

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

С использованием оборудования Российско-Германского канала станции RGL (BESSY II, Германия), лабораторного спектрометра Kratos Axis Ultra DLD и просвечивающего электронного микроскопа получены данные о химическом состоянии МУНТ и их структуре после облучения импульсным ионным пучком наносекундной длительности. Показано, что импульсное ионное облучение приводит к формированию новых структурных образований: тонких нанотрубок с внешним диаметром ~ 5 нм, структур с размером до ~ 20 нм, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, а также углерода луковичной формы с характерным размером ~ 5 нм. Образование новых структур, является одной из причин увеличения доли атомов углерода в sp^3 -гибридизированных в поверхностном слое МУНТ.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, импульсный ионный пучок, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray Auger-electron spectroscopy, углерод луковичной формы, sp^3 .

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. На настоящий момент известны различные аллотропные формы углерода, такие как углеродные нанотрубки, фуллерены, графен, углерод луковичной формы, наноалмазы и др. Данные материалы являются перспективными для их применения в качестве холодных полевых эмиттеров, компонентов газовых сенсоров, а также устройств хранения и преобразования энергии [1]. Многие физико-химические свойства подобных структур в значительной степени зависят от химического состояния поверхностных атомов. Использование поверхностно чувствительных рентгеноэлектронных методов ХАЕС (X-ray Auger Electron Spectroscopy) и ХПС (X-ray Photoelectron Spectroscopy) позволяет провести химический анализ атомов в приповерхностной области данных структур [2–4]. Анализ первой производной оже-спектра С KVV методом ХАЕС позволяет получить количественную информацию о доле атомов углерода в sp^2 - и sp^3 -гибридизации. Ценную информацию о распределении плотности занятых электронных состояний вблизи уровня Ферми также можно получить из анали-

за спектров электронов валентной зоны. В то же время количественный анализ sp^2 и sp^3 состояний по данным валентной зоны затруднен, что связано с чувствительностью валентной зоны не только к химическому составу, но также и к физическому расположению атомов [4].

В настоящее время повышенный интерес вызывает возможность трансформации углеродных материалов посредством импульсного энергетического, например лазерного, воздействия [5]. Одним из перспективных методов модифицирования материалов является применение импульсных ионных пучков [6]. Данное воздействие способно за счет сильно неравновесных термомеханических процессов, протекающих за короткий промежуток времени ($\sim 10^{-9}$ – 10^{-6} с), высоких градиентов температуры и давления, изменять морфологию, атомную и электронную структуру, а также формировать новые фазовые состояния в материале.

В данной работе проведено исследование изменения структуры и химического состояния атомов углерода в МУНТ ориентированных перпендику-

лярно подложке вследствие воздействия импульсного ионного воздействия с различной кратностью облучения по данным просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноэлектронных исследований.

Эксперимент. Слои МУНТ формировались методом газофазного химического осаждения при пиролизе смеси ацетонитрила и ферроцена на подложках из монокристаллического кремния с поверхностным термическим окислом. Облучение слоев ориентированных МУНТ проводилось импульсным ионным пучком на ускорителе ТЕМП 4М [7] в Томском политехническом университете со следующими параметрами: состав пучка H^+ — 15 %, C^+ — 85 %, энергия 250 keV, длительности импульса 120 ps, плотность энергии $0,5 \text{ J/cm}^2$ (плотность тока $\sim 20 \text{ A/cm}^2$) количество импульсов 1 и 10.

Морфология и структурное состояние исходных и облученных слоев МУНТ изучались с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM — high-resolution transmission electron microscopy) на микроскопе JEOL JEM 2100. Исследование трансформации электронной структуры анализируемых образцов осуществлялось с применением поверхностно-чувствительного метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy — XPS), реализованного на станции RGL (Russian-

German Laboratory) Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II (г. Берлин) и на аналитическом комплексе Kratos Axis Ultra DLD. Измерения на станции RGL проводились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере не выше $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Спектры фотоэмиссии валентных электронов регистрировались при энергии квантов возбуждающего излучения 75 и 125 eV с использованием полусферического анализатора Phoibos 150. Накопление спектров осуществлялось в режиме постоянной энергии пропускания анализатора при энергии пропускания 5 eV. Шаг по энергии составлял 0,05 eV. Угол регистрации фотоэлектронов между плоскостью образца и осью анализатора — 60° . Оценочная глубина выхода валентных фотоэлектронов согласно расчетам Tanuma и др. [8] $\sim 0,5 \text{ nm}$.

