления из сажи молекул органических растворителей. Рабочая температура источника $\sim 320^\circ C$ позволяла получать необходимые потоки молекул C_{60} , но была недостаточной для эффективного испарения графитоподобных фрагментов сажи. Давление остаточного газа после напыления пленки было порядка $\sim 10^{-9}$ Torr и уменьшалось в ходе измерений. Скорость роста пленки в единицах длины свободного пробега оже-электронов кремния λ (KVV Si/ C_{60}) определялась по скорости уменьшения относительной интенсивности оже-линии $SiKVV$ в процессе напыления. Абсолютные толщины пленок оценивались с помощью экспериментально определенных в [13] длин свободного пробега в фуллерите оже- и фотоэлектронов меди, кинетические энергии которых ($E_{CuMVV} = 63$ eV и $E_{Cu3p} = 265$ eV при $h\nu \sim 343$ eV) очень близки к энергиям оже-электронов кремния и углерода соответственно ($E_{SiKVV} = 92$ eV и $E_{SKVV} = 272$ eV). Для электронов обеих энергий длины свободного пробега, по данным работы [13], равны $\lambda = 8.7$ Å. Такое же значение имеет определенное в [13] расстояние между слоями молекул C_{60} для грани (111) кристаллического фуллерита.

Для того чтобы полностью исключить статическую зарядку, в первую очередь исследовались пленки толщиной всего в два с половиной-три монослоя молекул C_{60} (~ 25 Å). Оже-электроны $SKVV$ регистрировались из одного монослоя. Таким образом, влияние пограничного с подложкой слоя было минимальным. С целью полного исключения влияния интерфейса эксперимент был повторен на более толстой пленке толщиной ~ 100 Å. Помимо фуллеритных пленок

в качестве контрольного был исследован образец пирографита, поверхность которого была сначала очищена и отожжена высокотемпературным прогревом непосредственно в аналитической камере, а затем аморфизована ионами Ag^+ с энергией 750 eV до состояния, при котором положение оже-линии $SKVV$ стабилизировалось. В процессе аморфизации наблюдался сдвиг от 271.8 ± 0.5 eV для пирографита до 272.3 ± 0.5 eV для аморфизированного графита, который можно рассматривать как одну из форм аморфного углерода.

Основной результат работы иллюстрирует рис. 1, на котором в дифференциальной форме приведены оже-спектры $SKVV$ тонкой фуллеритной пленки, подвергнутой различным дозам облучения электронным пучком малой интенсивности (доли μA на площади ~ 0.5 mm²) (кривые 1–3). Было обнаружено, что при увеличении длительности облучения оже-линии испытывают сдвиг от ~ 269 (кривая 1) до 271.9 eV (кривая 3), т.е. до значения, близкого к оже-линии пирографита 271.8 (кривая 4) и аморфизированного графита $E_{AG} = 272.3$ eV. Зависимости положения оже-линий от времени электронного облучения тонких фуллеритных пленок приведены на рис. 2,а (кривые 2, 3). Из этого рисунка видно, что временные зависимости имеют вид $\Delta E \sim (1 - \exp(-t/\tau))$, при котором особенно большие изменения происходят на начальной стадии. Сопоставление кривых 2 и 3, полученных соответственно при токах ~ 0.3 и ~ 0.1 μA , свидетельствует о том, что одинаковый эффект достигается при накоплении одинаковых доз $Q = I_0 t$. В то же время контрольный эксперимент с аморфизированным графитом не обнаружил электронно-стимулированных изменений оже-спектров в исследованном диапазоне доз $Q/S = 2.5 \cdot 10^{-6} - 10^{-2}$ C/cm² (кривая 1 на рис. 2). Соответствующие экспериментальные точки кривой 1, рассмотренные как результат измерений одной величины, позволяют уменьшить статистическую погрешность ее определения: $E_{AG} = 272.3 \pm 0.2$ eV. На рис. 2 приведено также положение оже-линии пирографита. Экстраполяция зависимостей положения оже-линии фуллеритных пленок в область больших доз облучения позволяет сделать вывод о том, что энергия оже-электрона, разрушенного электронным воздействием фуллерита, оказывается в узком интервале между энергиями оже-электронов пирографита и аморфизированного графита. Таким образом, результаты приведенного эксперимента свидетельствуют о графитизации фуллерита под действием электронных пучков.

