

16,17

## Проявление Оже-процессов в $C1s$ -спутеллитных спектрах одностенных углеродных нанотрубок

© М.М. Бржезинская<sup>1</sup>, Л.А. Песин<sup>2</sup>, В.М. Морилова<sup>2</sup>, Е.М. Байтингер<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,  
Berlin, Germany

<sup>2</sup> Челябинский государственный педагогический университет,  
Челябинск, Россия

<sup>3</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung,  
Berlin, Germany

E-mail: mmb74@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 февраля 2012 г.)

Используя оборудование Российско-германского канала синхротронного излучения электронного накопителя БЭССИ II, с высоким энергетическим разрешением измерены спутеллитные спектры, сопутствующие  $C1s$ -основным линиям в одностенных углеродных нанотрубках и высокоупорядоченном пирографите. Обнаружены и исследованы Оже-спектры, сопутствующие встряхиванию валентной системы углерода остовой вакансией. Оже-спектры исследованных одностенных углеродных нанотрубок и высокоупорядоченного пирографита обусловлены аннигиляцией возбужденного  $\pi^*$ -электрона с дыркой в  $\pi$ -подзоне. Установлено, что электронные состояния в зоне проводимости имеют  $3\pi^*(G, K, M)$  симметрию: т.е. соответствуют плоской  $3\pi^*$ -подзоне, которая локализована выше уровня Ферми на 12–13 eV. Выяснено, что при встряске валентной системы возбужденным остовом общие закономерности распределения электронных состояний в ней деформируются несущественно.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-германская лаборатория БЭССИ“.

### 1. Введение

Использование синхротронного излучения существенно расширяет возможности фотоэлектронной спектроскопии [1,2]. Это относится и к исследованию электронного строения углеродных нанотрубок [3]. Особый интерес для исследователей представляют спутеллиты, которые существуют вблизи остовных линий углерода в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (*x-ray photoelectron spectra*, XPS) углеродных материалов [4]. Спутеллиты вблизи остовных линий возникают в результате встряски (*shake-up* процессов) электронной системы атома остовой вакансией. Механизм этого процесса достаточно сложен [5]. Суть его в том, что после образования остовой вакансии валентные электроны под действием ее поля перемещаются из основного состояния  $i$  с энергией  $E_i$  на некоторую виртуальную возбужденную орбиталь  $f$  с энергией  $E_f$ . Межзонные переходы, описываемые выражением

$$P(i \rightarrow f) = \int \varphi_i^* \varphi_f dV \quad (1)$$

называют монополярными, поскольку сохраняются все квантовые числа, характеризующие начальное состояние  $i$ -атомной системы. Спутеллитные спектры несут важную информацию об электронном строении объектов и используются для исследования, в частности, углеродных нанотрубок.

Основные физические закономерности образования *shake-up* спутеллитов вблизи остовных линий в углерод-

ных материалах пониженной размерности впервые рассмотрены на примере бензолного кольца, которое является основным элементом структуры нанотрубок [6]. Для фуллерена и нанотрубок относительная интенсивность спутеллитов составляет небольшую величину 2–7% от интенсивности собственно  $C1s$ -спектра [7].

Статья посвящена экспериментальному изучению особенностей спутеллитных спектров вблизи  $C1s$ -линии в одностенных углеродных нанотрубках (*single-walled carbon nanotubes*, SWNTs). Основные максимумы и особенности спутеллитных спектров обусловлены как межзонными переходами, так и коллективными колебаниями  $\pi$ - и  $\pi + \sigma$ -электронно-дырочных пар [8]. Однако в данной статье подробно исследовались Оже-спектры, которые сопутствуют спутеллитам при образовании валентных вакансий.

### 2. Экспериментальная часть

Одностенные углеродные нанотрубки (SWNTs) были синтезированы электродуговым методом с использованием никель-иттриевого катализатора. Первичные продукты конденсации, содержащие 15–20 wt.% SWNTs, очищались от аморфного углерода и металл-катализатора многократным окислением на воздухе при температурах до 550°C, чередуемым с промывкой в соляной кислоте [9]. В результате очистки были получены нанотрубки в виде SWNT-порошка с содержанием основного вещества около 80–85 wt.%. Очищенные на-

нотрубки имели узкое распределение по диаметру около среднего значения 1.5 nm и находились в SWNT-порошке в сильно агрегированном состоянии в виде тяжелей, пленок-микросталлов и ковров, имеющих поликристаллическую структуру [10]. Диспергирование SWNT-порошка в водном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) позволяет методом седиментации отделить основную примесь из крупных графитовых частиц от нанотрубок. Таким образом получались SWNTs высокой чистоты с содержанием основного вещества более 98–99 wt.% и небольшой примесью ультрадисперсных частиц графитизированной сажи размером менее 20 nm.

