

5.2.2. Функция потерь твердых фуллеренов C₆₀ и C₇₀

Спектроскопия потерь энергии электронов достаточно активно использовалась для исследования электронной структуры фуллеренов [4-12]. Первоначально результаты, полученные при прохождении электронов с энергиями 50-200 кэВ через тонкие слои исследуемого материала [5-7], существенно отличались от результатов, полученных другими методами, например, при исследовании тонкой структуры спектра вблизи фотоэлектронного пика C1s [4, 8, 9] или при изучении спектра отраженных электронов с энергиями 75-200 эВ [10, 11]. Отличия, обусловленные вкладом в измеряемый спектр либо потерь в пределах атома углерода с вакансиями на уровне 1s (фотоэлектронные спектры), либо многократных потерь (спектры отраженных электронов), приводили к тому, что форма спектра искажалась, а положение максимума, соответствующего σ+π-плазмону, эффективно смещалось в сторону более высоких потерь. Учет многократных потерь в случае спектров отраженных электронов устраняет этот недостаток и позволяет с большим основанием отождествлять исправленный спектр с функцией потерь [13].

Опишем здесь функцию потерь твердых фуллеренов C₆₀ и C₇₀, опираясь в основном на результаты, изложенные в [14].

Для получения спектров потерь образцы облучали узким пучком электронов. Энергию этого пучка первичных электронов E_p изменяли в пределах 250-2000 эВ. Спектры измеряли на приборе PHI-551, оснащенном анализатором типа двойного цилиндрического зеркала с приставкой для угловых измерений и коаксиальной анализатору электронной пушкой. Анализатор использовали в режиме задерживающего потенциала при абсолютном разрешении 0.7 эВ. Образцы (поликристаллические порошки фуллеренов, впрессованные в подложку из алюминия или индия) устанавливали так, чтобы угол падения первичных электронов α был равен углу регистрации отраженных электронов β. При условии α=β использовали два различных положения образцов: либо α=70° ("нормальный" угол падения), либо α = 10° ("скользящий" относительно поверхности образца угол падения). Разрешение по углам составляло 8°. Давление остаточных газов в камере спектрометра при съемке не превышало 3×10⁻¹⁰ Торр.

Измеренные спектры корректировали на зависимость коэффициента пропускания анализатора от кинетической энергии. Спектры однократных потерь y(E) определяли из решения интегрального уравнения [13]

$$N^{in}(E) - ky(E)*N^{in}(E) = ky(E), \quad (1)$$

где значок * обозначает свертку по энергии; Nⁱⁿ(E) - неупругая часть измеряемого спектра ПЭЭ, нормированная на площадь под упругим пиком; k - фактор, учитывающий геометрию эксперимента по отражению электронов.

Полученная таким образом функция y(E) пропорциональна усредненной по углам рассеяния функции потерь [13]

$$y(E) \sim \ln(1 + \Theta_{max}^2/\Theta_E^2) \text{Im}(1/\varepsilon(E)), \quad (2)$$

где Θ_{max} - максимальный угол рассеяния на электронах валентной оболочки; Θ_E = E/(2E_p). Одним из преимуществ реализованного подхода является то, что он не требует специальных предположений о конкретной энергетической зависимости дифференциального сечения неупругого рассеяния для плазмонных и других каналов рассеяния электронов. Последовательность операций при выделении функции y(E) из экспериментального спектра показана на рис. 5.3.

