

## Влияние импульсного ионного облучения на электронную структуру многостенных углеродных нанотрубок

© В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк

Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

E-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 22 июля 2013 г.)

На основании рассмотрения спектров фотоэмиссии основного  $C1s$ -уровня и валентной зоны углерода, полученных с использованием оборудования российско-германского канала синхротронного излучения BESSY II, а также аналитического комплекса фирмы „Riber“, исследовано влияние импульсного ионного облучения и вакуумного отжига на соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных орбиталей атомов углерода в слоях ориентированных многостенных углеродных нанотрубок. Показано, что в результате ионного воздействия происходит существенное увеличение доли атомов с  $sp^3$ -гибридизацией электронов. Следствием отжига, напротив, является снижение доли  $sp^3$ -составляющей в спектрах углерода. Установлены характерные особенности валентной зоны многостенных углеродных нанотрубок в отожженном и облученном состоянии.

Работа выполнена в рамках двусторонней программы „Российско-Германская лаборатория BESSY“ при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-08-00533-а.

### 1. Введение

При химическом синтезе слоев ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) возможен большой разброс физико-химических характеристик как отдельных МУНТ, так и слоев в целом. Данные характеристики определяются структурными параметрами формируемых систем. Для придания тех или иных свойств возможно варьирование условий синтеза, а также последующее термическое, химическое или физическое воздействие. Существенными возможностями трансформации свойств обладает облучение мощными ионными пучками (МИП), позволяющее существенным образом влиять на структуру МУНТ, формируя дефектные области, и тем самым изменять их электронную конфигурацию.

Важным параметром МУНТ, существенным образом влияющим на ряд характеристик (и в первую очередь на электрофизические свойства), является соотношение  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных орбиталей атомов углерода. Известно [1–3], что получить данные об отношении  $sp^2/sp^3$  для подобных систем можно из результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS—X-ray photoelectron spectroscopy). При этом, как правило, анализируются спектры остовных уровней углерода.

В настоящей работе исследуется изменение отношения  $sp^2/sp^3$  в слоях ориентированных МУНТ вследствие радиационного и термического воздействия по данным XPS для остовных пиков и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (UPS — ultraviolet photoelectron spectroscopy) для валентной зоны.

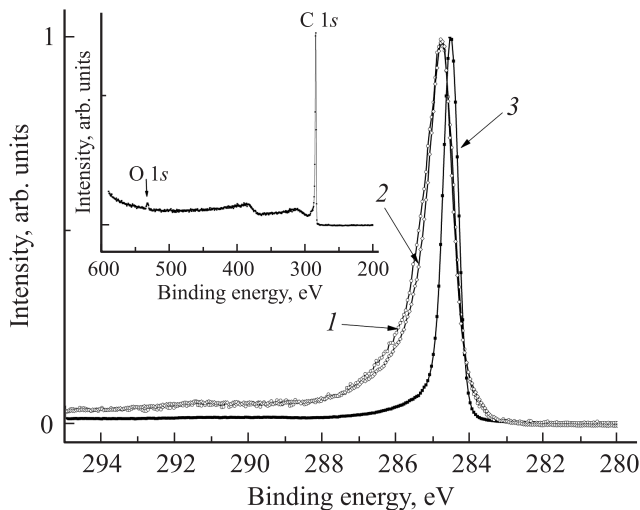
### 2. Эксперимент

Слои МУНТ формировались методом химического парофазного осаждения (CVD — chemical vapor deposition) при пиролизе смеси ацетилонитрила и ферроцена на подложках из монокристаллического кремния с поверхностным термическим окислом по методике, описанной в работах [4–6].

Облучение слоев МУНТ проводилось мощным ионным пучком ( $H^+$  — 15%,  $C^+$  — 85%, энергия 300 keV, длительность импульса 60 ns) с плотностью тока  $\sim 20 A/cm^2$  десятью импульсами.

Для изучения электронных конфигураций исследуемых систем применялись методы XPS и UPS, осуществляемые с использованием российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя BESSY II (Берлин) и измерительной станции RGL, а также аналитического комплекса фирмы „Riber“. Исследования с использованием СИ производились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере не выше  $(3–5) \cdot 10^{-10}$  Торг. Спектры фотоэмиссии остовного  $C1s$ -уровня были измерены с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 (Specs) при энергии квантов 650 eV, а спектры валентной зоны регистрировались при энергии квантов 75 eV. При исследовании остовных уровней на аналитическом комплексе фирмы „Riber“ использовалось  $MgK\alpha$ -излучение.