Кристалл высоко упорядоченного пирографита (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) со степенью совершенства Grade SPI-1 был приобретен в SPI Supplies.

Исследования XPS выполнены с использованием оборудования Российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя БЭССИ II (г. Берлин) [11]. Подготовка образцов для измерений XPS осуществлялась на воздухе. Порошки исследуемых одностенных нанотрубок втирались в рифленую поверхность полоски металлического индия размером  $7 \times 7 \text{ mm}^2$  так, чтобы обеспечить однородное покрытие поверхности подложки. Образец укреплялся на специальном держателе, который с помощью системы передачи (трансфера) образцов переносился из камеры загрузки (load-lock) с давлением остаточных газов  $\sim 10\text{--}8 \text{ Torr}$  в препаративную камеру с давлением остаточных газов  $\sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ , а затем с помощью второго трансфера переносился в измерительную камеру спектрометра со сверхвысоким вакуумом  $2 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$  и крепился там на манипуляторе. Образец располагался под углом  $\sim 45^\circ$  к падающему пучку СИ.

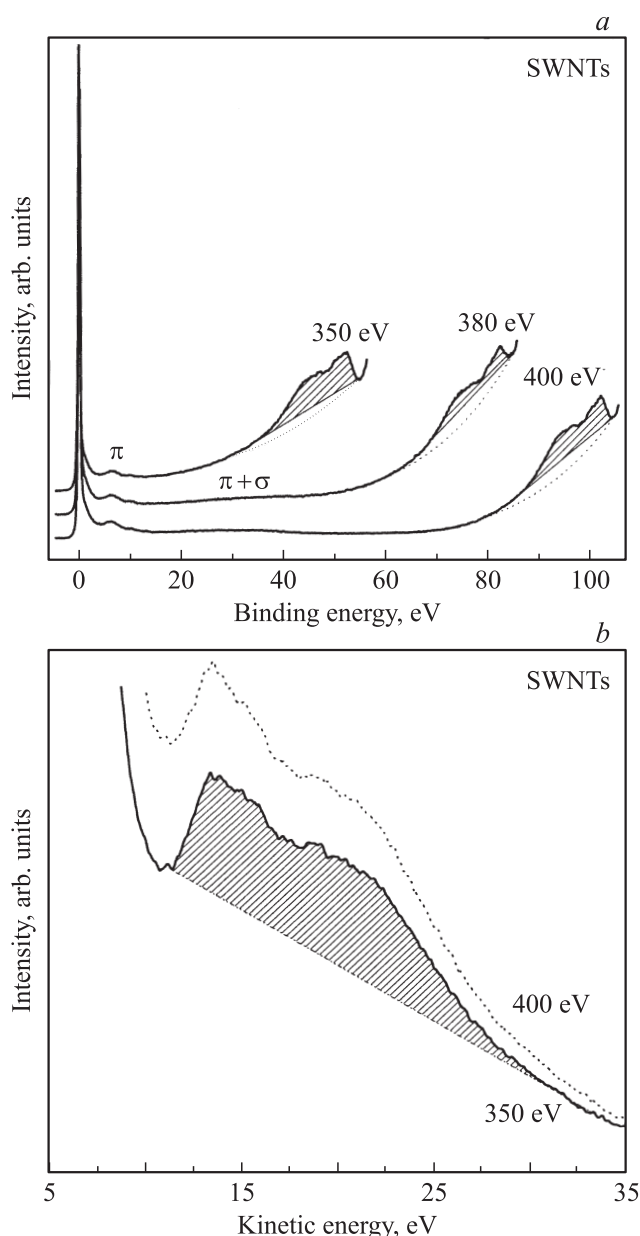
Для сравнения эксперименты проведены также на образце высокоориентированного пирографита (HOPG), который являлся тест-объектом. Кристалл HOPG монтировался непосредственно на держателе.