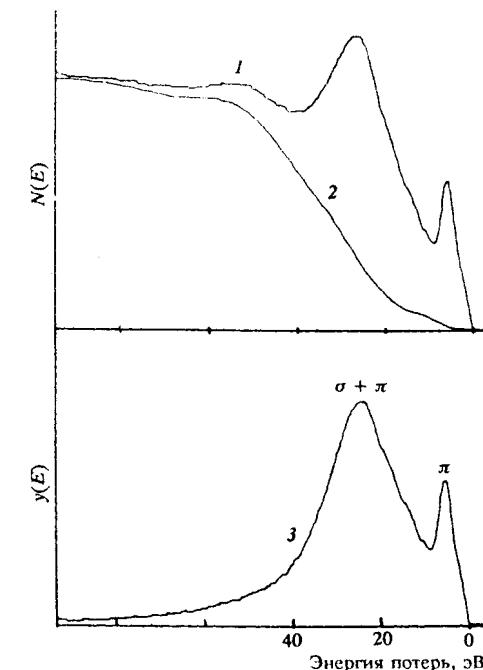


Рис. 5.3. Экспериментальный спектр потерь энергии электронов для C₆₀ до вычитания фона (1), фон неупругорассеянных электронов (2) и функция потерь (3). E_p = 2 кэВ.

Функции потерь $y(E)$ исследованных образцов сопоставлены на рис. 5.4. Видно, что все спектры имеют два основных максимума, которые по аналогии с графитом относятся к возбуждению плазменных колебаний всех валентных электронов ($\sigma+\pi$ -плазмон) и отдельно π -электронов (π -плазмон). Положения максимумов функции $y(E)$ для исследованных образцов приведены в табл. 5.1.

Следует отметить, что вычитание фона многократных потерь приводит к сдвигу положения максимума, соответствующего $\sigma+\pi$ -плазмону, на 1-2 эВ в сторону уменьшения потерь энергии электронов. Из табл. 5.1 следует, что для фуллеренов отсутствует систематический сдвиг положений максимумов функции потерь при переходе от «нормального» к «скользящему» углу наблюдения, тогда как для графита имеет место угловая зависимость. Энергетические положения $\sigma+\pi$ -плазмонного пика для C_{70} близки к таковым для C_{60} в измеренном диапазоне энергий первичных электронов.

Таблица 5.1. Положение пиков функции $y(E)$ при $\alpha = 70^\circ$ (в эВ). В скобках приведены данные для «скользящего» угла падения.

Образец	Обозначение пика	Энергия первичных электронов		
		250 эВ	1 кэВ	2 кэВ
C_{60}	$\sigma+\pi$	25.0 (24.6)	24.8 (25.0)	25.0 (24.4)
	π	5.8 (5.6)	5.8 (5.6)	5.8 (5.6)
C_{70}	$\sigma+\pi$	25.1 (25.0)	24.8 (24.6)	24.8 (24.0)
	π	5.6 (5.6)	5.8 (5.6)	5.6 (5.6)
Графит	$\sigma+\pi$	25.5 (18.6)	26.1	26.4
	π	6.4 (6.5)	6.4	6.4

В случае монокристалла графита положения максимумов спектра потерь зависят от угла между направлением движения электрона и осью *c* кристалла, тогда как для поликристаллических образцов графита эта зависимость усредняется и $\hbar\omega_{\sigma+\pi} = 26-27$ эВ [15]. В [16] приводится значение энергии $\sigma+\pi$ -плазмона для аморфного углерода, равное 24.5 эВ. Для менее плотных образцов а-С:Н энергия $\sigma+\pi$ -плазмона находится в пределах 20.8-24.0 эВ в зависимости от режима их получения [16, 17].

