

Фотоэмиссионный резонанс и его распад в процессе разрушения молекулярной структуры фуллерита C_{60} синхротронным излучением

© В.М. Микушкин, В.В. Шнитов, Ю.С. Гордеев, С.Л. Молодцов*, Д.В. Вялых*

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

* Institut für Oberflächen- und Mikrostrukturphysik, Technische Universität Dresden,
D-01062 Dresden, Germany

E-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2004 г.)

В условиях резонанса фотоионизационного ($\text{НОМО}-\epsilon 1$) и Оже (KVV^*) переходов наблюдалось увеличение интенсивности молекулярных линий фотоэлектронных спектров фуллеренового C_{60} конденсата в десятки раз. Обнаружено существенное гашение наблюдаемого резонанса в результате незначительного разрушения молекулярной структуры фуллеренов синхротронным излучением. Гашение резонанса проявляется в уменьшении интенсивности молекулярных линий фотоэмиссионных спектров. Обнаруженный эффект может быть использован для определения степени радиационно-стимулированной модификации фуллеренов.

Работа была поддержана BESSY-II, INTAS (гранты N 2136 и 03-51-4706), программой Российской академии наук „Низкоразмерные квантовые структуры“, программой Министерства науки „Физика твердотельных наноструктур“ и Нидерландской организацией научных исследований (NWO, грант N 047.003.012).

1. Введение

Исследование фрагментации и модификации фуллеренов остается актуальной задачей проблемы изучения фундаментальных свойств этих новых физических объектов, занимающих промежуточное положение между молекулами и твердым телом. В последние годы достигнут значительный прогресс в понимании механизмов фрагментации фуллеренов ионами и электронами [1–6]. Менее изученной остается область взаимодействия фуллеренов с излучением. Даже вопрос о возможности изменения структуры фуллеренов излучением остается до некоторой степени открытым. Так, фрагментация фуллеренов C_{60} безусловно происходит в результате многофотонного возбуждения в сильном лазерном поле [7,8]. Однако обнаружить фрагментацию изолированных фуллеренов при однофотонном поглощении синхротронного излучения (СИ) не удалось даже в диапазоне наибольших сечений возбуждения валентных электронов: от порога процесса до энергии квантов $h\nu = 35$ eV [9]. Ситуация меняется при объединении фуллеренов в конденсат (фуллерит), в котором молекулы связаны силами Ван-дер-Ваальса. Модификация фуллерита наблюдалась под действием мягкого ультрафиолетового излучения ртутно-разрядных источников [10]. Изменение атомной структуры происходит вследствие формирования химических связей между соседними молекулами и образования димеров и полимерных цепочек. Недавно была обнаружена модификация фуллерита C_{60} , связанная с разрушением молекул фуллеренов синхротронным излучением [11]. Этот процесс проявлялся в изменении положения и интенсивности линий фотоэлектронных и Оже-спектров, в изменении формы спектров валентных электронов в направлении спектров аморфного углерода. Обнаруженный процесс характеризуется невысокой эффективностью: заметные изменения спектров наблю-

дались после длительного облучения образцов интенсивными потоками немонохроматизованного СИ.

Цель настоящей работы — обнаружение физического процесса, чувствительного к модификации фуллерита. Решение этой задачи позволило бы получить инструмент для изучения механизмов модификации и фрагментации фуллерита, выяснения перспектив его использования в качестве фоторезиста в сухой литографии [12]. Очевидно, что высокую чувствительность может обеспечить резонансный процесс. Поэтому методом исследования была выбрана резонансная фотоэлектронная спектроскопия с использованием СИ, а объектом исследования — фотоэмиссионный резонанс, связанный с интерференцией амплитуд прямой фотоэмиссии и автоионизации. Было установлено, что сечение фотоэмиссии валентных электронов фуллерита C_{60} увеличивается в условиях резонанса в десятки раз. Даже незначительное разрушение молекулярной структуры и соответствующего молекулярного состояния, как ожидалось, должно было сильно уменьшить интенсивность резонансного пика. Именно такая картина и наблюдалась в настоящей работе в процессе облучения фуллерита синхротронным излучением.

