

# Исследование плазмонов в ионно-облученных однослойных углеродных нанотрубках спектроскопическими методами

© М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер\*, А.Б. Смирнов\*\*

Челябинский государственный педагогический университет,  
454080 Челябинск, Россия

\* Preußisches Privatinstitut für Technologie zur Berlin,  
13187 Berlin, Germany

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

E-mail: brzhezinskaya@fromru.com

(Поступила в Редакцию 4 июля 2005 г.)

Работа посвящена экспериментальному изучению электронного строения однослойных углеродных нанотрубок методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами на отражение и оже-электронной спектроскопии. Изучена сателлитная shake up структура, существующая вблизи остовных  $C 1s$ -линий в рентгеновских фотоэлектронных спектрах со стороны больших энергий связи в интервале 284–330 eV, которая обусловлена возбуждением  $\pi$ - и  $\pi + \sigma$ -плазмонов. Исследовано влияние на форму спектров облучения ионами аргона с энергией 1 keV. Форма сателлитных  $C 1s$ -спектров оказалась чувствительной к облучению  $Ar^+$  в интервале энергий потерь 10–40 eV, соответствующем возбуждению  $\pi + \sigma$ -плазмонов.

С помощью оже-спектроскопии обнаружено присутствие аргона на поверхности облученных ионами образцов. Его концентрация увеличивалась при возрастании дозы ионного облучения до  $\sim 4$  at.%.

Анализ результатов и сопоставление с литературными данными позволил сформулировать качественный вывод о деформации валентных углов у атомов углерода, образующих стенки однослойных нанотрубок, в месте облучения  $Ar^+$ .

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант № PD02-1.2-170).

PACS: 71.45.Gm, 71.20.Tx

## 1. Введение

Углеродные нанотрубки разных диаметров и хиральности являются перспективным материалом для наноэлектроники, поскольку обладают комплексом необычных физико-химических свойств. Симметричное цилиндрическое строение позволяет с помощью технологических приемов формировать из фрагментов нанотрубок функциональные нелинейные элементы наноэлектроники и нанооптики [1]. В настоящее время исследуется возможность создания на их основе квантовых генераторов [2], фотонных кристаллов [3].

Статья посвящена экспериментальному изучению  $\pi + \sigma$ -плазмонов в однослойных углеродных нанотрубках и представляет дальнейшее развитие работы [4]. Используются методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) на отражение, а также оже-электронной спектроскопии. Изучена сателлитная shake up структура, существующая вблизи остовных  $C 1s$ -спектров со стороны больших энергий связи ( $E_B$ ) от 284 до 330 eV.

## 2. Методика эксперимента

Для исследований использованы порошкообразные образцы однослойных углеродных нанотрубок, механи-

чески нанесенных на подложку. Образцы нанотрубок получены из углеродной плазмы дугового разряда и имеют следующие усредненные геометрические характеристики: диаметр 1.2–1.6 nm, длина их варьируется от 1 до  $10 \mu m$  [5,6].

В процессе проведения эксперимента проведено облучение образцов однослойных углеродных нанотрубок ионами аргона (кинетическая энергия ионов аргона  $Ar^+$  составляла 1 keV) с целью модификации их атомной и соответственно электронной структуры. Дозы облучения  $Q$  ступенчато изменялись до значения  $Q = 360 \mu C/cm^2$  [7].

ХПЭЭ и РФЭС спектры получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук. Спектры были измерены с помощью электронного спектрометра РНИ-5500 (Perkin-Elmer). Спектрометр оснащен анализатором типа полусферический дефлектор (HSCA). Возбуждение РФЭ спектров осуществлялось излучением  $K_{\alpha}$ -линии Al (1486.6 eV). Разрешение энергоанализатора составляло 1.2 eV при энергии пропускания 24 eV. Методом РФЭС определены положение и полная ширина на половине высоты (ШПВ) остовных  $1s$ -состояний углерода, а также влияние на них ионного облучения. Подробно исследованы спектры сателлитов, существующие вблизи  $1s$ -линии углерода в РФЭ спектрах в интервале энергий связи от 290 до 330 eV.

