

Плазменные зоны в графите

© Е.М. Байтингер

Челябинский государственный педагогический университет,
454080 Челябинск, Россия

(Поступила в Редакцию 24 мая 2005 г.)

Представлены и обсуждаются экспериментальные результаты изучения $\pi + \sigma$ -плазмонов в сильно ориентированном пирографите методом характеристических потерь энергии электронами с угловым разрешением на отражение. Установлено, что объемные внутрислоевые $\pi + \sigma$ -плазменные зоны характеризуются двумя ветвями: одна — с положительной, другая — с отрицательной дисперсией. Каждая дисперсионная ветвь $\pi + \sigma$ -плазмонов дублетна. Межслоевые плазмоны характеризуются только положительным коэффициентом дисперсии. Представленная качественная интерпретация результатов основана на особенностях электронного зонного спектра графита. Дублетность обусловлена возбуждением в графите при электронной бомбардировке кроме дипольных также близких к ним по интенсивности мультипольных межзонных переходов.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию.

PACS: 71.45.Gm, 78.40.Ri

1. Введение

Графит является одной из наиболее стабильных кристаллических форм конденсированного углерода и считается родоначальником большого класса слоевых и каркасных углеродных структур [1]. Наиболее известными представителями таких структур в настоящее время являются фуллерены и тубулены.

Главные черты электронного строения графита воспроизводятся в большинстве углеродных материалов со слоевым строением [2,3]. Это относится и к плазмонам [4,5], представляющим коллективные колебания валентных $2s$ - и $2p$ -электронов. Свойства межзонных π - и $\pi + \sigma$ -плазмонов достаточно хорошо воспроизводятся в различных модификациях слоевого углерода. Энергия плазмонов является физической характеристикой, которая часто позволяет успешно идентифицировать углеродный материал и отнести его к той или иной структурной модификации [6]. По этой причине экспериментальное изучение межзонных плазмонов в графите остается актуальной научной задачей [7].

Работа посвящена описанию и обсуждению экспериментальных результатов, полученных методом характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) с угловым разрешением на отражение. Основной задачей является установление свойств $\pi + \sigma$ -плазменных зон в графите.

2. Краткое описание экспериментальной методики

Подробное описание экспериментальных результатов сделано в [7,8]. Для исследований использован образец сильно ориентированного пирографита размером $1.5 \times 6 \times 8$ mm. Предварительная термическая очистка поверхности образца проведена при температуре 1200°C в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-9} - 10^{-10}$ Torr в течение ≈ 20 min. Спектры ХПЭЭ, отраженных от поверхности графита,

измерялись с помощью энергоанализатора с угловым разрешением типа коническое зеркало. Анализатор работал в режиме постоянного абсолютного энергетического разрешения $\Delta E = 0.6$ eV при энергии пропускания 30 eV. Регистрация отраженных электронов, прошедших входную щель энергоанализатора, осуществлялась с помощью ряда вторичных электронных умножителей ВЭУ-6, расположенных вдоль выходной щели прибора через равные пространственные промежутки. При этом было получено угловое разрешение $\approx 1.5^\circ$ как по полярному, так и по азимутальному углу. Электронная пушка была расположена в плоскости, перпендикулярной оси вращения анализатора. Энергия первичного пучка составила $E = 200$ eV. Угол падения первичного пучка электронов на образец оставался неизменным $\theta = 50^\circ$. Углы сбора отраженных электронов i изменялись в процессе проведения эксперимента от 35 до 55° .

3. Результаты эксперимента

Часть спектров ХПЭЭ в графите в интервале энергий потерь Δ от 10 до 37 eV при различных углах i сбора неупруго рассеянных электронов ($i < \theta = 50^\circ$) приведена на рис. 1. Видно, что форма спектров ХПЭЭ существенно зависит от угла i . Главный максимум при зеркальной геометрии эксперимента $i = 50^\circ$ наблюдается при энергии потерь $\Delta = 19.3$ eV. Он значительно смещается в сторону больших энергий Δ при уменьшении угла i . Эта особенность спектров ХПЭЭ обусловлена пространственной дисперсией объемных межзонных $\pi + \sigma$ -плазмонов [4]. Слева от главного максимума при энергиях потерь $\Delta \sim 13 - 14$ eV наблюдается еще один хорошо различимый локальный максимум. Его интенсивность существенно возрастает при увеличении угла i сбора тока. Он обусловлен возбуждением поверхностных $\pi + \sigma$ -плазмонов [4].