2. Методика эксперимента

Эксперимент выполнен на российско-германском канале вывода синхротронного излучения накопительного кольца BESSY-II (Берлин). Энергетический разброс пучка СИ на входе в аналитическую камеру во всех режимах работы не превышал 30 meV. Пленки фуллерита C_{60} выращивались в ходе эксперимента в подготовительной камере спектрометра напылением фуллеренов на подложку проводящего кремния при комнатной температуре. Толщина фуллеритных пленок составляла около десяти нанометров.

Измерялись фотоэлектронные спектры заполненных состояний валентной зоны (НОМО) и спектры фотопоглощения (NEXAFS), дающие информацию о локальной плотности незанятых состояний (LUMO). Модификация фуллерита интенсивным потоком немонахроматизованного СИ („нулевого порядка“) контролировалась по спектрам фотоэлектронов (НОМО), возбуждаемых фотонами с энергией $h\nu = 120$ eV. В экспериментах по фотопоглощению развертка монохроматизованного излучения СИ осуществлялась в широком диапазоне энергий фотонов $h\nu = 280–320$ eV, охватывающем возбуждение остоного $C1s$ -электрона в незанятые π^* - и σ^* -состояния валентной зоны и непрерывного спектра. В эксперименте по резонансной фотоэмиссии подробно исследовались фотоэлектронные спектры валентных электронов в области энергий фотонов $h\nu = 284$ eV, соответствующей резонансу фотоэмиссии НОМО-1- ϵ_1 валентных электронов и фотовозбуждения остоного электрона в незанятое наинизшее состояние $C1s-\pi^*2p_z$ (LUMO). Фотоэлектронные спектры измерялись с помощью полусферического анализатора CLAM4 в режиме постоянного относительного разрешения. Этот режим обеспечивал высокую чувствительность спектрометра при достаточном разрешении, которое во всех случаях было меньше 150 meV, т.е. меньше естественной ширины исследуемых линий.

3. Модификация фуллерита C_{60} под действием СИ

Исследование фотоэлектронных спектров валентной зоны фуллерита до и после его облучения интенсивным потоком немонахроматизованного СИ (излучени-

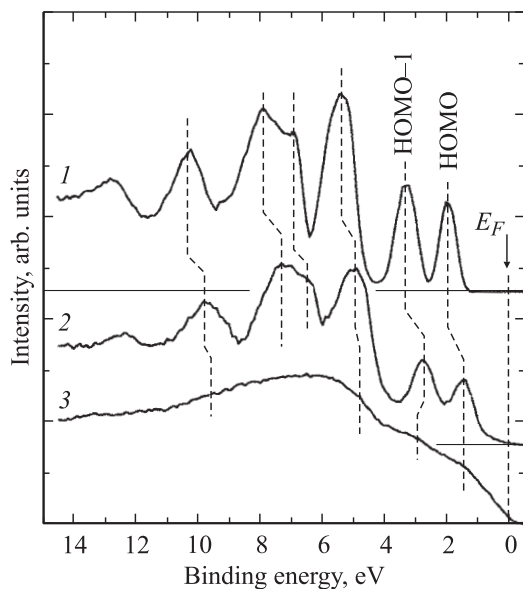


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры валентной зоны свежеприготовленного фуллерита C_{60} (1, $Q = 0$), фуллерита, облученного немонахроматизованным синхротронным излучением (2, $Q > 0$), и аморфного углерода (3). Энергия фотонов, при которой получены спектры, $h\nu = 120$ eV.

ем „нулевого порядка“) позволило обнаружить эффект радиационно-стимулированной деструкции фуллеренов C_{60} [11]. Эффект проявляется в трансформации фотоэлектронных спектров. На рис. 1 приведены спектры чистого свежеприготовленного фуллерита (спектр 1, доза $Q = 0$), фуллерита, подвергнутого облучению СИ (2, $Q > 0$), и спектр аморфного углерода, полученного в том же эксперименте бомбардировкой фуллерита ионами аргона (3). В спектрах свежеприготовленного фуллерита доминируют молекулярные пики, расположенные на малоинтенсивном квазинепрерывном фоне. Спектр аморфного углерода, по существу, представляет собой сплошной квазинепрерывный фон. В процессе облучения фуллерита СИ интенсивность молекулярных пиков уменьшается, а интенсивность фона возрастает, т.е. фотоэлектронный спектр фуллерита трансформируется в направлении спектра аморфного углерода. Амorfизация сопровождается также сдвигом молекулярных пиков в направлении уровня Ферми (E_F), положение которого определялось по краю спектра валентной зоны аморфного углерода. Возрастание интенсивности спектра модифицируемого фуллерита вблизи этого уровня указывает на возрастание плотности состояний вблизи E_F и исчезновение запрещенной зоны.