Измерение спектров ХПЭЭ проведено методом „на отражение“ в зеркальной геометрии опыта: угол падения электронного пучка на поверхность составлял  $45^\circ$ , апертура энергоанализатора  $12^\circ$ . При энергии пропускания энергоанализатора  $24\text{ eV}$  абсолютное энергетическое разрешение неупруго рассеянных электронов в интервале энергий потерь  $5\text{--}30\text{ eV}$  составляло  $0.2\text{ eV}$ .

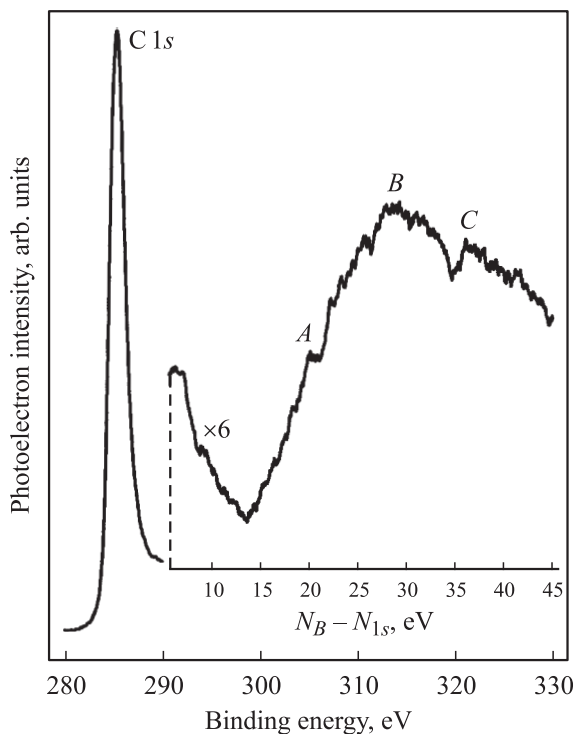
Интегральные оже-электронные спектры измерялись с постоянным абсолютным энергетическим разрешением  $0.6\text{ eV}$  после каждого этапа ионного облучения для определения концентрации аргона, осажденного на поверхность в процессе проведения облучения. Концентрация адсорбированного аргона была определена с помощью простого выражения

$$C_{\text{Ar}} = \frac{I_{\text{Ar}}}{S_{\text{Ar}}} / \left( \frac{I_{\text{C}}}{S_{\text{C}}} + \frac{I_{\text{Ar}}}{S_{\text{Ar}}} \right), \quad (1)$$

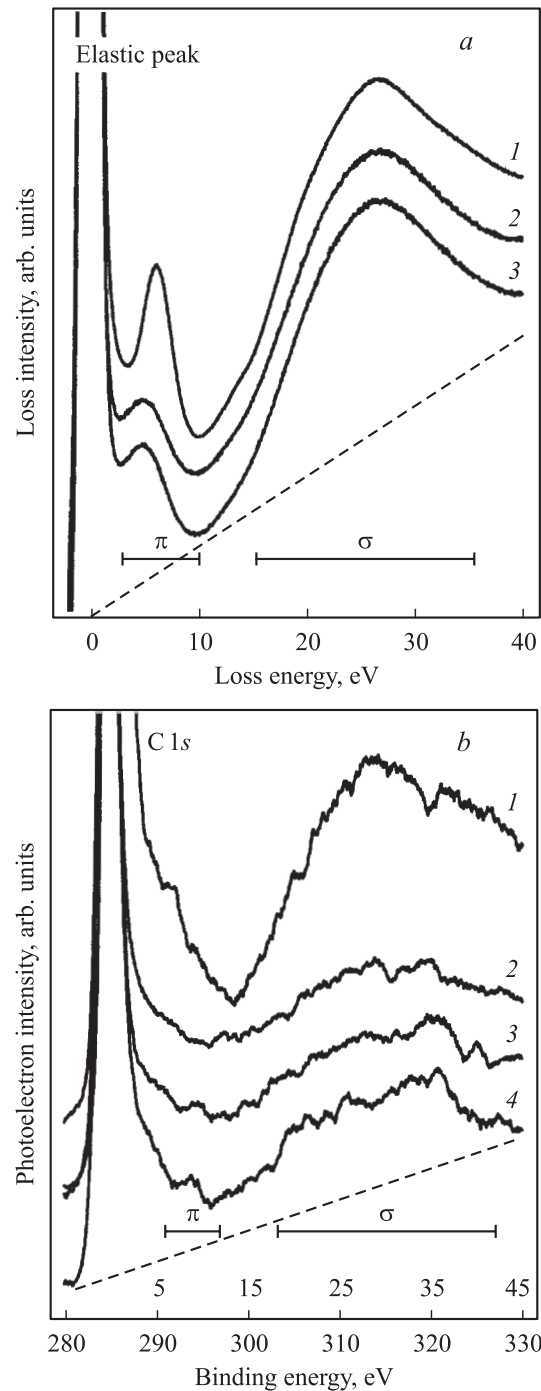
где  $I_{\text{C}}$  и  $I_{\text{Ar}}$  — линейные интенсивности (peak-to-peak) оже-линии углерода и аргона соответственно,  $S_{\text{C}}$  и  $S_{\text{Ar}}$  — относительные сечения оже-возбуждения атомов углерода и аргона соответственно. Величины  $S_{\text{C}}$  и  $S_{\text{Ar}}$  взяты из [8] и составляют  $0.2$  и  $1.1$  соответственно.