Кроме двух указанных выше основных максимумов, которые легко наблюдаются в экспериментальных спек-

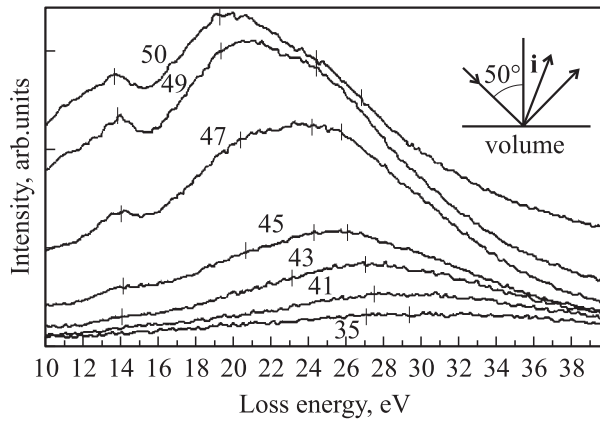


Рис. 1. Спектры характеристических потерь энергии электронами в графите для $i \leq 50^\circ$. Цифры у спектральных кривых соответствуют углам i сбора тока неупруго рассеянных электронов. На вставке показана упрощенная схема геометрии проведения эксперимента.

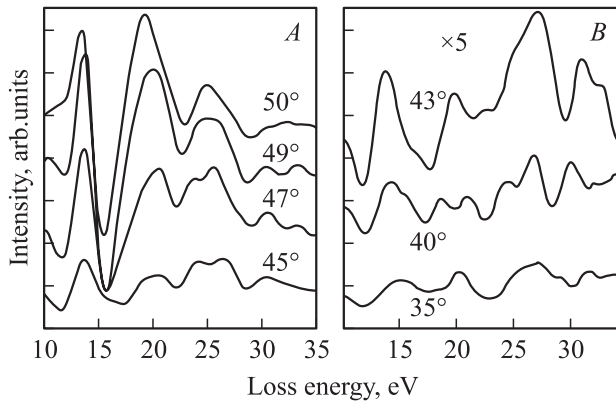


Рис. 2. Вторые производные спектров ХПЭЭ в графите, приведенных на рис. 1. Цифры соответствуют углам i сбора тока неупруго рассеянных электронов.

трах, выявлен еще ряд закономерностей в спектрах ХПЭЭ графита. Для этого исходные экспериментальные спектры ХПЭЭ дважды графически проинтегрированы. На такую возможность обработки указано, например, в работе [9], посвященной комплексному исследованию электронной структуры графита спектроскопическими методами. В [10] этот метод применен для анализа тонкой структуры спектров плазменных и фоновых возбуждений. На рис. 2 приведены вторые производные по энергии (с обратным знаком) экспериментальных спектров ХПЭЭ графита $\partial^2 I / \partial E^2$ (I — интенсивность спектров ХПЭЭ, показанных на рис. 1).

Представление результатов эксперимента в дифференциальной форме позволило обнаружить несколько важных дополнительных локальных максимумов в спектрах ХПЭЭ графита. Кроме максимума при 13–14 eV на рис. 2 наблюдаются также максимумы при энергиях потерь 19–20 и 24–27 eV, а также и при 30–33 eV.

Относительная интенсивность последнего локального максимума уменьшается при возрастании угла сбора i . Этот факт свидетельствует о межслоевом характере межзонных переходов и соответствующих плазмонов, формирующих локальные особенности в этом интервале Δ от 30 до 33 eV.

Вертикальные черточки на рис. 1 отмечают положение некоторых из обнаруженных с помощью двойного дифференцирования локальных максимумов в спектрах ХПЭЭ графита.