Для разложения XPS- и UPS-линий применялась смешанная модель Лоренца–Гаусса, при этом линия фона определялась с использованием линейного метода.



**Рис. 1.** XPS-спектры: обзорный (на вставке) и  $C1s$ -линии. 1 — исходного слоя МУНТ, 2 — отожженного слоя МУНТ ( $800^\circ\text{C}$ ), 3 — НОПГ.

Термообработка исходных образцов МУНТ осуществлялась в сверхвысоком вакууме при температурах 300, 500 и  $800^\circ\text{C}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

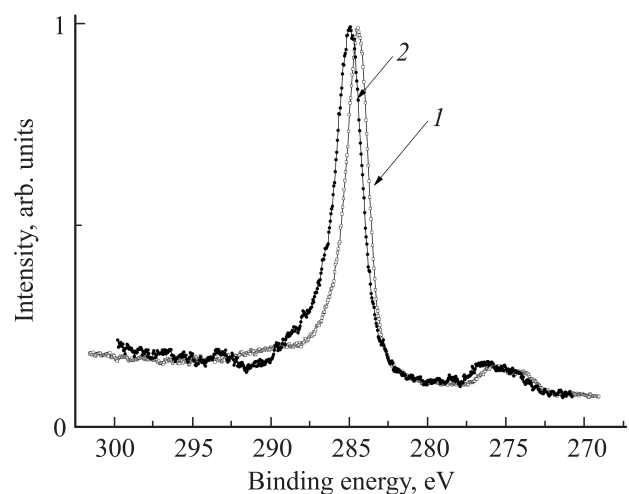
Влияние термообработки на изменение электронной конфигурации слоев МУНТ исследовалось посредством анализа XPS-спектра линии основного  $C1s$ -уровня, а также путем анализа изменений UPS-спектров внешних электронных оболочек исследуемых образцов. В качестве эталонного образца для оценки изменения степени гибридизации (отношения  $sp^2/sp^3$ ) использовался спектр высокоориентированного пиролитического графита (НОПГ), состоящего практически полностью из  $sp^2$ -гибридизованного углерода.

Как видно из рис. 1, спектр остовных электронов исходных слоев МУНТ по форме близок к спектру НОПГ, однако его максимум смещен в сторону больших энергий связи относительно положения максимума спектра пиролитического графита. Также в спектре слоя МУНТ отмечается значительное уширение спектра возле его основания. Значение полной ширины на полувысоте (FWHM)  $C1s$ -линии исходного слоя МУНТ существенно превосходит значение данного параметра для слоев графита. Все это является следствием наличия в спектре трубок высокоэнергетической компоненты остовных уровней  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода [7]. Наличие данной компоненты может быть объяснено искривлением графеновых поверхностей, наличием структурных дефектов внешних слоев исходных МУНТ [1,7], а также присутствием хемосорбированных атомов и комплексов. Известно [1], что химическая адсорбция кислорода на графеновой поверхности происходит с формированием  $sp^3$ -связи. Присутствие небольшого количества кислорода на поверхности исследуемых

образцов МУНТ подтверждается наличием в обзорном спектре слабоинтенсивного пика кислорода  $O1s$  при энергии порядка  $533.1\text{ eV}$  (рис. 1).

В результате вакуумного отжига (кривая 2 на рис. 1) наблюдается сдвиг главного максимума спектра остовных электронов в сторону меньших энергий с одновременным снижением параметра FWHM. Это, по-видимому, является следствием перестройки структуры поверхностных областей МУНТ, при которой происходит отжиг дефектов строения внешних графеновых слоев трубок, представляющих собой четырехкоординированные ( $sp^3$ -гибридизованные) атомы углерода [8], а также десорбции хемосорбированного на поверхности МУНТ кислорода. Последнее предположение подтверждается отсутствием пика кислорода в обзорном спектре отожженного образца. В результате в спектре отожженного образца наблюдается снижение интенсивности высокоэнергетической  $sp^3$ -составляющей, что приводит к наблюдаемому изменению спектральных характеристик.