Очевидно, что амorfизация фуллерита обусловлена разрушением молекул фуллеренов. Аналогичные изменения электронной структуры наблюдались ранее в процессе амorfизации фуллерита электронным ударом [4–6]. Поэтому и в исследуемом случае естественно предположить аналогичный механизм модификации. Этот механизм включает возбуждение валентных электронов и образование межмолекулярных химических связей, приводящее на начальной стадии к полимеризации фуллерита, а при увеличении числа этих связей — к развалу молекул. Возможен также полный или частичный выброс C_2 фрагментов вследствие разогрева ядерной системы фуллерена в результате электрон-фононного взаимодействия. Появление вследствие деструкции молекул делокализованных электронных состояний вблизи уровня Ферми приводит к увеличению проводимости и энергии релаксации. Последняя характеризует реакцию электронной системы на образование вакансии и уменьшает энергию связи электронов, вследствие чего и наблюдается сдвиг молекулярных пиков. Очевидное отличие наблюдаемого процесса модификации фуллерита синхротронным излучением от описанного электронно-стимулированного процесса заключается в том, что возбуждение электронной системы осуществляется не только фотонами, но и фотоэлектронами.

4. Структура плотности незанятых состояний и ее изменение под действием СИ

Чтобы выявить резонансный процесс, чувствительный к модификации фуллерита, необходимо располагать информацией о структуре незанятых состояний, переход

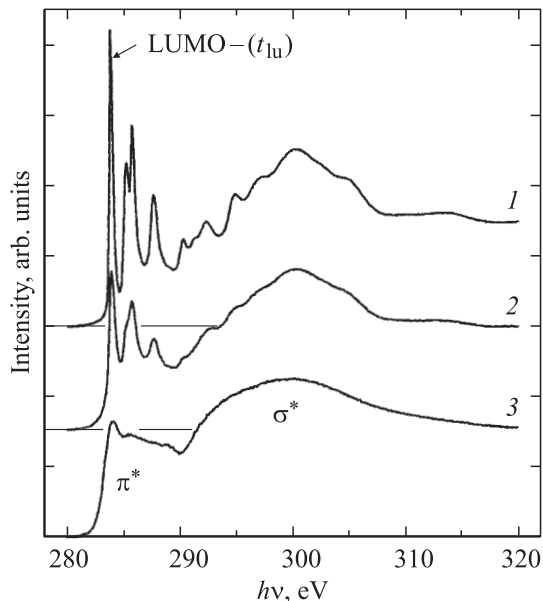


Рис. 2. Спектры NEXAFS (фотопоглощения) свежеприготовленного фуллерита C_{60} (1, $Q=0$), фуллерита, облученного немонхроматизованным синхротронным излучением (2, $Q > 0$), и аморфного углерода (3).

в которые основного $C1s$ -электрона обеспечивает автоионизационный канал резонансной фотоэмиссии валентных электронов. Такая информация была получена из спектров фотопоглощения вблизи края или NEXAFS-спектров, представляющих собой зависимость сечения фотопоглощения от энергии поглощаемого фотона вблизи порога этого процесса [13–16]. На рис. 2 приведен NEXAFS-спектр пленки фуллерита (1, $Q = 0$) вблизи порога перехода „ $C1s$ -незанятые состояния“ ($h\nu = 280$ – 320 eV). Спектр представляет собой ряд пиков, расположенных на квазинепрерывной подставке. Эти пики соответствуют максимумам плотности незанятых состояний молекул C_{60} как до, так и выше границы сплошного спектра. Наибольшей интенсивностью характеризуется пик LUMO (t_{1u} или π^*2p_z , или V^*), соответствующий наименьшему незаполненному молекулярному состоянию. Энергия его возбуждения $h\nu = 284.1$ eV оказалась несколько меньше значения $h\nu = 284.5$ eV, полученного в работах [14–16] для толстых и тонких пленок фуллерита на алюминии и золоте. Несовпадение энергий на 0.4 eV может быть связано как с некоторыми различиями свойств полученных пленок, так и с погрешностями определения энергии фотонов. Для резонансной фотоэмиссии, как будет показано далее, столь незначительное различие энергий оказывается принципиальным.