### 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведен типичный спектр C 1s-линии углерода образца однослойных нанотрубок вместе в shake up сателлитом в интервале энергий  $290\text{--}330\text{ eV}$ . Максимум

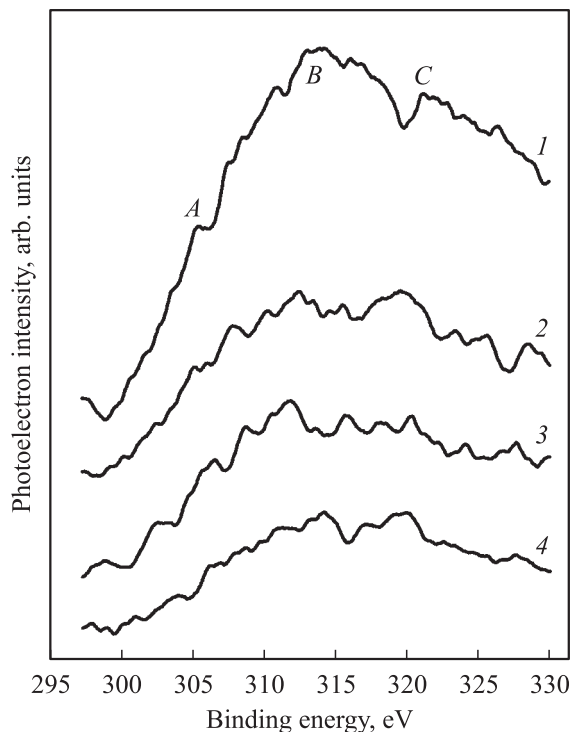


**Рис. 1.** Рентгеновский фотоэлектронный C 1s-спектр однослойных нанотрубок вместе с сателлитом, существующим со стороны больших энергий связи ( $E_B$ ).



**Рис. 2.** Сравнение спектров характеристических потерь (a) и сателлитных РФЭ спектров (b) однослойных углеродных нанотрубок до и после облучения ионами аргона. Цифры у спектральных кривых соответствуют следующим дозам ионного облучения. a —  $Q = 0$  (1),  $144$  (2) и  $360\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (3); b —  $Q = 0$  (1),  $90$  (2),  $144$  (3) и  $360\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (4). Штрихом условно выделены линии фона.

собственно C 1s-спектра приходится на энергию связи  $\sim 284.8\text{ eV}$ , ШПВ  $\sim 1.35\text{ eV}$ . Относительная площадь сателлита составляет около  $70\%$  от площади собственно C 1s-спектра.



**Рис. 3.** Сателлитные РФЭ спектры однослойных углеродных нанотрубок при малых дозах облучения  $Q$ . Цифры у спектральных кривых соответствуют следующим дозам ионного облучения:  $Q = 0$  (1), 27 (2), 72 (3) и  $90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (4).

В области существования сателлита верхняя шкала энергии на рис. 1 перенормирована путем вычитания энергии связи, соответствующей максимуму  $C 1s$ :  $\Delta = E_B - E_{1s}$ . Буквами *A*, *B*, и *C* обозначены хорошо различимые локальные максимумы в сателлитном спектре. Основной максимум *B* находится при энергии  $\Delta = 28 \text{ eV}$ , что соответствует возбуждению графитоподобных  $\pi + \sigma$ -плазмонов [9]. В указанном энергетическом интервале разными авторами ХПЭЭ удавалось обнаружить несколько типов плазменных колебаний. Подробно анализ этих данных осуществлен в [10].