Облучение слоев углеродных нанотрубок МИП приводит к изменению спектра остовой линии углерода, что хорошо видно из рис. 2. Максимум пика  $C1s$  для образца облученных МУНТ смещен в сторону больших энергий связи, также заметно уширение у основания линии и отсутствие спутника при энергиях  $288\text{--}293\text{ eV}$ . Для детальной интерпретации спектра  $C1s$  проведено разложение на составляющие с использованием смешанной модели Лоренца-Гаусса. Спектры остовного пика углерода пленок МУНТ до и после облучения были разложены на четыре компоненты, соответствующие связям  $sp^2\text{ C-C}$ , связям  $sp^3\text{ C-C}$ , связям  $\text{C-O}$  и протяженному спутнику встряски (shake-up) (рис. 3). Согласно [9], данный спутник проявляется за счет свободных, несвязанных  $\pi$ -электронов в зоне проводимости, что, в частности, свойственно  $sp^2$ -гибридизованным электронным орбиталям. В спектре алмазной пленки, состоящей практически полностью из  $sp^3$ -гибридизованного углерода, данный спутник не наблюдается [10]. Результаты

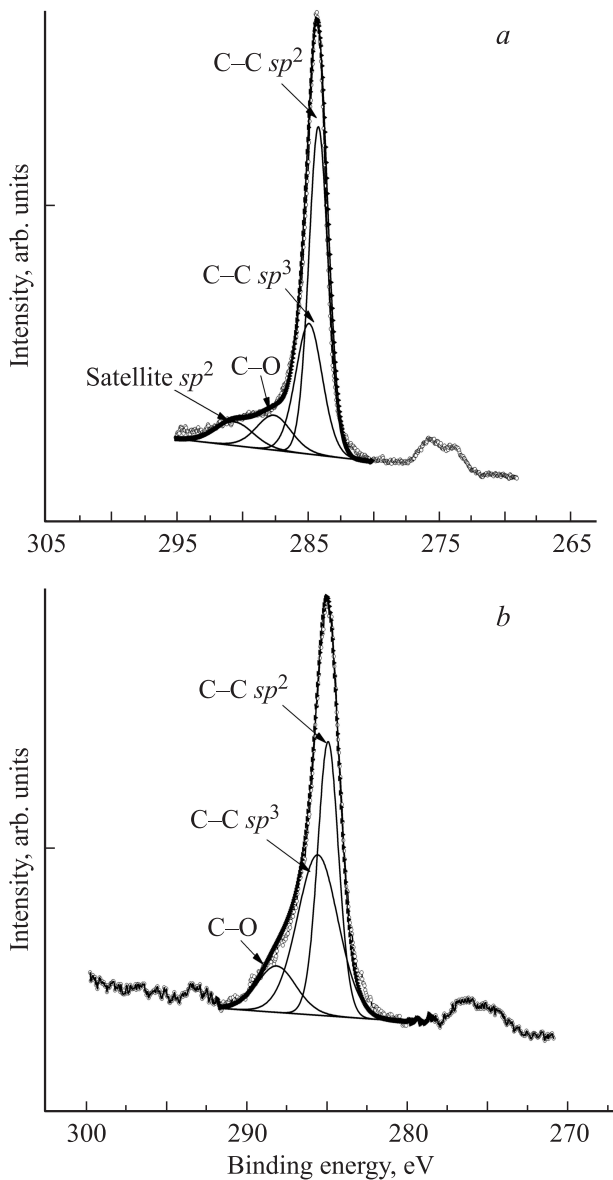
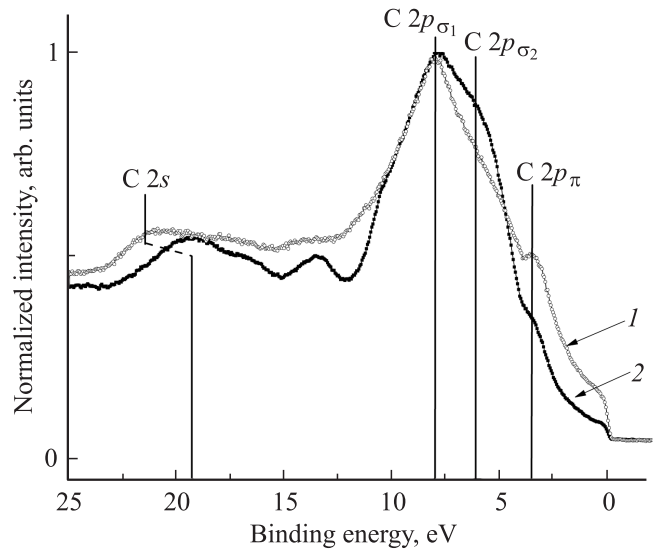