Помимо спектра исходной пленки на рис. 2 приведен NEXAFS-спектр фуллерита, облученного интенсивным потоком СИ „нулевого порядка“ (2, $Q > 0$), а также спектр аморфного углерода (3). В процессе облучения был установлен важный экспериментальный факт: интенсивность пиков, соответствующих незанятым состояниям валентной зоны, резко уменьшается по мере накопления структурных изменений. В наибольшей степени

это относится к наименее энергичному пику LUMO. Таким образом, разрушение молекулярной структуры фуллерита должно сопровождаться уменьшением амплитуды перехода „ $C1s$ -LUMO“, являющейся частью автоионизационной амплитуды резонансной фотоэмиссии валентных электронов, и, следовательно, должно вести к уменьшению сечения фотоэмиссии.

5. Фотоэмиссионный резонанс и его гашение в фуллеритах под действием СИ

Как известно (например, [16]), условием фотоэмиссионного резонанса является совпадение энергий прямого фотоэмиссионного перехода валентного электрона в непрерывный спектр (HOMO- ϵ_1 , или $V-\epsilon_1$) и перехода в промежуточное автоионизационное состояние ($C1s-V^*$), Оже-распад которого (KVV^*) приводит к образованию того же конечного состояния, что и прямой переход. Интерференция амплитуд этих переходов увеличивает сечение фотоионизации валентных электронов, если амплитуда перехода в свободное состояние и, следовательно, автоионизационная амплитуда достаточно велики. Эффект проявляется в увеличении интенсивности фотоэлектронных спектров. Спектры валентной зоны фуллерита ранее были получены в условиях фоторезонанса ($h\nu \sim 284.5$ eV) в ходе исследования процессов переноса заряда и свойств толстых и тонких пленок C_{60} на подложках из алюминия, золота и ксенонового конденсата [14–16]. Однако в этих работах не было установлено, насколько возрастает интенсивность спектра фуллерита в резонансе.

Рис. 3 демонстрирует трансформацию обзорных фотоэлектронных спектров фуллерита при прохождении через резонанс, т. е. при увеличении энергии кванта рентгеновского излучения от значения ниже порога возбуждения основного $C1s$ -электрона (кривая 1, $h\nu = 280$ eV) до первого резонанса (кривая 2, $h\nu \sim 284$ eV) и выше (кривая 3, $h\nu = 300$ eV). Первое резонансное значение энергии кванта соответствует возбуждению $C1s$ -электрона в первое незанятое молекулярное состояние LUMO (или t_{1u} , или π^*2p_z , или V^*). Спектр 3 соответствует переходу $C1s$ -электрона в значительно более высокие незанятые состояния, формируемые σ^* -электронами и расположенные выше уровня вакуума (рис. 2). Видно, что при энергии кванта ниже порога возбуждения первого резонанса (кривая 1, $h\nu = 280$ eV) в спектре отсутствует широкий пик Оже-электронов $SKVV$, а молекулярные линии валентных электронов (HOMO) характеризуются очень низкой интенсивностью, о чем свидетельствует пик наивысшего занятого состояния. (Интенсивные линии рассматриваемой области относятся к спектру потерь EEL). Открытие автоионизационного канала приводит к появлению пика Оже-электронов и к увеличению интенсивности молекулярных линий, которые в случае резонанса одновременно являются спутливой частью Оже-спектра (кривая 2). Увеличение энергии фотона

