

C₆₀离子束撞击固体表面坍塌沉积物的拉曼光谱研究*

唐紫超 任 斌 黄荣彬 田中群 郑兰荪
(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

Collapsed Deposition of Accelerated C₆₀ Beam on Solid Surfaces —Confocal Raman Microscopic Studies

Tang Zichao, Ren Bin, Huang Rongbin, Tian Zhongqun, Zheng Lansun
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Raman spectroscopy was applied to characterize the species deposited from the mass-selected C₆₀ ion beam which was accelerated to 900 eV. The substrates for the deposition were (0001) surface of highly oriented pyrolytic graphite and (111) surface of gold crystal. The species do not exhibit the Raman scattering features of buckminsterfullerene, but displays the peaks at 1585 and 1332 cm⁻¹ instead. The former peak is the character Raman peak of hexagonal graphite, and the latter can be attributed to the amorphous carbon in sp³ hybridization. The result reveals that C₆₀ was collapsed to be a new phase when it collides on the solid surface. The study also finds that the collision energy collapsing the cage structure of C₆₀ is around 400 eV, and the collapsed species does not fragment if the energy does not exceed 1 kV.

为了研究 C₆₀ 的结构特性, 我们最近在实验中将加速后(900eV)的 C₆₀ 离子束沉积在固体表面, 对其沉积后的形态进行了共焦显微拉曼光谱的表征。在记录的光谱中已检测不出 C₆₀ 原有的特征谱峰, 说明 C₆₀ 离子在高速撞击固体表面后, 已经完全失去了原有的球状构型。

C₆₀ 的沉积实验在自制的串级飞行时间质谱仪^[1] 上进行, C₆₀ 样品的纯度达99.9%。实验中以脉冲激光束(波长532nm, 脉宽7ns, 功率密度10⁸W/cm²) 溅射样品, 所产生的 C₆₀ 离子加速至900eV, 经质量选择后, 沉积在作为基底的高序热解石墨(HOPG)的(0001)面或金单晶的(111)晶面上。样品基底接地, 以保证 C₆₀ 离子所带的电荷不会积累。沉积过程在

* 国家自然科学基金与国家教委资助项目

10^{-6} torr 的真空下进行。实验中通过调整激光溅射时间与离子束强度, 保证沉积物能有足够信噪比的拉曼光谱信号。由于样品在表面沉积的不均匀性和高度分散性, 激光拉曼光谱由 LabRam 型共焦显微拉曼光谱仪采集。实验时采用100倍物镜头, 激光波长632.8nm, 激光功率11mW, 汇聚至样品表面的光点的直径为1-2 μ m。

图1是以 HOPG 为衬底, 所测得的一系列拉曼光谱。其中谱(a)所对应的是 C₆₀的光谱, 样品中的 C₆₀配置成甲苯溶液后, 滴在 HOPG 的表面, 甲苯挥发后在 HOPG 表面形成 C₆₀的微晶, 测试时激光束会聚在微晶的表面; 谱(b)是作为参照的 HOPG 的 Raman 光谱; 其他谱图则对应于不同沉积时间所制备的样品。图1的各幅谱图均出现了对应于 HOPG 的 H_{2g}(1585cm⁻¹) 振动的强谱峰。在谱(b)中, 可以观察到位于1461cm⁻¹的谱峰, 它所对应的是 C₆₀的 A_g 振动。而在各沉积样品的谱图中, 观察不到有关 C₆₀的谱峰, 却出现了位于1332cm⁻¹的谱峰, 所对应的是 sp³ 杂化的无序态碳。随着沉积时间的增加, 1332cm⁻¹谱峰的强度也相应增强。由此可见, 当 C₆₀离子束撞击至 HOPG 表面后, 其结构形态已经完全改变, 不再具有原有的足球形封闭结构。