**Рис. 2.** XPS-спектр  $C1s$ -уровня углерода. 1 — исходный образец, 2 — образец, облученный МИП.

**Таблица 1.** Результаты разложения C1s-пика углерода

Образец	$sp^2$ , %	$sp^3$ , %	C–O, %	Сателлит, %	$sp^2/sp^3$
Исходный	52.8	29.4	10.2	7.6	1.8
Облученный	40.8	46.3	12.9	–	0.88

расчета количественного соотношения подынтегральных площадей компонентов пика C1s приведены в табл. 1. В результате облучения отмечается увеличение интенсивности компонент, отвечающих связям  $sp^3$  C–C и связям C–O, при этом компонента, соответствующая связям C–C в  $sp^2$ -состоянии, уменьшается. Характерным отличием спектра облученного образца является отсутствие сателлита встряски, расположенного при энергиях 288–292 eV, что предположительно связано с

**Рис. 3.** Деконволюция XPS-спектра C1s-уровня углерода. *a* — исходные слои МУНТ, *b* — облученные слои МУНТ.**Рис. 4.** XPS-спектры валентной зоны слоя МУНТ до и после облучения МИП. *1* — слои МУНТ, отожженные при 800°C, *2* — облученные слои МУНТ.

трансформацией структуры МУНТ, приводящей к значительному увеличению доли  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода и снижению количества делокализованных  $\pi$ -электронов.

Увеличение доли  $sp^3$ -гибридизированных атомов, по-видимому, является следствием термомеханических напряжений, вызванных высокими градиентами температуры и давления при воздействии МИП, приводящих к искажениям в графеновых слоях МУНТ, а также радиационных дефектов. Рост компоненты, отвечающей связям C–O, обусловлен увеличением количества хемосорбированных кислородных комплексов, формирующихся преимущественно на дефектных областях МУНТ, количество которых на поверхности трубок увеличивается в результате облучения. Увеличение количества связей C–O также подтверждается ростом интенсивности линии кислорода в обзорном спектре облученного образца.

В субвалентной зоне исследуемых образцов (рис. 4) наблюдается несимметричная линия C2s, максимум интенсивности которой расположен при энергии 21 eV для образца, отожженного при 800°C, и 19 eV для образца, облученного МИП.

Валентная зона представлена протяженной полосой в энергическом диапазоне от 11 eV до уровня Ферми. Наиболее близкий к уровню Ферми максимум при энергии 3.5 eV соответствует  $2p_\pi$ -электронам углерода, делокализованным в межслоевом пространстве углеродных нанотрубок [11]. Далее следует широкая полоса с двумя локальными максимумами при 5.5 и 7.8 eV, которые отвечают валентным электронам углерода, находящимся в  $2p_\sigma$ -состоянии [11]. В спектре валентной зоны образца, отожженного при 800°C, наблюдается значительное увеличение интенсивности компоненты при энергии 3.5 eV, одновременно с этим наблюдается

**Таблица 2.** Отношение площадей компонент  $2p_{\sigma}$ -полосы валентной зоны

Вид обработки	$2p_{\sigma_1}$ , %	$2p_{\sigma_2}$ , %	$2p_{\sigma_1}/2p_{\sigma_2}$ , %
Исходный образец	63.8	36.2	1.8
Отжиг при 800°C	73.6	26.4	2.8
Облучение МИП	60.2	39.8	1.5

резкое уменьшение интенсивности низкоэнергетической компоненты  $2p_{\sigma}$ -полосы. Как было показано выше, термический отжиг приводит к снижению дефектности структуры внешних слоев, десорбции хемосорбированных кислородсодержащих комплексов и увеличению доли  $sp^2$ -гибридизированных атомов углерода. Все это дает основание предполагать связь низкоэнергетической компоненты  $2p_{\sigma}$ -линии с  $sp^3$ -гибридизацией углерода. Увеличение данной компоненты после облучения МИП также подтверждает это предположение.