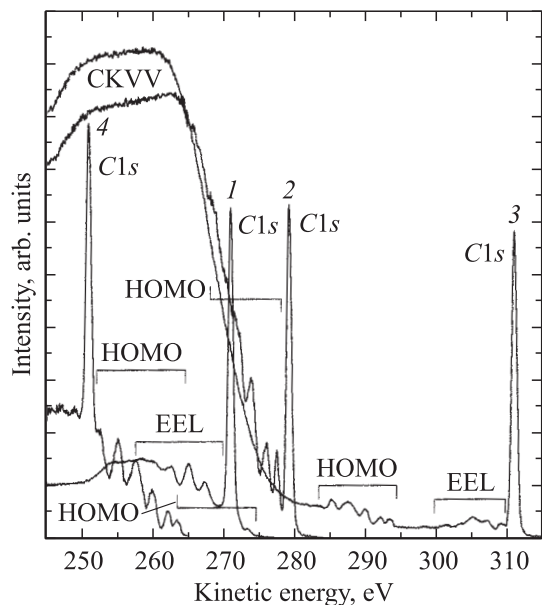


Рис. 3. Фотоэлектронные и Оже-спектры свежеприготовленного фуллерита C_{60} , измеренные при разных энергиях фотонов: 1 — $h\nu = 280.0$, 2 — 284.1 , 3 — 300.0 и 4 — 270.0 eV.

над порогом (кривая 3) приводит к смещению молекулярной структуры от Оже-пика в сторону больших энергий электронов и ослаблению эффекта примерно на порядок. Эффект уменьшается не столько из-за в 1.5 раза меньшей плотности σ^* -состояний, сколько из-за того, что в этих состояниях континуума электрон находится от атома дальше и проводит около него меньше времени. Таким образом, возбуждаемый электрон в большей мере играет роль „наблюдателя“, а не участника Оже-процесса. К сожалению, в потоке СИ, выходящего из монохроматора, всегда присутствуют фотоны удвоенной энергии от спектра второго дифракционного порядка. Поэтому в фотоэлектронном спектре появляется сателлитный высокоэнергетический пик основного электрона ($C1s$). В области фотоэмиссионного резонанса, т.е. вблизи порога образования внутренней вакансии, этот сателлитный пик накладывается на спектр валентных электронов (НОМО), затрудняя его анализ (рис. 3). Отмеченный недостаток метода можно устранить лишь частично специальной настройкой монохроматора канала СИ. Значительный вклад от второго порядка наблюдался также и в работах [14–16]. Интерпретацию спектров затрудняет также структура (EEL), связанная с возбуждением электронных переходов НОМО–LUMO фотоэлектронном $C1s$.

Обзорные спектры, приведенные на рис. 3, демонстрируют еще один любопытный эффект. При радикальном выходе из резонанса в область значительно более низких энергий фотонов, расположенную на 14 eV ниже порога первого возможного неупругого перехода основного $C1s$ -электрона в наименее незанятое состояние (LUMO), интенсивность фотоэлектронного спектра вновь резко возрастает (кривая 4, $h\nu = 270$ eV) по

сравнению с той, которую обеспечивает прямая фотоионизация. Величина эффекта указывает на его резонансный характер и наличие дополнительной амплитуды. Однако энергия фотона в этом случае достаточна для доставки основного $C1s$ -электрона лишь в заполненные состояния валентной зоны НОМО. Такой переход невозможен. Противоречие можно разрешить, если принять во внимание канал виртуального образования вакансии в заполненных состояниях вследствие виртуального возбуждения валентного электрона (НОМО–LUMO). Далее процесс развивается по обычной схеме резонансной фотоэмиссии. Косвенным подтверждением эффективности такого канала является высокая вероятность возбуждения перехода НОМО–LUMO (EEL на рис. 3), свидетельствующая о высокой корреляции этих молекулярных состояний. Другой возможностью для резонанса может быть отражение фотоионизируемого $C1s$ -электрона валентной оболочкой с полной передачей энергии валентному электрону, который, покидая атом, попадает в то же состояние, что и в прямой фотоионизации.