На рис. 2,б приведена временная зависимость положения линии $SKVV$ для более толстой фуллеритной пленки (~ 100 Å). Эта зависимость очень близка к кривой, полученной для тонкой пленки при том же токе пучка облучающих электронов. Несколько большее значение в точке, соответствующей минимальной

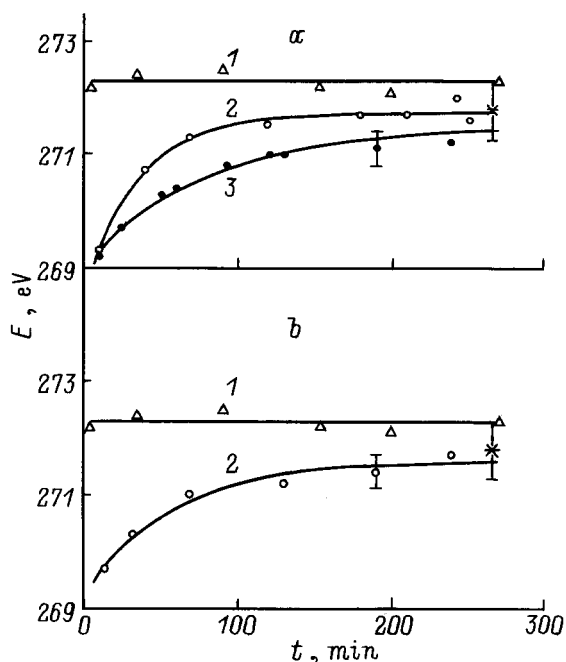


Рис. 2. Зависимость энергии оже-электрона от времени облучения пучком электронов с энергией $E_0 = 1200$ eV. *a)* 1 — аморфизированный графит, 2, 3 — фуллеритная пленка толщиной $d \sim 25$ Å при токе $I_0 = 0.31$ (2) и $0.1 \mu A$ (3); *b)* 1 — аморфизированный графит, 2 — фуллеритная пленка толщиной $d \sim 100$ Å (ток $I_0 = 0.3 \mu A$). Звездочкой отмечено положение оже-линии пирографита.

дозе, может быть связано с отрицательной зарядкой более толстой пленки (в нашем эксперименте $\sigma < 1$), но в целом находится в пределах погрешности измерений. Общая близость кривых указывает на незначительность зарядки фуллеритных пленок толщиной до 100 Å пучками электронов средних энергий с токами до $0.3 \mu A$. Об этом же свидетельствует отсутствие влияния величины тока первичных электронов на энергию оже-электронов свежеприготовленной тонкой фуллеритной пленки (кривые 2, 3 на рис. 2, *a*) (момент времени $t = 10$ min). Из близости значений энергий оже-электронов пленок разной толщины можно также сделать вывод о том, что в экспериментах с очень тонкими пленками, как и ожидалось, был исключен вклад интерфейсного слоя.

Для точного определения положения оже-линии фуллерита был выполнен дополнительный эксперимент, результаты которого приведены на рис. 3. Фуллеритная пленка толщиной примерно 100 Å была приготовлена с использованием порошка, содержащего более 99% молекул C_{60} . Препарат был синтезирован в Институте ядерной физики им. Макса Планка (Гейдельберг). С учетом очень быстрого изменения структуры фуллерита в начальной фазе электронного облучения ток первичных электронов был уменьшен до ~ 20 nA. Таким образом, максимальная доза, достигнутая в группе эксперименталь-

ных точек 1 на рис. 3, оказалась в несколько раз меньше минимальной дозы облучения в предыдущем эксперименте. Экстраполяция кривой 1 на рис. 3 дает для недеструктурированного фуллерита следующее значение оже-линии: $E_F = 268.3 \pm 0.2$ eV.

Для оценки возможного влияния молекул остаточного газа на приведенные результаты по относительным интенсивностям оже-линий кремния и углерода была исследована динамика осаждения углеродосодержащих молекул на поверхность кремния. Было установлено, что электронный пучок значительно ускоряет процесс адсорбции, по-видимому стимулируя химические реакции и увеличивая таким образом коэффициент прилипания молекул. Тем не менее за 2 h при максимальном в эксперименте токе $0.3 \mu M$ на поверхности кремния осело не более четверти атомного монослоя. Аналогичный слой на поверхности фуллеритных пленок не мог существенно повлиять на приведенные выше результаты.

Таким образом, можно отметить, что оже-спектроскопия оказалась очень чувствительной к электронной структуре фуллерита. Изменения этой структуры наблюдаются по сдвигу оже-линии под действием электронных пучков, на два-три порядка менее интенсивных, чем в эксперименте по обращенной фотоэмиссии [8]. Однако использование оже-спектроскопии для диагностики толстых фуллеритных пленок требует осторожности: присущее фуллериту значение энергии оже-электрона (268.3 eV) можно получить на деформируемой пленке вследствие компенсации обнаруженного сдвига сдвигом противоположного знака, связанным со статической зарядкой. Несовпадение определенной в настоящей работе энергии оже-электрона фуллерита с данными работ [2,4] (272 eV) и [3,5] (269 eV) может быть связано с игрой указанных факторов. Не исключено и возможное различие в чистоте и пространственном (атомном) строении исследуемых объектов.