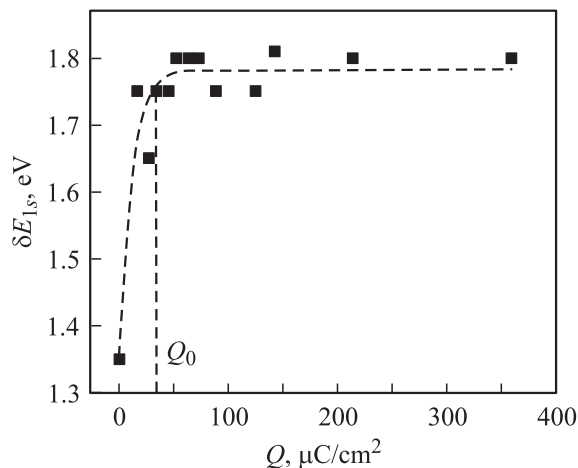
Спектры ХПЭЭ и сателлитные РФЭ спектры однослойных углеродных нанотрубок до и после облучения ионами аргона представлены на рис. 2. В левой части (*a*) приведены спектры ХПЭЭ, в которых за начало отсчета энергии потерь  $\Delta$  принята энергия  $E_0$  упругого пика ( $E_0 = 200 \text{ eV}$ ). Относительная интенсивность спектров потерь в интервале  $\Delta = 3\text{--}40 \text{ eV}$  составляет 77% интенсивности упругого пика. Горизонтальные отрезки на рис. 2 ориентировочно отмечают области  $\Delta$ , соответствующие возбуждению  $\pi$ - и  $\pi + \sigma$ -плазмонов. В спектрах ХПЭЭ локальные максимумы, соответствующие  $\pi$ -возбуждениям ( $5 < \Delta < 10 \text{ eV}$ ), достаточно интенсивны и заметно изменяются при облучении ионами [4]. В противоположность этому в спектрах сателлитов (рис. 2, *b*) в этом интервале  $\Delta$  не наблюдается хорошо разрешенных особенностей. Главный максимум *B* исходного сателлитного РФЭ спектра ( $28 \text{ eV}$ ) смещен по

отношению к аналогичному максимуму ХПЭЭ спектра ( $25.9 \text{ eV}$ ) в сторону больших энергий на величину  $2.1 \text{ eV}$ . Цифры вблизи спектральных кривых означают дозу  $Q$  ионного облучения  $\text{Ar}^+$ . Форма сателлитных РФЭ спектров в энергетическом интервале  $\Delta$ , соответствующем  $\pi + \sigma$ -возбуждениям, оказалась чувствительной к облучению ионами. В меньшей мере это относится к спектрам ХПЭЭ.

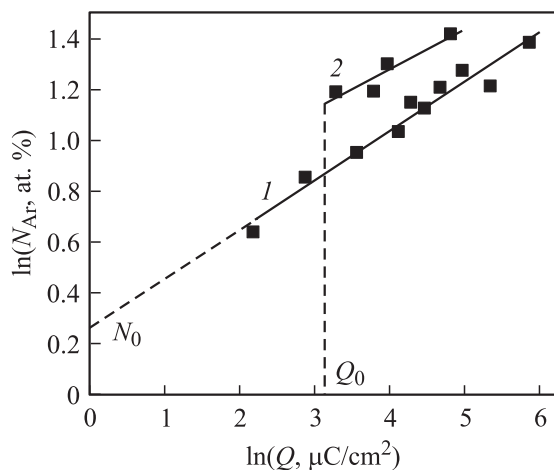
Форма РФЭ сателлитных спектров значительно изменяется на начальных стадиях облучения. Чтобы продемонстрировать это, на рис. 3 приведены фрагменты экспериментальных сателлитных спектров образцов однослойных углеродных нанотрубок при малых дозах облучения  $Q \leq 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Видно, что изменения в форме спектров заключаются, главным образом, в относительном уменьшении интенсивности основного максимума *B*. Максимум *C* несколько смещается в сторону меньших  $\Delta$ .