Фотоэлектронные спектры  $C1s$ -спутников и валентной зоны измерены в режиме регистрации нормальной фотоэмиссии, используя измерительную станцию российско-германской лаборатории со  $180^\circ$ -полусферическим анализатором Phoibos 150 (фирма-производитель Specs), разрешение которого во время записи спектров составляло 50–200 meV. Калибровка анализатора по энергии была осуществлена по фотоэлектронным спектрам  $4f_{7/2,5/2}$ -электронов атомов золота. Калибровка монохроматора производилась путем записи основных фотоэлектронных линий  $C1s$ -спектров, возбуждаемых излучением, которое отражалось от дифракционной решетки в первом и втором порядках дифракции. Энергия фотонов варьировалась от 325 до 1030 eV. Для всех образцов с целью контроля их химического состава записывались обзорные фотоэлектронные спектры при энергии возбуждения 1030 eV в диапазоне энергий связи 0–900 eV. Они не показали наличия инородных включений в образцы. В процессе измерений заметных

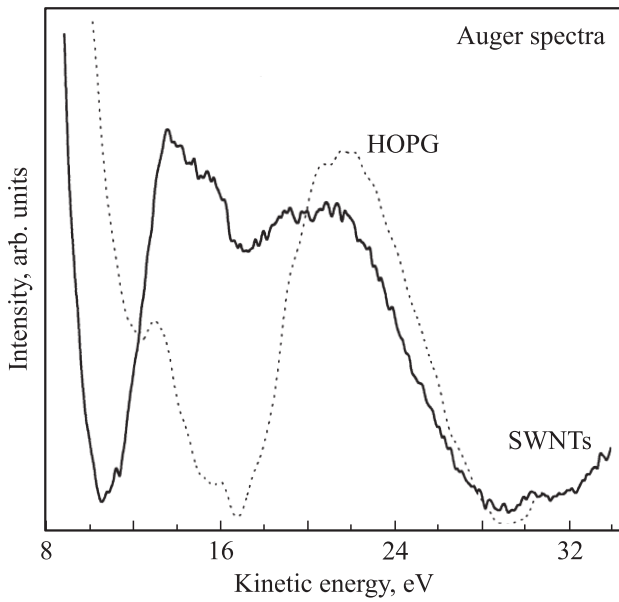
эффектов зарядки образцов, облучаемых интенсивным пучком монохроматизированного СИ, не наблюдалось.

### 3. Описание результатов

Часть спутных спектров SWNTs приведена на рис. 1: *a* представлена зависимость интенсивности фотоэмиссии от энергии связи для трех энергий фотонов 350, 380 и 400 eV, *b* в зависимости от кинетической



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности фотоэлектронных спутных спектров одностенных углеродных нанотрубок: (a) от энергии связи и (b) от кинетической энергии фотоэлектронов. Цифры у спектральных кривых соответствуют энергии фотонов. Затенены Оже-компоненты спектров. Особенности в спектрах, связанные с возбуждением плазмонов обозначены  $\pi$  и  $\pi + \sigma$ .



**Рис. 2.** Оже спектры одностенных углеродных нанотрубок и графита (пунктир).

энергии фотоэлектронов. На рис. 1, *a* за начало отсчета энергии связи выбрано значение 284.8 eV, которое соответствует максимуму C1s-спектра.

Коллективные (плазменные) возбуждения на рис. 1, *a* отмечены буквами  $\pi$  и  $\pi + \sigma$  соответственно, для  $\pi$ -плазмонов и  $\pi + \sigma$ -плазмонов. Интенсивность  $\pi + \sigma$ -плазменных потерь зависит от энергии фотонов: увеличивается с ростом энергии СИ.

