

02:05:06

Исследования электронной структуры тонких пленок фуллерена, нанесенных различными методами

© А.Л. Шахмин, А.М. Ходорковский, С.В. Мурашов,
Т.О. Артамонова, А.В. Голод

РНЦ "Прикладная химия", С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 14 сентября 2000 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) исследуются спектры валентных зон и характеристических потерь энергии фотоэлектронов после 1s пика углерода в тонких пленках фуллерена, нанесенных различными методами. Наличие тонкой структуры в плотности состояний вблизи дна валентной зоны пленок фуллеренов, нанесенных с помощью импульсного сверхзвукового молекулярного пучка (СМП) гелия [1], может свидетельствовать о наличии в них дальнего порядка. Отмечается, что спектры π -плазмонных потерь в пленках, полученных методами термического и СМП осаждения, существенно отличаются, что может быть связано с более плотной упаковкой молекул C_{60} в СМП пленке.

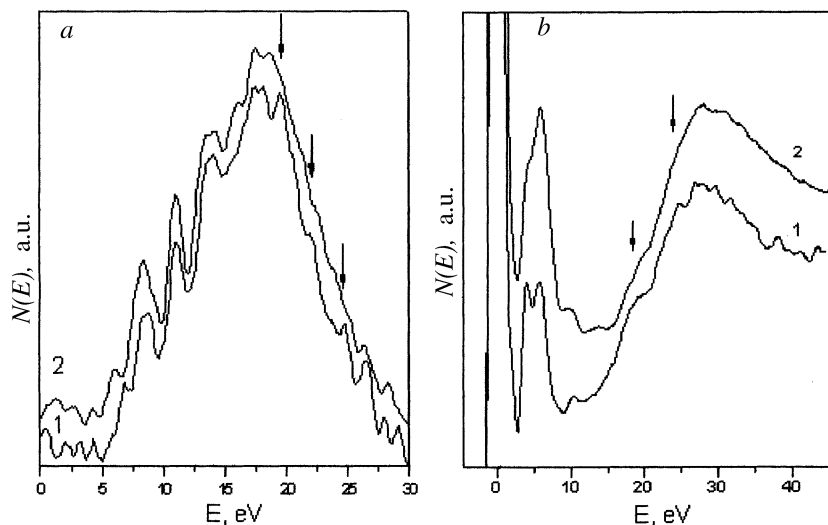
В работе [1] был предложен новый метод нанесения пленок фуллерена с помощью сверхзвукового молекулярного пучка (СМП) инертных газов, обогащенного молекулами C_{60} . В случае использования гелия в качестве несущего газа кинетическая энергия молекул фуллерена достигала значений порядка одного электронвольта, что более чем на порядок превышает кинетическую энергию молекул C_{60} в газовой фазе, образующихся в процессе испарения фуллерита. Также в [1] отмечалось

существенное различие в лазерной стойкости и температуре десорбции пленок, нанесенных путем традиционного осаждения (ТО) паров фуллерена в вакууме и формируемых при взаимодействии обогащенного СМП с поверхностью подложки. Причина такого различия обусловлена, по-видимому, формированием ускоренными молекулами фуллерена более сильных связей с поверхностью и между собой, которые в свою очередь ведут к изменению как свойств и структуры пленки, так и индивидуальных характеристик молекул C_{60} .

С целью исследования зависимости характеристик тонких пленок фуллерена от кинетической энергии осаждаемых молекул в настоящей работе проведено сравнительное исследование электронной структуры СМП и ТО пленок методом РФС, который позволяет оценивать изменение энергии связи между молекулами в тонкой пленке [2] и степени ее кристалличности [3] по спектрам плазменных потерь и валентной зоны.

СМП и ТО пленки C_{60} наносились на подложки из никеля по методикам, описанным в [1]. После напыления пленки находились на воздухе (до установки в электронный спектрометр) не более 3 min. Во всех случаях толщины пленок были около 200 nm, что позволяло не учитывать влияние подложки, поскольку анализируемая толщина не превышала 10 nm. Количество кислорода на поверхности пленок не превышало 4 at.%.

Исследования фотоэлектронных спектров валентной зоны и спектров потерь энергии фотоэлектронов проводились на РФС спектрометре ESCA-5400 с использованием $Al K_{\alpha}$ излучения, монохроматизированного для повышения энергетического разрешения. Фотоэлектронные спектры валентных электронов для СМП и ТО пленок приведены на рисунке, а. Основные особенности структуры плотности состояний валентной зоны, определяемые атомными свойствами и ближним порядком в расположении атомов, хорошо соответствуют известным литературным данным [2,4]. В то же время наблюдается небольшое уменьшение ширины валентной зоны (порядка 1 eV) в СМП пленках по отношению к ТО пленкам. Аналогичное уменьшение энергетической ширины проявляется также на KVV Оже-пике углерода, в формировании которого принимают участие электроны из валентной зоны. Сужение валентной зоны может характеризовать СМП пленку как более упорядоченную по сравнению с ТО пленкой фуллерена, поскольку любая неупорядоченность приводит к естественному появлению дополнительных уровней и соответственно к уширению зон [5].



Фотоэлектронные спектры валентных зон (*a*) и характеристических потерь энергии (ХПЭ) после $1s$ пика углерода (*b*) для СМП (1) и ТО (2) пленок C_{60} . Стрелками отмечены особенности, связанные с тонкой структурой дна валентной зоны. Спектры ХПЭ нормированы на амплитуду C_{1s} пика.