Таким образом, обзорные спектры (рис. 3) указывают на две области резонансного усиления фотоэлектронных спектров. Выберем для дальнейшего исследования традиционную область, связанную с возбуждением основного электрона в первое незанятое состояние, и рассмотрим подробный спектр валентных электронов (НОМО) в узком интервале энергий связи, примыкающем к уровню Ферми (рис. 4). На рис. 4 приведен спектр, измеренный под действием квантов, энергия которых ($h\nu = 284.1$ eV) довольно точно совпадает с энергией перехода основного электрона в первое незанятое состояние ($C1s$ –LUMO). Здесь же приведены

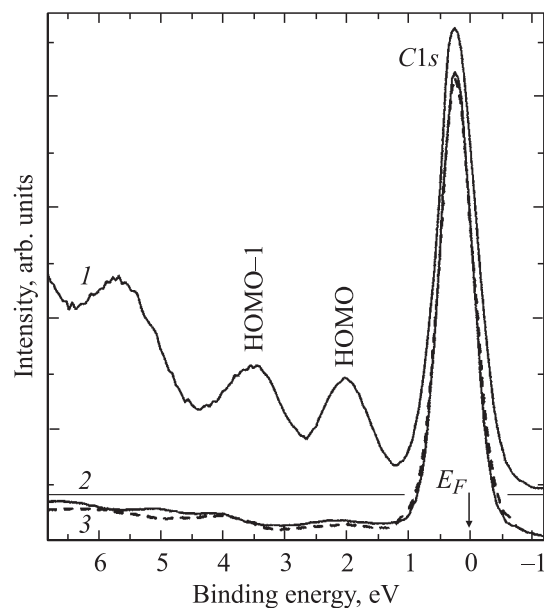


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры валентной зоны свежеприготовленного фуллерита C_{60} (1, $Q = 0$), измеренные при резонансной энергии фотонов (1 — $h\nu = 284.1$ eV), а также при энергии ниже (2 — $h\nu = 283.6$ eV) и выше (3 — $h\nu = 284.9$ eV) резонанса.

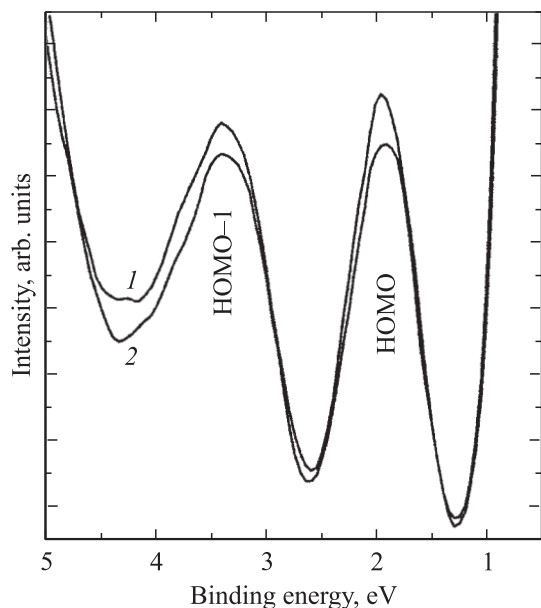


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры фрагмента валентной зоны (НОМО и НОМО-1) фуллерита C_{60} , полученные до (1, $Q = 0$) и после (2, $Q > 0$) облучения фотонами с энергией $h\nu = 284.1$ eV.

два спектра, полученные при энергиях квантов слева и справа от резонанса, а именно при энергиях квантов на 0.5 eV меньших и на 0.8 eV больших энергии перехода „ $C1s - LUMO$ “. Рисунок демонстрирует в резонансе усиление молекулярных линий фотоэлектронного спектра более чем в 20 раз. В спектрах рис. 4 доминирует остова $C1s$ фотоэлектронная линия от второго порядка, поэтому для дальнейших исследований был выбран еще более узкий участок спектра, включающий молекулярные пики НОМО и НОМО-1.