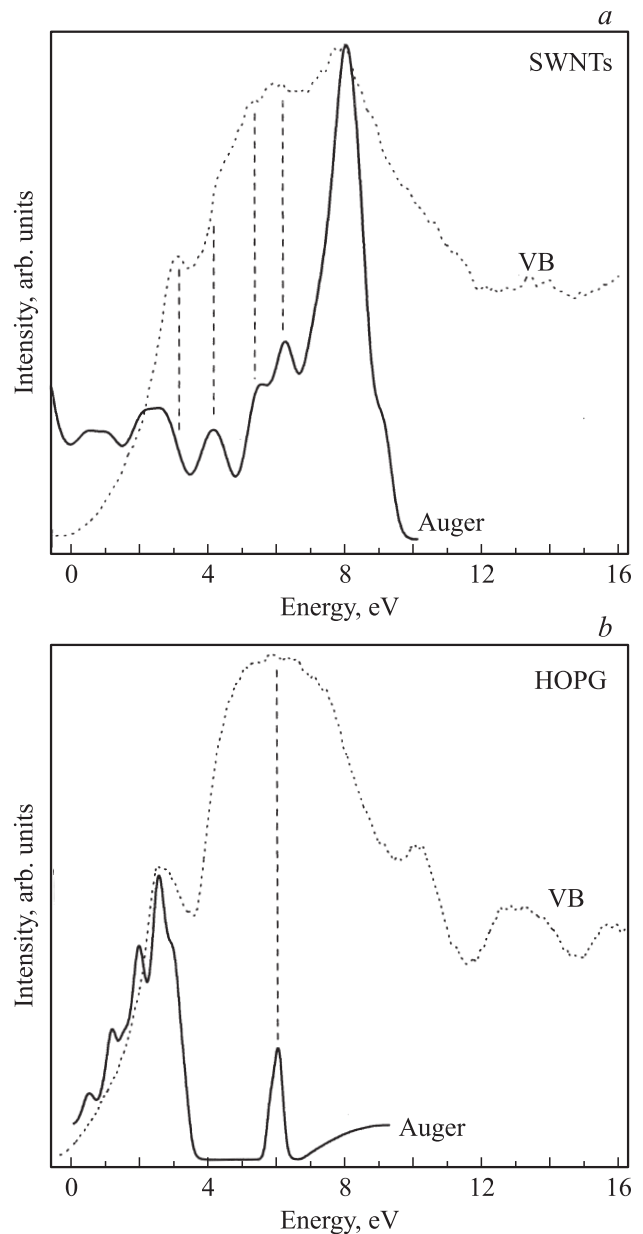
Затененные участки спектра соответствуют Оже-эмиссии и охватывают интервал кинетических энергий от 15 до 30 eV (рис. 1, *b*). Форма их и положение на оси кинетических энергий не зависит от энергии фотонов. Тест-объект HOPG также демонстрирует аналогичную форму спутных спектров. Чтобы подтвердить этот факт на рис. 2 приведены два Оже-спектра: SWNTs и HOPG (пунктир).

Оже-спектры, представленные на рис. 2, получены после вычитания фона и нормировки по вертикальной шкале. Общим в обоих спектрах является как приблизительно одинаковая ширина спектров, так и наличие двух максимумов при кинетической энергии  $\sim 13$  eV и  $\sim 21$  eV. Однако соотношение относительных интенсивностей этих максимумов различно: в Оже-спектре SWNTs доминирует первый, а Оже-спектре HOPG доминирует второй максимум.

Осуществлена процедура обращения самосвертки Оже-спектров SWNTs и тест-объекта для сопоставления с валентными состояниями в валентной зоне (valence band, VB). Распределение интенсивности в валентной зоне SWNTs измерено при энергии фотонов 77 eV, а для HOPG — при энергии 125 eV. Результаты приведены графически на рис. 3: сплошные линии для обращен-

ных Оже-спектров, а пунктирные — для валентных состояний.

Совмещены оба вида спектров по положению нулевого уровня, соответствующего энергии Ферми. По вертикальной шкале это совмещение произведено по высоте соответствующего максимума. Оже-спектры включают лишь  $\pi$ -электронные состояния. Для SWNTs (рис. 3, *a*) согласие между двумя спектрами разной природы можно считать удовлетворительным. Вертикальные линии нанесены здесь для лучшего сопоставления тонких особенностей двух спектров. В случае графита (рис. 3, *b*) Оже-спектры демонстрируют некоторую тонкую струк-



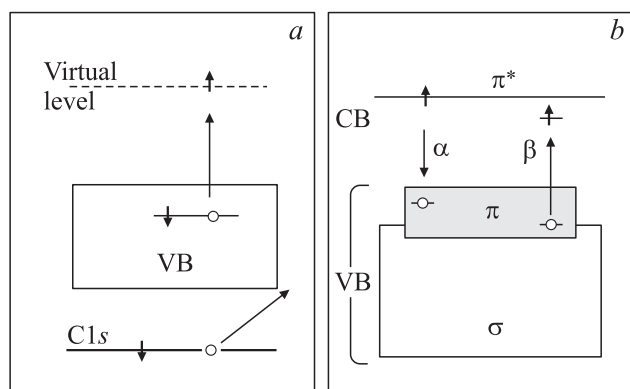
**Рис. 3.** Сопоставление обращенных Оже-спектров со спектрами валентных состояний (пунктир) для: (а) SWNTs и (b) HOPG. Вертикальные тонкие линии нанесены для лучшего сопоставления особенностей в спектрах разной природы.