Помимо влияния на ширину валентной зоны структурная упорядоченность должна сказываться и на структуре дна валентной зоны. Как показано в [3], для ряда веществ (графит, кремний, германий и т.д.) структура плотности состояний дна зоны связана с дальним порядком. Связь тонкой структуры в спектре плотности состояний валентной зоны углерода формируемыми s -электронами со степенью кристалличности вещества рассматривалась также в [6] на примере алмаза, кристаллического графита и стеклоуглерода. Теоретически влияние разупорядоченности фуллереновых образований на тонкую структуру валентной зоны рассчитывалось в [7]. В этой работе приведены расчетные данные, позволяющие утверждать, что по мере роста упорядоченности тонкая структура дна валентной зоны становится более выраженной.

Сравнение структуры валентной зоны ТО и СМП пленок (см. рисунок, *a*) показывает, что в случае последней вблизи дна валентной зоны, формируемой s -электронами, появляется тонкая структура, что

подтверждает предположение о присутствии структур, имеющих дальний порядок в СМП пленках. Дополнительным подтверждением наличия упорядоченности в этих пленках является наличие особенностей в спектре характеристических потерь энергии фотоэлектронов после 1s пика углерода, связанных с возбуждением электронов с дна валентной зоны в зону проводимости (см. рисунок, *b*).

Принимая во внимание приведенные выше рассуждения о влиянии упорядочения на структуру дна валентной зоны и полученные экспериментальные данные, можно утверждать, что СМП пленки обладают более высокой степенью упорядоченности, нежели ТО пленки.

Как отмечалось выше, увеличение кинетической энергии адсорбируемых молекул должно привести к образованию более сильных связей между молекулами C_{60} в тонкой пленке, что должно отразиться в РФС спектрах прежде всего в характеристиках π -электронов, орбитали которых наиболее чувствительны к изменению характера связи. Однако в связи с малым сечением фотоионизации π -состояний углерода при рентгеновском (1486.3 eV) возбуждении различия на спектрах валентных зон разных пленок в области верха валентной зоны малы. В то же время особенности, связанные с ближним порядком, проявляются в характеристиках π -плазмонов, т.е. коллективных колебаний π -электронов фуллерена. На рисунке, *b* видно, что амплитуда потери (~ 6.0 eV), связанной с возбуждением π -плазмона фуллерена в случае ТО пленки хорошо соответствует данным [2,8], в то время как в случае СМП пленки величина этой потери меньше по отношению как к основной линии углерода, так и к потерям, связанным с межзонными переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом амплитуды π - σ плазмона (~ 25 eV) практически совпадают для пленок различного типа. Аналогичные изменения амплитуды π -плазмона отмечались в [2] при исследовании процесса фотополимеризации пленок C_{60} при облучении их ультрафиолетовым излучением. Авторы связывают уменьшение интенсивности плазмонной потери с образованием фотополимеров [9], уменьшающих число свободных π -электронов в молекуле C_{60} .

Полученные результаты позволяют предположить, что изменение плазмонной потери в СМП пленках связано с изменением состояния (в том числе симметрии) π -электронов в молекуле C_{60} . Возможными причинами, ответственными за такое изменение, могут быть как частичная полимеризация пленки при ее формировании, так и ее фотополимеризация во время снятия РФС спектров под действием рентгеновского

излучения. Однако проведенные нами измерения свеженанесенных СМП пленок с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света не подтвердили наличия в них полимерной фазы C_{60} [10]. Также не было отмечено изменения формы π -плазмонной потери от дозы рентгеновского излучения, что свидетельствует об отсутствии фотополимеризации во время рентгеновского облучения и находится в согласии с результатами работы [2,11].

В связи с этим наиболее вероятной причиной, приводящей к уменьшению относительной амплитуды π -плазмонного пика в СМП пленках по сравнению с ТО пленками, является, по-видимому, большая энергия связи между молекулами фуллерена, приводящая к увеличению плотности СМП пленок. Вследствие этого возмущение, вносимое в развитие коллективных колебаний π -электронов, связанное с взаимодействием электронных оболочек близлежащих молекул C_{60} , приводит к снижению вероятности возбуждения π -плазмонов, что и проявляется на спектрах характеристических потерь энергии.

Таким образом, проведенные сравнительные исследования термических и пучковых пленок фуллерена методом РФС позволяют сделать вывод о том, что СМП пленки фуллерена в отличие от ТО пленок содержат структуры, обладающие дальним порядком, повышенная плотность расположения молекул в которых приводит к уменьшению вероятности возбуждения π -плазмонов.

Работа финансировалась Фондом интеллектуального сотрудничества по программе "Фуллерены и атомные кластеры", поддерживаемой Министерством науки России, проект № 98085.

Список литературы

- [1] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Мурашов С.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 10. С. 20–23.
- [2] Jun Ogoe, Aiko Nakaо, Kazuo Takeuchi // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 15. P. 10051–10056.
- [3] Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 335 с.
- [4] Weaver J.H., Jose Luis Martins, Komeda T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 13. P. 1741–1744.
- [5] Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985. 244 с.

- [6] *McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L. et al.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 12. P. 5268–5278.
- [7] *Martin P. Gelfand, Jian Ping Lu* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 7. P. 1050–1053.
- [8] *Ryuichi Kuzuo, Masami Terauchi, Michiyoshi Tanaka et al.* // Jpn. J. of Appl. Phys. 1991. V. 30. N 10A. P. L1817–L1818.
- [9] *Rao A.M., Ping Zhou, Kai-An Wang et al.* // Science. 1993. V. 259. P. 955–957.
- [10] *Khodorkovski M.A., Shakhmin A.L., Murashov et al.* // 21st International symposium on Rarefied Gas Dynamics. Marseille (France), 26–31 July 1998. Book of Abstracts VIII. Special Session Molecular beams. MB P-57, 58.
- [11] *Jun Onoe, Kazuo Takeuchi* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. N 16. P. 2987–2989.