Спектры оже-спектры углерода (C KVV) на аналитическом комплексе Kratos Axis Ultra DLD возбуждались с использованием AlK_α источника ($h\nu = 1487 \text{ eV}$). Вакуум в аналитической камере поддерживался на уровне $4 \cdot 10^{-10}$ Торр. Накопление спектров осуществлялось с применением полусферического анализатора при энергии пропускания 80 eV и с шагом по энергии 0,05 eV. Угол регистрации оже- и фотоэлектронов между плоскостью образца и осью анализатора — 30° . Глубина выхода оже-

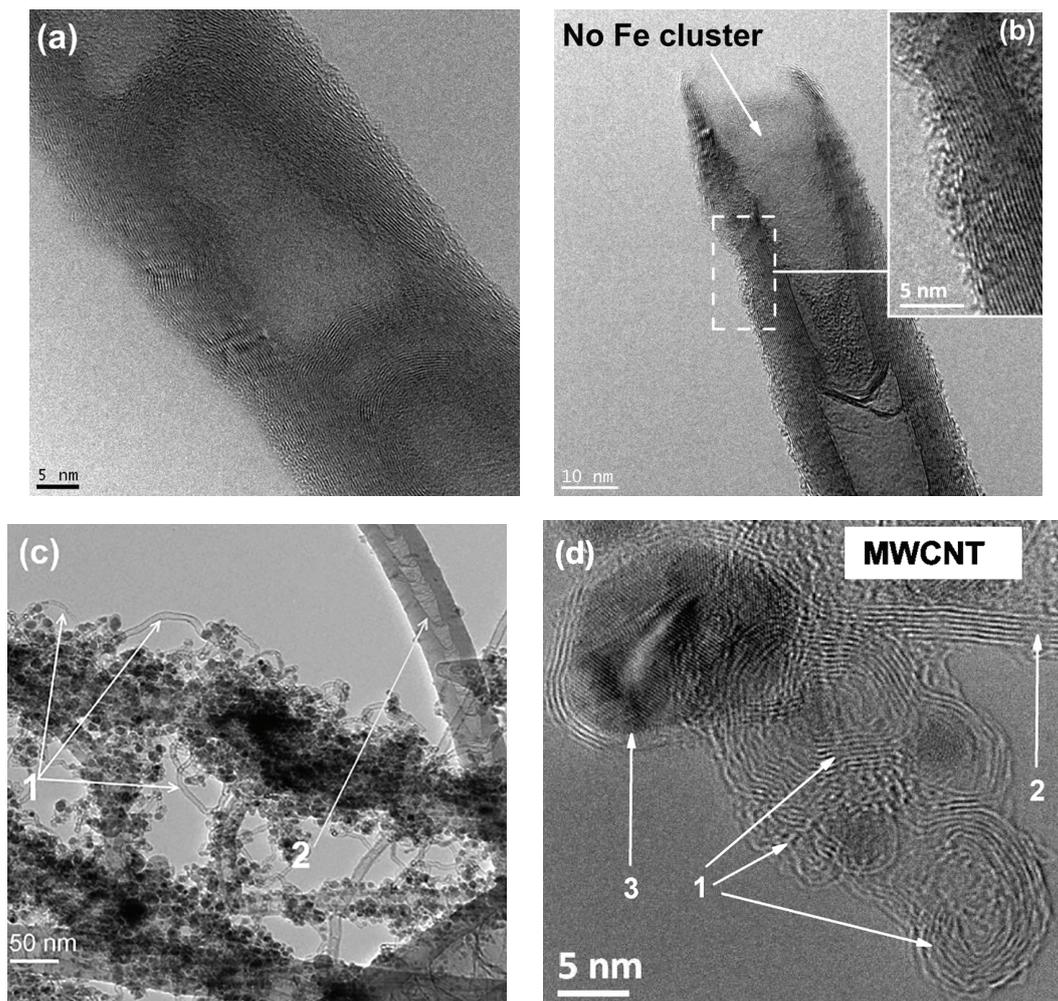


Рис. 1. ПЭМ изображения (a) исходных МУНТ, (b) однократно облученных (на вставке область с поврежденными стенками нанотрубки) и десятикратно облученных с плотностью энергии $0,5 \text{ J/cm}^2$: (c) 1 — тонкие МУНТ, 2 — МУНТ; (d) 1 — углерод луковичной формы, 2 — графеновые слои МУНТ, 3 — инкапсулированная частица железа в графитовой оболочке

электронов при данном угле регистрации составляла $\sim 0,5$ nm [8].

Результаты и их обсуждение. Анализ изображений индивидуальных МУНТ в исходных образцах (рис. 1а) показал, что они обладают бамбукообразной структурой со средним диаметром ~ 40 nm. На поверхности нанотрубок присутствуют включения из аморфного углерода (разориентированные микрофрагменты графеновых плоскостей) толщиной до 1 nm.

Исследование методом ПЭМ однократно облученных МУНТ при плотности энергии импульсного ионного пучка показало наличие значительного количества областей с поврежденными (дефектными) поверхностными слоями нанотрубок и аморфного углерода (рис. 1б).

Исследование десятикратно облученных МУНТ показало существенные изменения в структуре и морфологии нанотрубок (рис. 1с) в сравнении с однократно облученными МУНТ (рис. 1б). На поверхностях отдельных МУНТ наблюдается формирование тонких нанотрубок с внешним диаметром ~ 5 nm (рис. 1д), структур с размером до ~ 20 nm, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке (темные образования), а также образование углерода луковичной формы с размером ~ 5 nm (рис. 1д). При этом рост тонких МУНТ наблюдается