Положение спектрального максимума *C*  $1s$ -линии на энергетической оси при облучении  $\text{Ar}^+$  остается практически неизменным —  $284.8 \text{ eV}$ , однако полная ШПВ изменяется. На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость ШПВ ( $\delta E_{1s}$ )  $C 1s$ -линии от дозы облучения  $Q$ . Обращает на себя внимание тот факт, что при малых дозах  $Q < Q_0$  ( $Q_0 \sim 40\text{--}50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) происходит наиболее значительное изменение ШПВ.

При кинетической энергии ионов аргона  $1 \text{ keV}$  возможна как имплантация ионов в тело нанотрубки, так и нарушение ее структуры [11]. Экспериментальные результаты свидетельствуют о существовании обоих явлений. Методом оже-электронной спектроскопии была определена относительная концентрация атомов аргона  $N_{\text{Ar}}$ , который после облучения присутствует в однослойных углеродных нанотрубках (см. формулу (1)). На рис. 5 приведены результаты излучения зависимости концентрации аргона  $N_{\text{Ar}}$ , определенной из оже-спектров, от дозы  $Q$  ионного облучения в двойном логарифмическом масштабе. Зависимость концентрации



**Рис. 4.** Зависимость полной ширины на половине высоты  $C 1s$ -линии от дозы  $Q$  облучения  $\text{Ar}^+$ . Вертикальный штрих при  $Q_0$  отделяет области малых и больших доз.



**Рис. 5.** Зависимость концентрации  $N_{\text{Ar}}$  внедренных атомов аргона от дозы ионного облучения  $Q$  в двойном логарифмическом масштабе. Экспериментальные точки аппроксимированы двумя прямыми 1 и 2. Вертикальный пунктир при дозе  $Q_0$  условно разграничивает области малых и больших доз облучения.

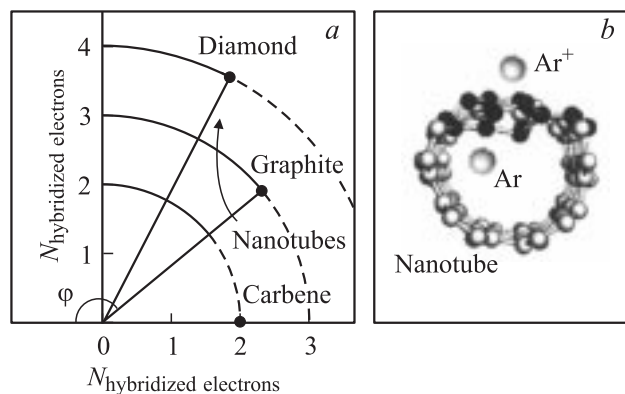
внедренного аргона от дозы, как видно, представляет степенную функцию. Экспериментальные точки могут быть аппроксимированы двумя прямыми 1 и 2. Прямая 1 соответствует процессу накопления атомов аргона как при малых дозах, так и при больших. Экстраполяция прямой 1 к значению  $Q = 0$  дает ненулевое значение концентрации  $N_{\text{Ar}0} \sim 1.25 \text{ at.}\%$ . Полученные экспериментальным путем результаты показали, что при  $Q > Q_0 \sim 40\text{--}50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  появляется второй параллельный способ накопления аргона углеродными нанотрубками (линия 2 на рис. 5). Вследствие этого концентрация Ag на втором этапе облучения ( $Q > Q_0$ ) возрастает несколько быстрее, чем на первом.

#### 4. Обсуждение результатов эксперимента

Главные отличия в форме ХПЭЭ и РФЭ сателлитных спектров в углеродных нанотрубках в интервале энергий потерь  $\Delta \sim 10\text{--}40 \text{ eV}$  могут быть связаны с различиями в правилах отбора при возбуждении межзонных переходов валентных электронов. Известно, что при характеристических потерях энергии электронами преобладают мультипольные межзонные переходы всех порядков. Однако в shake up процессах, обуславливающих появление сателлитов в остовных РФЭ спектрах, доминирующий вклад принадлежит только монопольным межзонным переходам. Их вероятность невелика. Предстоит еще выяснить, почему именно монопольные переходы наиболее чувствительны к дефектности углеродных нанотрубок. Однако этот экспериментальный факт позволяет сделать некоторые важные выводы о результатах воздействия потока ионов  $\text{Ag}^+$  на структуру нанотрубок (в том числе и электронную).