Исходя из геометрии проведения эксперимента, определены составляющие волнового вектора $|q|$ $\pi + \sigma$ -плазмонов: параллельная (или внутрислоевая q_{\parallel}) и перпендикулярная поверхности графита (или межслоевая q_{\perp})

$$q^2 = q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2, \quad (1)$$

$$q_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\sqrt{E} \sin 50^\circ - \sqrt{(E - \Delta)} \sin i \right), \quad (1a)$$

$$q_{\perp} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\sqrt{E} \cos 50^\circ - \sqrt{(E - \Delta)} \cos i \right). \quad (1b)$$

В формулах (1)–(1b) приняты следующие обозначения. Величины q_{\parallel} и q_{\perp} определяют параллельную (и соответственно перпендикулярную) поверхности графитового образца составляющую волнового вектора $\pi + \sigma$ -плазмонов. E — энергия первичного пучка, а Δ — энергия потерь, определенная по положению соответствующего локального максимума в спектрах ХПЭЭ и обусловленная или межзонными переходами, или $\pi + \sigma$ -плазмонами; m — масса электрона.

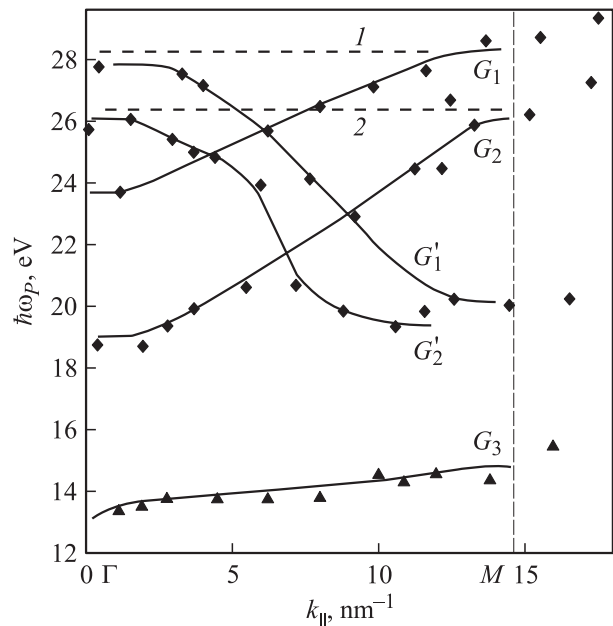


Рис. 3. Дисперсия внутрислоевых $\pi + \sigma$ -плазмонов в графите. Ромбы показывают дисперсию объемных (G_1 и G_2) плазмонов, а треугольники (G_3) — поверхностных. Точки Γ и M соответствуют центру и ребру зоны Бриллюэна графита соответственно. Вертикальный штрих показывает положение границы первой зоны Бриллюэна графита.

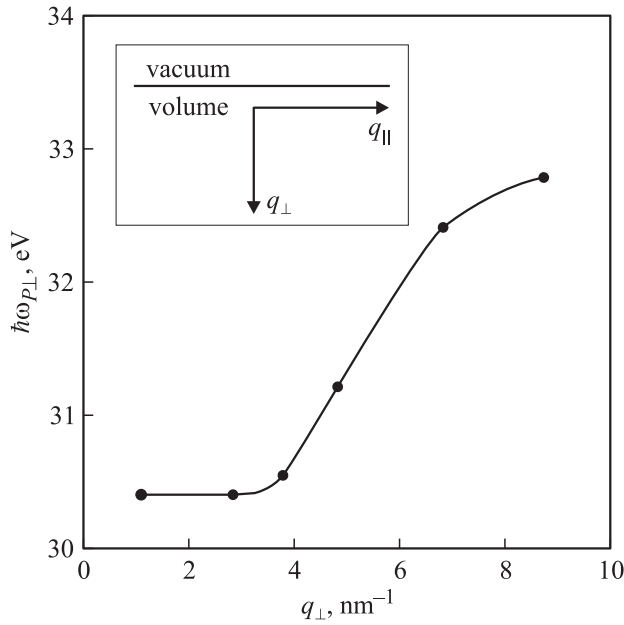


Рис. 4. Дисперсия межслоевых $\pi + \sigma$ -плазмонов в графите. На вставке показано направление проекции q_{\perp} волнового вектора плазмонов.