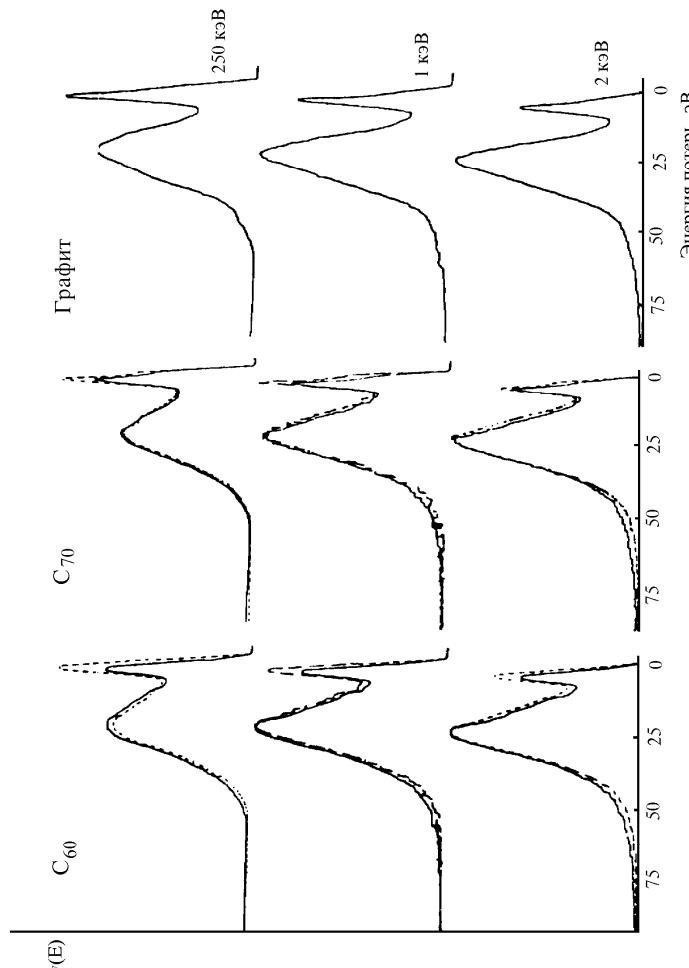


Рис. 5.4. Функция $y(E)$ для C_{60} (1-я колонка), C_{70} (2-я колонка), и графита (3-я колонка) при энергии первичного пучка 250 эВ (верхний ряд), 1 кэВ (средний ряд) и 2 кэВ (нижний ряд). Сплошная линия соответствует "нормальному", а прерывистая " - скользящему" углу падения.

Основное отличие в форме спектров однократных потерь фуллеренов и графита заключается в более высокой интенсивности в области между основными максимумами в случае фуллеренов. По энергетическому положению здесь могут находиться потери, обусловленные переходами из части валентной зоны, лежащей между "чистыми" π -состояниями (верхняя часть валентной зоны) и "чистыми" σ -состояниями (нижняя часть валентной зоны), в одну из незаполненных подзон выше уровня Ферми. Причина более высокой вероятности этих переходов в фуллеренах (по сравнению с графитоподобными материалами) пока остается неясной. В теоретическом расчете электромагнитного отклика для C_{60} также отмечается наличие широкой полосы переходов в "промежуточном" энергетическом диапазоне $\hbar\omega = 10-20$ эВ [18]. Для сравнительного анализа, однако, необходимы аналогичные расчеты для кластеров, моделирующих графит. Отметим также, что возможным следствием более высокой интенсивности между основными максимумами является большая полуширина $\sigma+\pi$ -плазмонного пика фуллеренов по сравнению с графитом.

Из рис. 5.4 можно также видеть, что при уменьшении энергии первичных электронов E_p происходит увеличение относительной интенсивности π -плазмона. Относительная интенсивность π -плазмонного пика измерялась как

$$I_\pi = \frac{\int_{E_{\min}}^{E_{\max}} y(E) dE}{\int_0^0 y(E) dE}, \quad (3)$$

где E_{\min} - энергия, соответствующая положению локального минимума функции $y(E)$ между основными пиками, а E_{\max} - максимальное измеренное значение энергии потерь (в данном случае $E_{\max} = 95$ эВ). На рис. 5.5 приведена зависимость относительной интенсивности I_π от энергии первичных электронов. Уменьшение I_π при повышении энергии первичного пучка можно объяснить изменением вероятности возбуждения π -плазмона. Следует отметить, что относительная интенсивность π -плазмонного пика при $E_p = 100$ кэВ составляет для фуллеренов всего 1-2 % (наша оценка по рисунку, приведенному в [7]).