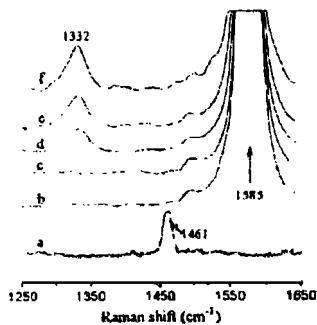


Fig. 1 Raman spectra of the samples with HOPG (0001) surface as substrate

- (a) Microcrystal of C₆₀ molecules
- (b) Blank HOPG crystal
- (c) 900eV 10min. deposition time
- (d) 900eV 90min. deposition time
- (e) 900eV 120min. deposition time
- (f) 900eV 480min. deposition time

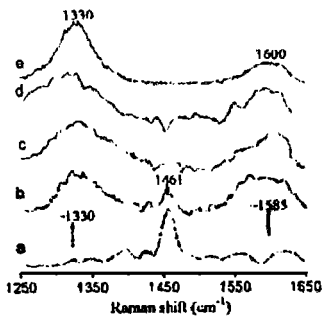


Fig. 2 Raman spectra of the samples with Au (111) surface as substrate

- (a) Microcrystal of C₆₀ molecules
- (b) 400eV 120min. deposition time
- (c) 650eV 120min. deposition time
- (d) 900eV 120min. deposition time
- (e) Glassy carbon

由于 HOPG 本身就是单质碳的一种结构形式, 为进一步了解沉积后的 C₆₀的结构特征, 我们又记录了以金(111)面为基底的拉曼光谱(见图2)。图2中的谱(a)同样是 C₆₀的参照光谱, C₆₀也配成了甲苯溶液, 滴在 Au(111)表面, 测试时溶剂已完全挥发。谱(d)则是 C₆₀撞击金面后沉积物的光谱, 其中可以分辨出 ~1585与 ~1330cm⁻¹两个谱峰, 前者反映的是 sp²杂化的碳的振动, 由于 HOPG 中的碳原子均为 sp²杂化, 所以它在图1中被 HOPG 的谱峰所覆盖。谱图(e)为玻碳标样的拉曼光谱, 它与金(111)面上沉积物的光谱明显相似。图2的结果说明, C₆₀撞击固体表面后所转化的结构形式比较复杂, 其中的碳原子具有

多种杂化形式。另一方面,在记录的拉曼光谱图中没有观察到因为形成碳与其他原子的新键所导致的谱峰,说明尽管 C_{60} 在撞击固体表面后构型发生变化,但是可能并未因此与氧或其他元素反应,仅是自身的坍塌而已。实验还对不同能量的 C_{60} 离子束撞击金表面进行了研究,图2(b, c)的结果表明,加速的 C_{60}^+ 坍塌在固体表面有一个能量域值,谱线 b 为离子撞击能量为400eV 拉曼结果,图中还能看到 1461cm^{-1} 的 C_{60} 的特征峰。由此说明在此能量下 C_{60} 离子部分坍塌,部分保持其原有构形。图2(c)为离子撞击能量为650eV 的拉曼结果,其结果和谱线 d 完全一致,说明在此能量下 C_{60} 同样坍塌在固体表面。

C_{60} 具有稳定的几何结构,在通常的条件下很难解离或变形。可是在我们的实验条件下, C_{60} 的离子束被加速至 10000m/s , 以这样的速度撞击固体表面,完全有可能引起 C_{60} 的结构变化。Moshary 等曾将 C_{60} 膜加压至 $17\text{--}25\text{GPa}$, 发现它因坍塌而发生不可逆相变,这时所表征的拉曼光谱主要有两个谱峰: 1332 与 1581cm^{-1} , 因此认为 C_{60} 在高压下转化为碳的一种新的结构形态^[2]。

参考文献

- 1 Huang R B, Liu Z Y, Liu H F. et al. Int. J. Mass. Spectrum. & Ion Proc., 1995, 55: 105
- 2 Moshary F, Chen N H, Silvera I F. Phys. Rev. Lett., 1992, 69: 466