Расчетные данные по изменению отношения интегральных площадей компонент  $2p_{\sigma}$ -линии приведены в табл. 2.

#### 4. Заключение

Анализ спектров остовных электронов  $C1s$  показал, что воздействие МИП приводит к существенному увеличению в поверхностных слоях МУНТ доли атомов с  $sp^3$ -гибридизацией электронов. Эти результаты подтверждаются исчезновением спутника встряски, обусловленного плазмонными колебаниями делокализованных  $\pi$ -электронов. Данные изменения в электронной конфигурации связаны с искажениями в графеновых слоях МУНТ вследствие термомеханических напряжений, вызванных высокими градиентами температуры и давления, возникающими под действием МИП, а также различными радиационными дефектами. При этом после облучения увеличивается количество хемосорбированного на поверхностях кислорода, формирующего  $\sigma$ -связи преимущественно в дефектных областях МУНТ, что также увеличивает долю  $sp^3$ -гибридизированных электронных орбиталей. Термическое воздействие на слой МУНТ, напротив, приводит к снижению вклада  $sp^3$ -составляющей в спектрах пиков остовных электронов. Это, по-видимому, является следствием отжига дефектных  $sp^3$ -гибридизированных областей, десорбции хемосорбированных атомов и комплексов, а также диффузионной перестройки атомов.

Исследование спектров валентных и субвалентных электронов, характеризующих наиболее тонкие поверхностные слои пленок МУНТ, показало схожие закономерности термически и радиационно стимулированных превращений электронной конфигурации атомов. Значительное увеличение интенсивности компонента  $2p_{\pi}$ -полосы в спектре валентной зоны образца, отожженно-го при 800°C, свидетельствует о более высокой доле

$sp^2$ -гибридизированных атомов по сравнению с исходным и облученным образцами. Полоса, соответствующая валентным электронам углерода, находящимся в  $2p_{\sigma}$ -состоянии, имеет два локальных максимума. Значительное увеличение после отжига интенсивности компонента при энергии 7.8 eV ( $2p_{\sigma_1}$ ) позволяет предположить, что данный максимум ответствен за  $sp^2$ -гибридизированные атомы. Одновременное уменьшение для данного образца и, напротив, существенное увеличение для облученного образца низкоэнергетического  $2p_{\sigma_2}$ -пика (5.5 eV), очевидно ответственного за вклад  $sp^3$ -электронных конфигураций, коррелирует с данными, полученными по остовным пикам.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину за предоставление образцов, Г.Е. Ремневу за облучение образцов.

#### Список литературы

- [1] W.S. Lim, Y.Y. Kim, H. Kim, S. Jang, N. Kwon, B.J. Park, J.-H. Ahn, J. Chung, B.H. Hong, G.Y. Yeom. Carbon **50**, 429 (2012).
- [2] F.C. Tai<sup>1</sup>, S.C. Lee<sup>1</sup>, C.H. Wei, S.L. Tyan. Mater. Trans. **47**, 1847 (2006).
- [3] S. Turgeon, R.W. Paynter. Thin Solid Films **394**, 44 (2001).
- [4] А.Г. Кудашов, А.Г. Куреня, А.В. Окопуб, А.В. Гусельников, В.С. Данилович, Л.Г. Булушева. ЖТФ **77**, 12, 96 (2007).
- [5] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, Р.В. Шелягин. ФТТ **55**, 1197 (2013).
- [6] В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев. ФТТ **54**, 154 (2012).
- [7] C. Pirlot, I. Willems, A. Fonseca, J.B. Nagy, J. Delhalle. Adv. Eng. Mater. **4**, 3, 109 (2002).
- [8] M.-H. Tsai, H.-M. Lin, W.-L. Tsai, Y. Hwu. Rev. Adv. Mater. Sci. **5**, 302 (2003).
- [9] М.П. Сих, Д. Бриггс. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Мир, М. (1987). С. 533–557.
- [10] Y. Fan, A.G. Fitzgerald, P. John, C.E. Troupe, J.I.B. Wilson. Surf. Interface Anal. **34**, 703 (2002).
- [11] S.H. Lim, H.I. Elim, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, W. Ji, J.Y. Lee, J. Lin. Phys. Rev. B. **73**, 045 402 (2006).