именно в местах скопления частиц катализатора на боковых поверхностях МУНТ. Возможной причиной формирования тонких МУНТ является образование, накопление определенного количества турбостратного (аморфного) углерода на поверхностях МУНТ и удаление частиц железа из вершин углеродных нанотрубок, их осаждение на внешние стенки нанотрубок с последующей диффузией турбостратного углерода через поверхности частиц железа. Образование луковично-подобного углерода может происходить из аморфного (слабосвязанного с графеновыми слоями МУНТ) углерода вследствие значительной разницы в температуре на участках поверхности МУНТ, вызванной высокими скоростями нагрева, охлаждения ($\Delta T/\Delta t \sim 10^7 - 10^{11}$ K/s) при импульсном ионном воздействии.

На рис. 2 приведены дифференцированные С KVV оже-спектры углерода МУНТ до и после ионно-пучковой обработки, которые имеют фиксированный максимум на энергии ~ 253 eV, в то время как положение минимума производной спектра и форма линии меняются в зависимости от кратности импульсов облучения. Наибольшие изменения наблюдаются в спектре образца, облученного десятью импульсами (рис. 2), а именно: уменьшается расстояние между максимумом и минимумом основной особенности линии С KVV (D-параметр), а положение минимума оже-спектра смещается в низкие кинетические энергии на значение ~ 271 eV. Для оценки доли sp^2 -гибридизированных атомов углерода в анализируемом слое исследуемых образцов была использована линейная интерполяция между значением D-параметра алмаза и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [9]. В спектре эталонного образца ВОПГ (100 % sp^2) значение данного параметра составляет 22 eV, для алмаза (100 % sp^3) — 14 eV (табл. 1).

$$sp^2 = \frac{D_s - D_D}{D_{\text{вопг}} - D_D} 100\%, \quad sp^3 = 100 - sp^2,$$

где D_s — значение D-параметра для исследуемого образца, D_D — значение D-параметра для алмаза, $D_{\text{вопг}}$ — значение D-параметра для ВОПГ. Результаты расчета доли sp^2 и sp^3 в анализируемых образцах приведены в табл. 1.