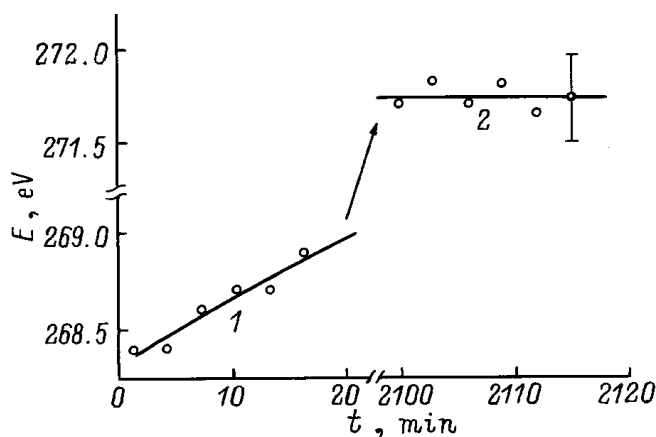


Рис. 3. Зависимость энергии оже-электрона фуллеритной пленки толщиной 100 Å от времени облучения пучком электронов с энергией $E_0 = 1200$ eV и током $I_0 = 20$ nA.

Обнаруженный при облучении фуллерита сдвиг оже-линии обусловлен процессами изменения его электронной структуры и атомного строения. При этом механизмы термического воздействия должны быть полностью исключены, так как на квадратном миллиметре поверхности выделяются всего десятки микроватт. Очевидно, что механизмы трансформации структуры должны включать электронное возбуждение. Действительно, возбуждение валентных электронов увеличивает перекрытие волновых функций, относящихся к атомам соседних молекул, может привести к заселению связывающих возбужденных состояний системы C–C и к образованию после релаксации химической связи между атомами соседних молекул взамен слабой ван-дер-ваальсовой связи. Трансформация фуллерита в графитоподобную форму означает преимущественное сохранение sp^2 -гибридизации валентных электронов, что предполагает не просто образование новых химических межмолекулярных связей, но и одновременный разрыв внутримолекулярных, то есть переключение связей. По мере увеличения дозы облучающих электронов число межмолекулярных связей должно увеличиваться, приводя к образованию полимерных цепочек, сетей и в конечном итоге к "раскалыванию" молекул и распрямлению осколков оболочек в ограниченные по размерам и разориентированные друг относительно друга графитовые двумерные атомные слои. Близость оже-линии деструктурированного электронным облучением фуллерита к линии аморфизированного графита предполагает также и образование некоторого количества связей, характеризующихся sp^3 -гибридизацией.

Таким образом, в настоящей работе для тонких пленок фуллерита в условиях, исключающих их электростатическую зарядку и деструкцию, определено положение оже-линии: $E_F = 268.3 \pm 0.2$ eV. Обнаружен эффект преобразования фуллерита в графитоподобную форму под действием малоинтенсивных пучков электронов. Эффект проявляется в увеличении энергии оже-электронов вплоть до значения, характерного для аморфизированного графита $E_G = 272.3 \pm 0.2$ eV. Показано, что электронные пучки, обычно используемые в методах ЭОС, ХПЭЭ "на отражение" и обращенной фотоэмиссии, в течение нескольких минут существенно изменяют структуру фуллерита.

Авторы благодарны профессору В. Кречмеру (W. Krätschmer) (Planck Institute für Kernphysik, D-6900 Heidelberg 1, Germany) и Е.И. Терукову за предоставление особо чистого препарата C_{60} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 95093).

Список литературы

- [1] H.W. Kroto, I.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W.M. Tong, D.A.A. Ohlberg, H.K. You, R.S. Williams, S.J. Anz, M.M. Alvares, R.L. Whetten, Y. Rubin, F.N. Diederich. *J. Phys. Chem.* **95**, 4709 (1991).
- [3] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Ю.С. Грушко. Письма в ЖЭТФ **57**, 11, 712 (1993); E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov, Yu.S. Grusko. *Mol. Mat.* **4**, 217 (1994).
- [4] D.E. Ramaker, N.H. Turner, J. Milliken. *J. Phys. Chem.* **96**, 7627 (1992).
- [5] A.M. Shikin, S.A. Gorovikov, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. *Mol. Mat.* **4**, 113 (1994); A.M. Shikin, S.A. Gorovikov, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk. *Surf. Sci.* **307–309**, 205 (1994).
- [6] T.W. Haas, J.T. Grant, G.J. Dooley III. *J. Appl. Phys.* **43**, 1853 (1972).
- [7] P.G. Lurie, J.M. Wilson. *Surf. Sci.* **65**, 476 (1977).
- [8] R.W. Lof, M.A. van Veenendaal, B. Koopmans, H.T. Jonkman, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 26, 3924 (1992).
- [9] В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. Патент РФ № 1814427.
- [10] V.V. Shnitov, V.M. Mikoushkin, A.V. Zacharevich. *14th Europ. Conf. on Surface Science (ECOSS-14)*, Leipzig (1994). Abstracts. P. 76.
- [11] *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Physical Electronics Industries, Inc. (1976). 249 p.
- [12] Д. Афанасьев, И. Блинов, А. Багданов, Г. Дюжев, В. Каратаев, А. Кругликов. *ЖТФ* **64**, 10, 76 (1994).
- [13] J.E. Rowe, P. Rudolf, L.H. Tjeng, R.A. Malic, G. Meigs, C.T. Chen. *Int. J. Mod. Phys.* **B6**, 23/24, 325 (1992).