Главный результат настоящего исследования иллюстрируется рис. 5. Рисунок демонстрирует трансформацию участка спектра валентных фотоэлектронов фуллерита, измеренных в режиме резонансной фотоэмиссии, в процессе облучения пленки монохроматическим СИ с энергией $h\nu = 284.1$ eV. Кривая 1 соответствует необлученной пленке ($Q \sim 0$), а кривая 2 — облученной ($Q > 0$). Видно, что в результате облучения интенсивность молекулярных пиков существенно уменьшается (на 13%). Очевидно, гашение резонанса происходит вследствие разрушения молекулярной структуры фуллерита и соответствующего разрушения первого незанятого состояния (LUMO). Масштаб наблюдаемого эффекта может быть оценен из следующего сравнения: сопоставимое уменьшение интенсивности молекулярных линий, измеренных вдали от резонанса ($h\nu = 120$ eV), достигается лишь при дозах облучения, которые на два порядка превосходят дозу, накопленную в резонансном эксперименте. Таким образом, наблюдаемый эффект может быть использован для характеристики самых тонких процессов модификации и фрагментации фуллеренов и фуллеритов.

6. Заключение

Установлено, что под действием синхротронного излучения происходит модификация фуллерита C_{60} , связанная с деструкцией отдельных молекул фуллеренов. Этот процесс проявляется в трансформации фотоэлектронных спектров в направлении спектра аморфного углерода, а также в эффекте гашения фотоэмиссионного резонанса, который увеличивает интенсивность молекулярных линий фотоэлектронных спектров фуллерита в десятки раз. Показано, что эффект гашения резонанса проявляется в уменьшении интенсивностей молекулярных линий фотоэмиссионных спектров даже при незначительных дозах облучения. Сделан вывод о возможности использования обнаруженного эффекта в качестве высокочувствительного инструмента определения степени модификации и фрагментации фуллеренов и фуллерита.

Авторы благодарны А.С. Виноградову за полезные советы при выполнении эксперимента по резонансной фотоэмиссии.

Список литературы

- [1] E.E.B. Campbell, F. Rohmund. Rep. Prog. Phys. **63**, 1061 (2000).
- [2] O. Hadjar, R. Hoekstra, R. Morgenstern, T. Schlathölder. Phys. Rev. A **63**, 033 201 (2001).
- [3] B. Dünser, M. Lezius, P. Scheier, H. Deutsch, T.D. Märk. Phys. Rev. Lett. **74**, 3364 (1995).
- [4] В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. ФТТ **39**, 1, 184 (1997).
- [5] Ю.С. Гордеев, В.М. Микушкин, В.В. Шнитов. ФТТ **42**, 2, 371 (2000).
- [6] В.В. Шнитов, В.М. Микушкин, В.В. Брызгалов, Ю.С. Гордеев. ФТТ **44**, 3, 428 (2002).
- [7] H. Hohmann, C. Callegari, S. Furrer, D. Grosenick, E.E.B. Campbell, I.V. Hertel. Phys. Rev. Lett. **73**, 1919 (1994).
- [8] S. Hunsch, T. Strzewski, A.P. Huillier, A. Persson, C.-G. Wahlström, B. van Linden, van den Heuvel, S. Svanberg. Phys. Rev. Lett. **77**, 10, 1966 (1996).
- [9] I.V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke, W. Kamke. Phys. Rev. Lett. **68**, 784 (1992).
- [10] Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R. Lidberg, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Phys. Rev. B **51**, 7, 4547 (1995).
- [11] Yu.S. Gordeev, V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov, S.L. Molodtsov. Abstr. XXIII Int. Conf. on the Phys. of Electronic and Atomic Collisions (XXIII ICPEAC). Stockholm (2003).
- [12] V.V. Shnitov, V.M. Mikoushkin, Yu.S. Gordeev. Microelectronic Engineering **69**, 429 (2003).
- [13] V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov, V.V. Bryzgalov, Yu.S. Gordeev, S.L. Molodtsov, D.V. Vyalich, S. Danzenbacher. BESSY Annual Report (2003).
- [14] A.J. Maxwell, P.A. Brühwiler, A. Nilsson, N. Mårtensson, P. Rudolf. Phys. Rev. B **49**, 15, 10 717 (1994).
- [15] A.J. Maxwell, P.A. Brühwiler, D. Arvanitis, J. Hasselström, N. Mårtensson. Phys. Rev. Lett. **79**, 1567 (1997).
- [16] P.A. Brühwiler, O. Karis, N. Mårtensson. Rev. Mod. Phys. **74**, 3, 703 (2002).