Основным экспериментальным фактом является существенное уменьшение относительной интенсивности максимума  $B$  в сателлитных спектрах (рис. 2 и 3). Происходит это после облучения небольшими дозами ионов  $\text{Ag}^+$  и приводит к увеличению относительной интенсивности сателлитов в области локального максимума  $C$  ( $\Delta \sim 35\text{--}37 \text{ eV}$ ). Предположим, что максимумы  $B$  и  $C$  в сателлитных спектрах обусловлены плазменными возбуждениями соответственно в тригонально- и тетрагонально-координированных углеродных образованиях. Этому имеются экспериментальные подтверждения. В графите и графитоподобных системах с тригональным ближним порядком, в том числе и в углеродных нанотрубках,  $\pi + \sigma$ -плазмон наблюдается при  $26\text{--}27 \text{ eV}$  [9]. Эта энергия соответствует максимуму  $B$  в сателлитных спектрах. В углеродных конденсированных системах с тетрагональным атомным окружением (алмазы и алмазоподобные пленки) плазменный максимум, обусловленный  $\pi + \sigma$ -возбуждениями, приходится на интервал энергий потерь  $\Delta \sim 35\text{--}40 \text{ eV}$  [12–14]. Эта энергия соответствует максимуму  $C$  в исследованных сателлитных спектрах. Перераспределение интенсивности от максимума  $B$  к максимуму  $C$ , следовательно, свидетельствует об образовании в стенках нанотрубок деформационных дефектов с валентными углами, существенно меньшими  $120^\circ$ . Этот факт может быть полезным для совершенствования известных моделей Крашенинникова с коллегами, которые описывают превращение пары шестиугольников (6–6) в месте дефекта в пару пяти-семиугольников (5–7) [15] и (или) образование вакансий [16]. Пара 5–7 или вакансионный дефект незначительно изменяет цилиндрическую симметрию углеродной нанотрубки. В данном случае особенность, вероятно, заключается в том, что ион  $\text{Ag}^+$  деформирует стенку нанотрубки и внедряется внутрь [17]. Искажаются валентные углы и межатомные расстояния в пределах нескольких межатомных промежутков (рис. 6, b). Этого вполне достаточно для изменения собственной энергии  $\pi + \sigma$ -плазмонов вблизи такого дефекта, поскольку область их локализации невелика. Эксперимент показывает (рис. 5), что процесс этот эффективен как на начальном этапе облучения, так и при повышенных дозах. Причем ионы аргона могут локализоваться также и в местах собственных существующих до облучения дефектов. Это непосредственно следует из экстраполяции к нулевому значению величины  $\ln Q$  на рис. 5. Относительная концентрация  $N_{\text{Ar}0} \sim 1.25 \text{ at.}\%$ , полученная при помощи этой экстраполяции, может совпадать с концентрацией собственных структурных искажений нанотрубок.

На рис. 5, кроме этого, хорошо виден еще один второй способ локализации ионов  $\text{Ag}^+$ , который начинается лишь при достижении дозы  $Q_0 \sim 40\text{--}50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (обозначен линией 2 на рис. 5). Предположительно это внедрение ионов внутрь нанотрубки и локализация их в свободном пространстве внутри нее (рис. 6, b). Заметим, что аналогичные исследования, проведенные



**Рис. 6.** Полярная диаграмма аллотропных состояний углерода (а) и условная схема внедрения аргона в нанотрубку (b). Темные кружки на схеме (а) соответствуют равновесным аллотропным формам углерода: алмазу, графиту и карбину.

с многослойными нанотрубками, не показали появления этого второго механизма присоединения аргона [18].

На рис. 6, а показана диаграмма аллотропных форм углерода, позволяющая установить направление изменения гибридности (в том числе и дробной) атомов углерода в месте локализации атомов Ar. В качестве переменных в этой диаграмме выступает число гибридных электронов (на атом)  $N_e$  и валентный угол  $\varphi$ . Концентрические дуги соответствуют изогибридным состояниям углеродной системы с целым  $N_e$ . Стрелка на рис. 6, а показывает предположительное направление изменения ближнего порядка атомов углерода однослойной нанотрубки в месте попадания ионов средних энергий (рис. 6, b) [19].