Исходя из данных, представленных в табл. 1, в поверхностном слое исходных МУНТ присутствует ~ 70 % атомов углерода в sp^2 -гибридизации, об условленных графитоподобной структурой МУНТ и ~ 30 % атомов углерода в sp^3 -гибридизации. Наличие атомов углерода в sp^3 -гибридизации, вероятно, связано с присутствием на поверхности исходных МУНТ включений из аморфного углерода, что коррелирует с данными ПЭМ (рис. 1а). Для проведения корректной количественной оценки доли атомов углерода в sp^3 -гибридизации, связанной с включениями от аморфного углерода в исходных нанотрубках, дополнительно был осуществлен отжиг МУНТ

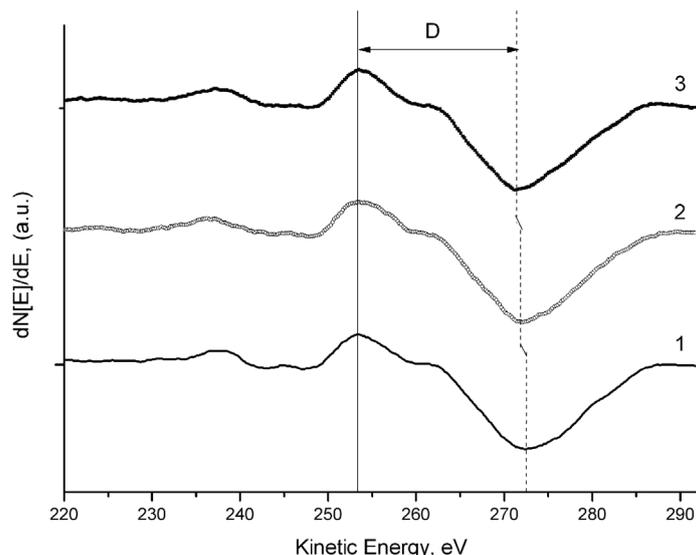
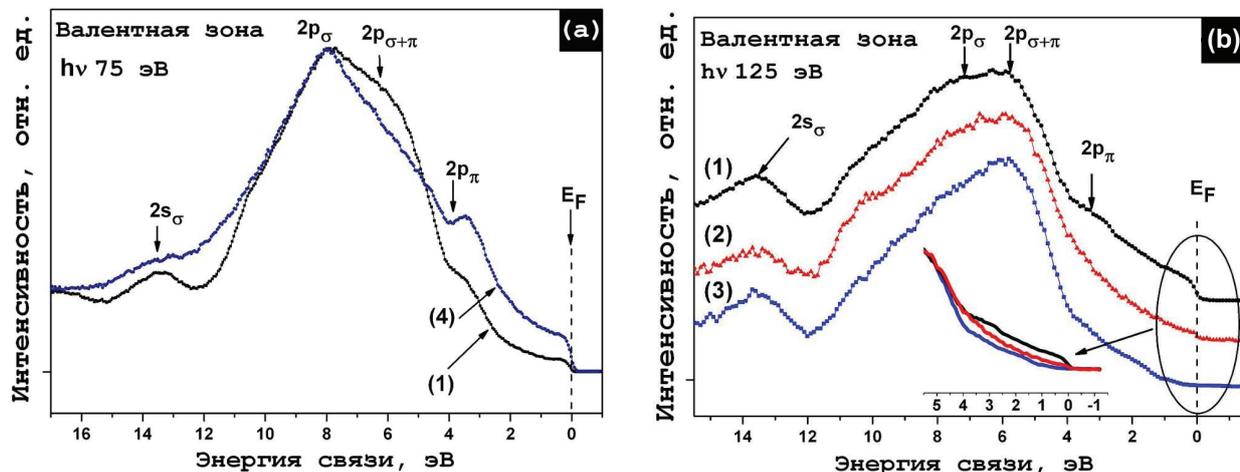