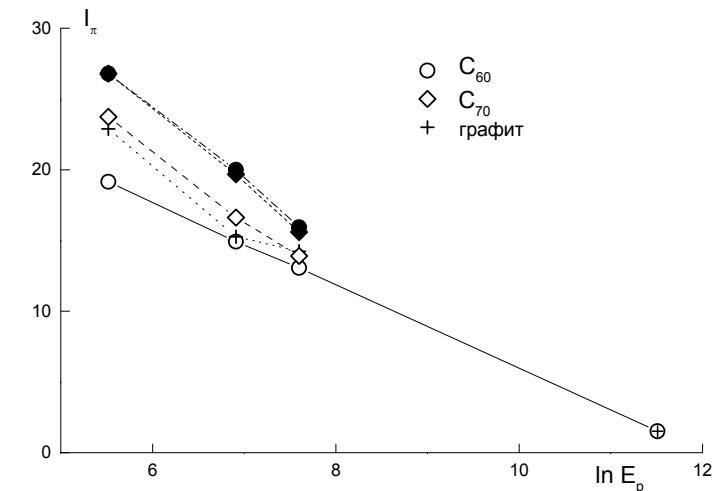


Рис. 5.5. Зависимость относительной интенсивности I_π от $\ln E_p$. Точка \oplus получена при обработке рисунка, приведенного в [7]. Заштрихованными значками обозначены данные для "скользящего" угла регистрации.

Из рис. 5.5 также видно, что при $\alpha = 70^\circ$ $I_\pi(C_{70}) > I_\pi(C_{60})$. Такой же эффект наблюдали авторы работы [7], хотя у них эта разность менее наглядна. При переходе от $\alpha = 70^\circ$ к $\alpha = 10^\circ$ относительная интенсивность π -плазмонного пика увеличивается для обоих фуллеренов, а разность между $I_\pi(C_{60})$ и $I_\pi(C_{70})$ практически исчезает.

Для графита величина I_π при угле регистрации 70° относительно поверхности образца находится между значениями I_π для C_{60} и C_{70} . При "скользящем" угле форма функции $y(E)$ для графита резко меняется (рис. 5.6). Максимум, отвечающий $\sigma+\pi$ -плазмону, сдвигается в сторону меньших энергий, а относительная интенсивность π -пика уменьшается. Это, видимо, обусловлено тем, что для графита при "скользящем" угле в спектре проявляются в основном дефекты поверхности (ступени, завернутые концы оборванных плоскостей и пр.), для которых характерна меньшая плотность валентных электронов и меньшая доля

π -электронов. Следует отметить, что зависимость формы спектров потерь графита от угла регистрации изучалась ранее в [19].

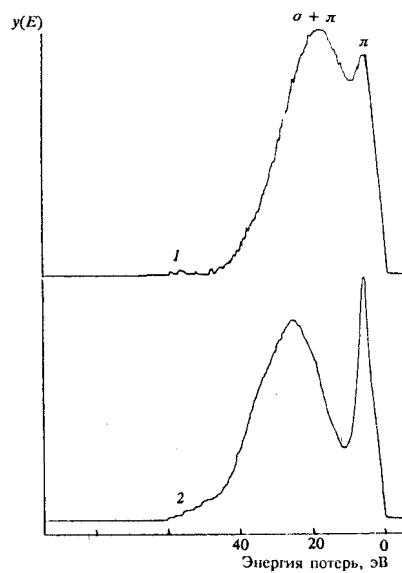


Рис. 5.6. Функция $y(E)$ для графита при углах регистрации 70° (1) и 10° (2). $E_p = 250$ эВ.

Таким образом, спектры однократных потерь фуллеренов C_{60} и C_{70} , как и графитоподобных материалов, представляют собой кривую с двумя основными максимумами, один из которых обусловлен возбуждением $(\sigma+\pi)$ -плазмона, а второй - π -плазмона. По энергии $(\sigma+\pi)$ -плазмона фуллерены занимают промежуточное положение между графитом и аморфным углеродом (стеклоуглеродом). Основное отличие спектров потерь фуллеренов и графитоподобных материалов заключается в более высокой интенсивности в области между основными максимумами для фуллеренов.