Графически зависимость энергии Δ от параллельной поверхности проекции волнового вектора $q_{||}$ для внутрислоевых $\pi + \sigma$ -плазмонов приведена на рис. 3. Абсциссой на рис. 3 является $q_{||}$ — параллельная поверхности составляющая волнового вектора $|\vec{q}|$ $\pi + \sigma$ -плазмонов. Ромбами отмечены экспериментальные значения энергии потерь Δ , соответствующие возбуждению объемных $\pi + \sigma$ -плазмонов ($\hbar\omega_P$), а треугольниками — поверхностных ($\hbar\omega_S$) $\pi + \sigma$ -плазмонов. Экспериментально обнаружено два типа дисперсионных зависимостей, которые мы связываем с возбуждением объемных плазмонов. Это две дисперсионные ветви с положительной дисперсией $D = \partial(\hbar\omega_P)/\partial q > 0$ (G_1 и G_2 на рис. 3) и две ветви с отрицательной дисперсией $D = \partial^2(\hbar\omega_P)/\partial q^2 < 0$ (G'_1 и G'_2). Следовательно, ветви объемной дисперсии $\pi + \sigma$ -плазмонов, как следует из экспериментальных результатов, дублетны. Энергетический интервал дисперсии всех объемных $\pi + \sigma$ -плазмонов достаточно широк: от ≈ 18.5 до 29 eV. Горизонтальная линия 1 ориентировочно указывает положение потолка G_1 плазменной зоны, а 2 — потолка G_2 плазменной зоны. В противоположность этому дисперсия поверхностных плазмонов незначительна: энергия потерь Δ , соответствующая возбуждению поверхностных $\pi + \sigma$ -плазмонов, изменяется от ≈ 13 до 15.5 eV.

На рис. 4 приведена дисперсия объемных межслоевых $\pi + \sigma$ -плазмонов ($\hbar\omega_{P\perp}$). На вставке показано направление проекции волнового вектора плазмонов q_{\perp} внутрь графитового кристалла ($i \geq 50^\circ$). Если проекция волнового вектора плазмонов q_{\perp} направлена в противоположную сторону изнутри кристалла в сторону вакуума ($i < 50^\circ$), дисперсионная зависимость $\hbar\omega_{P\perp}(q_{\perp})$

становится значительно сложнее. Плазменная межслоевая зона характеризуется положительной дисперсией ($D > 0$) и имеет ширину около 2.5 eV.

4. Обсуждение результатов эксперимента

Максимумы в спектрах ХПЭЭ графита и углеродных материалов с графитоподобным строением при достаточно больших энергиях потерь ($\Delta \approx 10-30$ eV) значительно уширены: ширина на половине высоты составляет $\delta E \approx 7-10$ eV. Обусловлено это быстрым затуханием плазменных колебаний. Связывают быстрое затухание плазмонов в графите с рассеянием на электронах [11] и (или) плазмонах. Уширение плазменных спектров вне зависимости от физической причины влияет на общие закономерности поведения диэлектрической функции $\epsilon(\Delta, q)$ [12]. Влияет уширение спектров потерь в первую очередь на величину собственной энергии плазмонов $\hbar\omega_P$. При широких спектрах потерь трудно отделить максимумы, обусловленные межзонными переходами от собственно плазмонных максимумов.

Неупругое рассеяние плазмонов на электронах в системах пониженной размерности может стать причиной появления наряду с положительной ($D > 0$) также и отрицательной ($D < 0$) дисперсии плазмонов [13].