Рис. 2. Первая производная спектра С KVV по кинетической энергии:
1 — исходные МУНТ, 2 — однократно
и 3 — десятикратно облученные МУНТ

D-параметр и процентное содержание атомов углерода в sp^2 и sp^3 состоянии для исходных, отожженных и облученных МУНТ

| Образец | D параметр, eV | sp^2 , % | sp^3 , % | sp^2/sp^3 |
|--------------------------------|----------------|------------|------------|-------------|
| ВОПГ | 22 | 100 | — | — |
| Алмаз | 14 | — | 100 | — |
| Исходные МУНТ | 19,3 | 70,5 | 29,5 | 2,38 |
| Отожженные МУНТ | 21,3 | 88,1 | 11,9 | 7,40 |
| Облученные МУНТ (1 импульс) | 18,6 | 57,5 | 42,5 | 1,35 |
| Облученные МУНТ (10 импульсов) | 17,7 | 46,2 | 53,7 | 0,86 |

Рис. 3. (a), (b) XPS спектры валентной зоны для исходных МУНТ (1), облученных при плотности энергии ионного пучка $0,5 \text{ J/cm}^2$: (2) $n=1$ импульс, (3) $n=10$ импульсов, а также исходных МУНТ после отжига (4)

в вакууме при температуре 800°C . В результате было установлено, что в поверхностном слое отожженных МУНТ $\sim 88\%$ атомов углерода находится в sp^2 -гибридизации, а остальное количество атомов углерода ($\sim 12\%$) — в sp^3 -гибридизации. Таким образом, $\sim 18\%$ атомов углерода в поверхностном слое исходных МУНТ присутствует в виде аморфных включений.

Однократное воздействие импульсным ионным пучком приводит к повышению количества атомов углерода в sp^3 -гибридизации на 13% относительно исходных МУНТ, вследствие этого снижается значение параметра sp^2/sp^3 до $1,35$. При этом наименьшее значение параметра sp^2/sp^3 наблюдаются в десятикратно облученных МУНТ, которое составляет $0,86$. Это, очевидно, связано с ростом доли атомов углерода в sp^3 -гибридизации (до $\sim 54\%$) за счет существенной трансформации поверхностного слоя МУНТ при данном режиме облучения.

На рис. 3 приведены XPS спектры валентной зоны МУНТ до и после облучения импульсным ионным пучком. Для проведения качественной оценки доли атомов углерода в sp^3 -гибридизации в облученных МУНТ в качестве образцов сравнения

использовались исходные и отожженные МУНТ. В XPS спектре валентной зоны исходных МУНТ (рис. 3а) наблюдаются четыре основные особенности на энергиях связи 13 eV , 8 eV , 6 eV и $3,5 \text{ eV}$, которые отвечают $2s_\sigma$, $2p_\sigma$, $2p_{\sigma+\pi}$ и $2p_\pi$ состояниям графита соответственно [10]. Сравнительный анализ спектра исходных МУНТ и спектра МУНТ после высоковакуумного отжига (рис. 3а) показал наличие уширения линии $2p_\sigma$, ее размытие со стороны низких энергий связи, а также достаточно интенсивной линии $2s_\sigma$ в спектре образца исходных МУНТ. В спектре отожженных МУНТ линия $2p_\sigma$ более узкая, состояния $2s_\sigma$ размыты и практически отсутствуют, а также наблюдается увеличение плотности $2p_\pi$ электронов при энергии связи $3,5 \text{ eV}$. Все это указывает на дефектность поверхностных слоев исходных МУНТ, а также на наличие включений аморфного углерода и кислородсодержащих комплексов.