## 5. Заключение

Влияние ионного облучения  $Ar^+$  на электронную структуру однослойных углеродных нанотрубок изучено тремя наиболее распространенными спектроскопическими методами: спектроскопией ХПЭЭ на отражение, РФЭС и оже-электронной спектроскопии. Результаты, полученные разными спектроскопическими методами, удовлетворительно коррелируют и дополняют друг друга. Метод ХПЭЭ чувствителен к ионному облучению в энергетической области существования  $\pi$ -плазмонов [4]. Форма РФЭС спутанных спектров вблизи  $C 1s$ -линии оказалась более чувствительной к облучению ионами в энергетической области, соответствующей возбуждению  $\pi + \sigma$ -плазмонов.

Установлено, что доза ионного облучения  $Q_0 \sim 40-50 \mu C/cm^2$  является пороговой. При достижении этой дозы ионного облучения нанотрубок изменяются закономерности взаимодействия углеродной поверхности и ионов аргона.

Главное внимание в работе сконцентрировано на результатах, полученных при изучении спутанных спектров вблизи основной  $C 1s$ -линии углерода в РФЭС

спектрах. Эти спутаны обусловлены монополярными межзонными переходами под действием поля основной вакансии. Обнаружено перераспределение интенсивности в спутанных спектрах, связанное с наведением дефектности при облучении  $Ar^+$ . Сделан вывод о возможной деформации длин валентных связей и валентных углов атомов углерода в местах облучения.

Авторы благодарят А.С. Лобача (Институт проблем химической физики РАН) за предоставление образцов однослойных углеродных нанотрубок.

## Список литературы

- [1] W. Hoenlein. Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4370 (2002).
- [2] D. Bergman, M. Strockman. Phys. Rev. Lett. **90**, 27402 (2003).
- [3] M. Perrin, S. Fasquel, T. Decoopman, X. Melique, O. Vanbesien, E. Lheurette, D. Lippens. J. of Optics A: Pure Appl. Opt. **7**, 3 (2005).
- [4] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.В. Шнитов, А.Б. Смирнов. ФТТ **47**, 745 (2005).
- [5] E.D. Obraztsova, J.-M. Bonard, V.L. Kuznetsov, V.I. Zai-kovskii, S.M. Pimenov, A.S. Pozarov, S.V. Terekhov, V.I. Kono-v, A.N. Obraztsov, A.P. Volkov. NanoStructured Materials **12**, 567 (1999).
- [6] А.С. Лобач, Н.Г. Спицына, С.В. Терехов, Е.Д. Образцова. ФТТ **44**, 457 (2002).
- [7] M. Brzhezinskaya, E. Baitinger, V. Shnitov. Physica B **348**, 95 (2004).
- [8] Handbook of Auger electron spectroscopy / Eds L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G. Riach. Physical Electronics (1978).
- [9] H. Raether. Excitation of plasmons and interband transitions by electrons. Springer-Verlag, Berlin (1980). P. 192.
- [10] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер. „Plasmons in Carbon Nanotubes“ by invitation for the book „Progress in Condensed Matter Physics“. Nova Science Publishers, Inc., N.Y. (accepted for publication).
- [11] Z. Osváth, G. Vértesy, G. Pető, I. Szabó, J. Gyulai, W. Maser, L.P. Biró. Electronic Properties of Synthetic Nanostructures / Ed. H. Kuzmany et al. CP723, 149 (2004).
- [12] S. Prawer, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursill, J.L. Peng. Chem. Phys. Lett. **332**, 93 (2000).
- [13] S. Waidmann, M. Knupfer, B. Arnold, J. Fink, A. Fleszar, W. Hanke. Phys. Rev. B **61**, 10 149 (2000).
- [14] A.C. Ferrari, A. Libassi, B.K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L.M. Brown, S.E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson. Phys. Rev. B **62**, 11 089 (2000).
- [15] A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen. Phys. Rev. B **65**, 65 423 (2002).
- [16] A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund. J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 728 (2002).
- [17] H.E. Romero, K. Bolton, A. Rosen, P.S. Eklund. Science **307**, 89 (2005).
- [18] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.В. Шнитов, А.Б. Смирнов. AIP Conference Proceedings (accepted for publication).
- [19] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.И. Кормилец. ЖЭТФ **118**, 448 (2000).