В настоящей работе предполагается, что основная причина нестандартной дисперсии $\pi + \sigma$ -плазмонов в графите (рис. 3) заключается в особенностях зонного

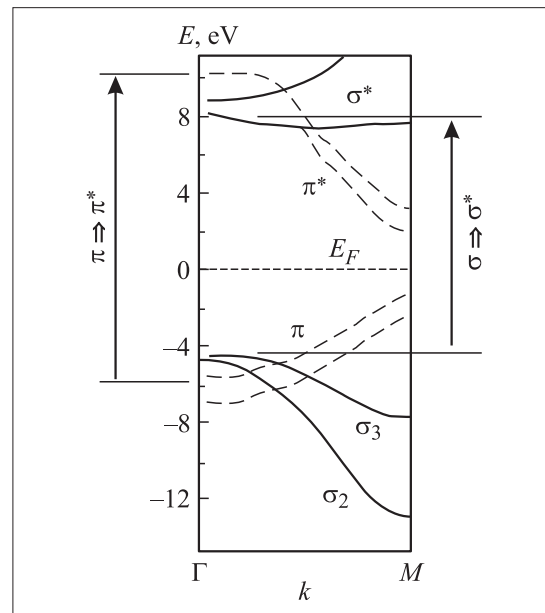


Рис. 5. Фрагмент дисперсии валентных электронов в графите вдоль слоевого направления GM в зоне Бриллюэна. π и σ обозначают симметрию подзон. Вертикальные стрелки показывают межзонные переходы в центре зоны Бриллюэна. Нулевое значение энергии связи электронов совмещено с энергией Ферми (E_F).

Энергия (eV) межзонных вертикальных переходов в точках Γ и M зоны Бриллюэна графита [16]

С сохранением симметрии волновых функций							
$\pi \rightarrow \pi^*$				$\sigma \rightarrow \sigma^*$			
Γ		M		Γ		M	
18		4.5		13(6.7)		14.5	
С изменением симметрии волновых функций							
$\pi \rightarrow \sigma^*$		$\sigma_1 \rightarrow \pi^*$		$\sigma_2 \rightarrow \pi^*$		$\sigma_3 \rightarrow \pi^*$	
Γ	M	Γ	M	Γ	M	Γ	M
15	11	31	16	16	16	16	9

строения и анизотропии этого кристалла. На рис. 5 приведен фрагмент дисперсии электронных π - и σ -подзон в графите по данным работы [14]. За начало отсчета энергии выбрана энергия Ферми. Знак * отмечает электронные состояния зоны проводимости. Сплошными линиями на рис. 5 представлена дисперсия σ -электронов, а штриховыми линиями — π -электронов. Видна зеркальная симметрия электронных подзон и π - и σ -типа относительно этого уровня энергии. Вертикальные стрелки, снабженные обозначениями « $\pi \Rightarrow \pi^*$ » и « $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ », показывают межзонные переходы с сохранением симметрии волновых функций в центре (точке Γ) зоны Бриллюэна (ЗБ). Требование к сохранению четности (симметрии) волновых функций электронов обусловлено правилами отбора при дипольных внутрислоевых межзонных переходах [15]. Заметим, что нарушение этих условий вызывает появление межзонных переходов мультипольного типа.

В таблице приведены значения энергий межзонных переходов в графите из [16]. Энергия межзонных переходов типа $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ в центре ЗБ (см. таблицу) составляет $\cong 13$ eV. Величина энергий межзонных $\pi \Rightarrow \pi^*$ переходов в центре ЗБ равна ≈ 18 eV. При увеличении волнового числа k (смещение вправо от Γ к M на рис. 5) энергия межзонных переходов $\sigma \Rightarrow \sigma^*$ типа возрастает. Это приводит к положительной дисперсии $\pi + \sigma$ -плазмонов ($D > 0$). Однако в случае возбуждения π -электронной подсистемы энергия межзонных переходов типа $\pi \Rightarrow \pi^*$ уменьшается с ростом волнового числа k . Это является причиной отрицательной дисперсии $\pi + \sigma$ -плазмонов ($D < 0$). Волновые функции π -электронов ориентированы перпендикулярно графитовой плоскости, а σ -электронов локализованы в плоскости слоя. Следовательно, положительная дисперсия ($D > 0$) соответствует продольной поляризации $\pi + \sigma$ -плазмонов, а отрицательная ($D < 0$) соответственно их поперечной поляризации [17].