туру вблизи уровня Ферми, которая отсутствует в фотоэлектронном спектре валентных состояний (пунктир).

#### 4. Обсуждение результатов

Выражение (1) представляет общую формулу для вероятности shake-up процессов. На рис. 4 представлена упрощенная двухстадийная схема из работы [12], которая позволяет качественно понять закономерности shake-up встряски атомной системы при образовании в ней основной вакансии. Возбужденное рентгеновским фотоном состояние атомной системы (рис. 4, *a*) считается исходным. Условно выброс основного фотоэлектрона на рис. 4, *a* обозначен наклонной стрелкой. На первой ступени дырка появляется на основном уровне, однако атом еще не испустил валентный электрон. На второй ступени shake-up процесса происходит выброс валентного электрона на некоторый виртуальный уровень. В обоих состояниях предполагается, что заряд ядра увеличился на единицу. Указанное схематическое представление ограничено, поскольку не учитывает возможности иных эффектов, например, образования коллективных колебаний возбужденной системы или Оже-процессов. Потери энергии фотоэлектроном при указанных двух ступенях приводят к кажущемуся уменьшению энергии вылетевшего  $1s$ -электрона. Это и есть спутные спектры (см. рис. 1, *a*). Важно подчеркнуть, что конечным состоянием shake-up процесса является атомная система с дыркой в валентной зоне (VB) и возбужденным электроном в зоне проводимости (conductance band, CB).

На рис. 4, *b* показано как наличие этой электрон-дырочной пары стимулирует Оже-процесс с условной формулой CVV. Качественно последовательность протекания CVV процесса заключается в аннигиляции электрон-дырочной пары (стрелка  $\alpha$  на рис. 4, *b*) на



**Рис. 4.** Схематическое представление shake-up процесса [12] (*a*) и CVV-процесса (*b*). Обозначения: VB и CB — валентная зона и зона проводимости, соответственно,  $\pi$  и  $\sigma$  — обозначения подзон,  $\pi^*$  — уровень в зоне проводимости,  $\alpha$  и  $\beta$  — обозначения межзонных переходов типа CV и VC соответственно. Жирные вертикальные стрелки соответствуют электронам, а кружки — дыркам.

Расчетные значения энергии в СВ HOPG по данным [13]

Точка в зоне Бриллюэна с указанием симметрии состояния	Энергия в зоне проводимости ( $E_F = 0$ ) в eV
$\pi^*(M)$	$\sim 2$
$\sigma^*(\Gamma)$	7–8
$\pi^*(\Gamma)$	9.5–11
$3\pi^*(\Gamma, K, M)$	12–13
$\sigma_1^*(\Gamma, M, K)$	20

Примечание: В скобках указаны общепринятые обозначения точек высокой симметрии обратной решетки HOPG.

первом этапе. На втором этапе происходит безизлучательная передача образовавшегося избытка энергии электрону в VB и, наконец, на заключительном третьем этапе происходит межзонный переход этого возбужденного электрона на свободный уровень в СВ (стрелка  $\beta$  на рис. 4, *b*). Кинетическая энергия этих последних электронов в обсуждаемом случае Оже-процессов в SWNTs и HOPG, как следует из эксперимента (см. рис. 1, *b*), превышает величину 10 eV относительно уровня Ферми.

В таблице представлены значения энергии в особых точках СВ HOPG по данным расчетов [13].

В соответствии с данными таблицы и экспериментальными результатами (рис. 1) начальными состояниями при аннигиляции электрон-дырочной пары ( $\alpha$  на рис. 4, *b*) могут быть только  $\pi^*(\Gamma)$  и/или  $3\pi^*(\Gamma, K, M)$  свободные состояния (соответствующий уровень условно обозначен на рис. 4, *b* как  $\pi^*$ ). Поскольку shake-up-процесс характеризуется монополярностью межзонных переходов, на рис. 4, *b* показан Оже-процесс только из  $\pi$ -подзоны (затененный прямоугольник). Это полностью соответствует результатам, приведенным на рис. 3. Действительно обращенные CVV-спектры SWNTs и HOPG хорошо коррелируют с теми состояниями валентной полосы, которые обусловлены  $\pi$ -подзоной.