Особенностью свойств объемных $\pi + \sigma$ -плазмонов в графите является наличие дублетности дисперсионных ветвей (рис. 3). Дублетность присуща в равной степени как ветвям с положительной дисперсией $\pi + \sigma$ -плазмо-

нов (G_1 и G_2), так и ветвям с отрицательной дисперсией (G'_1 и G'_2). Разумно было бы предположить, что дублетность связана с возбуждением межзонных переходов и плазмонов. Однако причиной может быть также возбуждение наряду с дипольными и мультипольными межзонных переходов π - и σ -электронов под действием быстрых электронов или электромагнитной волны. В этом случае дипольные переходы являются более интенсивными, а сопутствующие межзонные переходы более высоких порядков — менее интенсивными. Мультипольные возбуждения качественно можно сопоставить с межзонными переходами типа $\pi \Rightarrow \sigma^*$ и $\sigma \Rightarrow \pi^*$ (см. таблицу и рис. 5).

5. Заключение

Работа посвящена экспериментальному изучению дисперсии $\pi + \sigma$ -плазмонов в графите методом характеристических потерь энергии электронами на отражение. Исследование спектров потерь энергии электронами при различных углах сбора тока неупруго отраженных электронов показало, что дисперсия $\pi + \sigma$ -плазмонов имеет достаточно сложный характер. Плазменные ветви $\pi + \sigma$ -плазмонов дублетны. Установлено, что внутрислоевые $\pi + \sigma$ -плазмоны могут иметь как положительную дисперсию $D = \partial(\hbar\omega_p)/\partial q > 0$ (q — импульс плазмона), так и отрицательную дисперсию $D < 0$. Межслоевые плазмоны имеют большую энергию, чем внутрислоевые (30.5–33 eV), и характеризуются положительной дисперсией.

Причиной положительной дисперсии $\pi + \sigma$ -плазмонов в графите являются межзонные переходы в σ -подсистеме (продольные колебания), а отрицательной дисперсии — межзонные переходы в π -электронной подсистеме (поперечные колебания). Дублетность плазменного спектра в принципе может быть объяснена мультипольностью возбуждения $\pi + \sigma$ -валентной системы графита.

Автор выражает благодарность М.М. Бржезинской, И.В. Воиноквой и В.В. Шнитову за помощь в подготовке статьи и предоставление необходимых материалов.

Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Topics in applied physics. Springer-Verlag, Berlin (2001). Vol. 80. P. 447.
- [2] B. Vasvari. Phys. Rev. B **55**, 12, 7993 (1997).
- [3] S. Logothetidis. Diamond and related materials **12**, 141 (2003).
- [4] H. Raether. Excitation of plasmons and interband transitions by electrons. Springer-Verlag, Berlin (1980). P. 192.
- [5] C. Yannouleas, E. Bogachek, U. Landman. Phys. Rev. B **53**, 10, 225 (1996).
- [6] S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa. Chem. Phys. Lett. **332**, 93 (2000).

- [7] Е.М. Байтингер, М.М. Бржезинская, В.В. Шнитов. Химическая физика и мезоскопия **4**, 2, 178 (2002).
- [8] V.V. Shnitov, V.M. Mikoushkin. Zacharevich 14-th Europ. Conf. on Surface Science (ECOSS-14). Leipzig (1994). P. 76.
- [9] L. Papagno, L. Caputi. Surf. Sci. **125**, 2, 530 (1983).
- [10] L. Vitali, M.A. Schneider, K. Kern, L. Wirtz, A. Rubio. Phys. Rev. B **69**, 121, 414(R) (2004).
- [11] S. Xu, J. Cao, C.C. Miller, D.A. Mantell, R. Miller, Y. Gao. Phys. Rev. Lett. **76**, 3, 483 (1996).
- [12] U. Kreibitz, M. Vollmer. Optical properties of metal clusters. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (1995). 532 p.
- [13] Ф. Клеммоу, Дж. Доуэрти. Электродинамика частиц и плазмы, пер. с англ. Мир, М. (1996). 526 с.
- [14] R. Tatar, S. Rabii. Phys. Rev. B **25**, 6, 4126 (1982).
- [15] Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах, пер. с англ. / Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. Наука, М. (1982).
- [16] Е.М. Байтингер. Электронная структура конденсированного углерода. Из-во УрГУ, Свердловск (1988). 152 с.
- [17] S.Y. Park, D. Stround. Phys. Rev. B **69**, 125418 (2004).