#### 5. Заключение

В статье представлены новые результаты экспериментального исследования спутных спектров, сопутствующих  $C1s$ -основным линиям в одностенных углеродных нанотрубках и графите. Обнаружены и исследованы Оже-спектры, сопутствующие встряхиванию валентной системы углерода основной вакансии. Оже-спектры исследованных SWNTs и HOPG характеризуются условной формулой CVV и обусловлены аннигиляцией возбужденного  $\pi^*$ -электрона с дыркой в  $\pi$ -подзоне. Путем сопоставления с известными расчетами электронной структуры графита (таблица) установлено, что электронные состояния в зоне проводимости имеют  $3\pi^*(\Gamma, K, M)$  симметрию: т.е. соответствуют плоской  $3\pi^*$ -подзоне, которая локализована выше уровня Ферми на 12–13 eV. Форма обращенных Оже-спектров удовлетворительно воспроизводит форму валентных  $\pi$ -состояний. Это свидетельствует о том, что при встряске

валентной системы возбужденным остовом общие закономерности распределения электронных состояний в ней деформируются несущественно. Этот результат полностью соответствует расчетным данным работы [6], в которой показано, что учет влияния межэлектронного отталкивания в бензольном кольце приводит лишь к некоторому несимметричному уширению спутного спектра по сравнению с одноэлектронным приближением, причем „хвост“ этого распределения направлен в сторону больших энергий. Это можно качественно объяснить тем, что межэлектронное отталкивание способствует увеличению энергии межзонного перехода, однако само это взаимодействие оказывается существенным только для энергий, близких к одноэлектронным.

## Список литературы

- [1] К. Кодлинг, В. Гудат, Э. Кох, А. Когани, К. Кунц, Д. Линч, Э. Роу, Б. Зоннтаг, И. Тойозава. Синхротронное излучение, свойства и применения. Мир, М. (1981). 526 с.
- [2] М.П. Сих, Д. Бриггс, Дж.К. Ривьер, С. Хофман, Р.Р. Олсон, П. Палмберг, С.Т. Хов-ланд, Т.Е. Бреди, Т.Л. Барр, Н.С. Макинтайр, М.Т. Энтони, П. Свифт, Д. Шат-луорс, П.М.А. Шервуд, К.Д. Вагнер. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. Мир, М. (1987). 600 с.
- [3] М.М. Brzhezinskaya, N.A. Vinogradov, A. Zimina, V.E. Muradyan, Yu.M. Shul'ga, A.S. Vinogradov. *Appl. Phys. A*. **94**, 445 (2009).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Properties of carbon nanotubes*. Jmp. Collegt Press. (1998). 253 p.
- [5] T. Åberg. *Phys. Rev.* **156**, 35 (1967).
- [6] M.S. Deleuze, M.G. Giuffreda, J.-P. Francois, L.S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **112**, 5325 (2000).
- [7] B. Gao, Z. Wu, Y. Luo. *J. Chem. Phys.* **128**, 234 704 (2008).
- [8] H. Raether. *Excitation of plasmons and interband transition by electrons*. Springer-Verlag (1980). P. 192.
- [9] A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, A.V. Raevskii, A.G. Ryabenko, D.N. Zakharov, G.I. Zvereva. *Eurasian Chem. Tech. J.* **5**, 7 (2003).
- [10] A.V. Krestinin, A.V. Raevskii, N.A. Kiselev G.I. Zvereva, O.M. Zhigalina, O.I. Kolesova. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 529 (2003).
- [11] S.L. Molodtsov, S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh, I.E. Iossifov, R. Follath, S.A. Gorovikov, M.M. Brzhezinskaya, Yu.S. Dedkov, R. Puettnner, J.-S. Schmidt, V.K. Adamchuk, W. Gudat, G. Kaindl. *Appl. Phys. A*. **94**, 501 (2009).
- [12] B. Brena, S. Carniato, Y. Luo. *J. Chem. Phys.* **122**, 184 316 (2005).
- [13] R. Tatar, S. Rabii. *Phys. Rev. B* **25**, 4126 (1982).