Однократное облучение МУНТ не приводит к существенным изменениям спектра валентной зоны в области энергий связи от 17 до 4 eV относительно спектра образца исходных МУНТ (рис. 3б). Тогда как в области спектра от 4 до 0 eV наблюдаются

ся существенное снижение интенсивности сигнала $2p_{\pi}$ электронов. Это свидетельствует об увеличении степени дефектности поверхностных слоев МУНТ, присоединении кислородсодержащих комплексов к структурным дефектам, а также о формировании новых структурных образований на поверхности нанотрубок. Десятикратное облучение МУНТ приводит к значительным изменениям в спектре валентной зоны относительно однократно облученного образца (рис. 3б). Зафиксировано увеличение интенсивности особенности, соответствующей $2p_{\sigma+\pi}$ состояниям, а также дальнейшее снижение состояний вблизи уровня Ферми. Высокая интенсивность сигнала от компонента $2p_{\sigma+\pi}$ в спектре валентной зоны десятикратно облученного образца при его отсутствии в спектре образца отожженных МУНТ дает основание полагать связь компонента $2p_{\sigma+\pi}$ с sp^3 -гибридизованными состояниями углерода, а также кислородсодержащими комплексами, закрепленными на дефектах. Таким образом, установлено, что увеличение доли атомов углерода в sp^3 -гибридизации в поверхностных слоях нанотрубок обусловлено, в частности, ионно-стимулированным образованием тонких МУНТ, формированием структур, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, а также образованием углерода луковичной формы.

Заключение. Исследовано влияние импульсно-ионного облучения на структуру и химическое состояние МУНТ. Установлено, что однократное облучение приводит к повреждению внешних стенок МУНТ, а повышение кратности до десяти импульсов облучения приводит к формированию новых структурных образований: тонких нанотрубок с внешним диаметром ~ 5 нм, структур с размером до ~ 20 нм, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, а также углерода луковичной формы с характерным размером ~ 5 нм. Формирование данных структур является одной из причин увеличения доли атомов углерода в sp^3 -гибридизованных в поверхностном слое МУНТ. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для разработки подходов к направленной модификации углеродных наноматериалов с целью управления их физико-химическими свойствами для их применения в качестве компонентов электронных устройств.

Благодарности

Автор выражает благодарность Болотову Валерию Викторовичу за продуктивную дискуссию в обсуждении результатов.

Библиографический список

1. Chen J. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries // *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 56–183. DOI: 10.3390/ma6010156.
2. Zhu Y., Yi T., Zheng B. [et al.]. The interaction of C_{60} fullerene and carbon nanotube with Ar ion beam // *Applied Surface Science*. 1999. Vol. 137. P. 83–90. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00372-9.
3. Al-Harathi S. H., Elzain M. [et al.]. Unusual surface and edge morphologies, sp^2 to sp^3 hybridized transformation and electronic damage after Ar⁺ ion irradiation of few-layer graphene surfaces // *Nanoscale research letters*. 2012. Vol. 466. P. 1–11. DOI: 10.1186/1556-276X-7-466.

4. Turgeon S., Paynter R. W. On the determination of carbon sp^2/sp^3 ratios in polystyrene-polyethylene copolymers by photoelectron spectroscopy // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 394, Issue 1-2. P. 44–48. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01134-8.

5. Del Pino A. P., Gyorgy E., Cabana L. [et al.]. Ultraviolet pulsed laser irradiation of multi-walled carbon nanotubes in nitrogen atmosphere // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 115, Issue 9. DOI: 10.1063/1.4864776.

6. Корусенко П. М., Несов С. Н., Болотов В. В. [и др.]. Изменение химического состояния и концентрации железа в углеродных нанотрубках, полученных методом CVD и подвергнутых импульсному ионному облучению // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. С. 2019–2025. DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44974.102.

7. Pushkareva A., Isakovab Yu., Khailov I. Intense ion beam generation in a diode with explosive emission cathode in self-magnetically insulated mode // *The European Physical Journal D*. 2015. Vol. 69. P. 40. DOI: 10.1140/epjd/e2014-50319-8.

8. Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths // *Surface Interface Analysis*. 2004. Vol. 37, Issue 1. P. 1–14. DOI: 10.1002/sia.1997.

9. Lascovich J. C., Scaglione S. Comparison among XAES, PELS and XPS techniques for evaluation of sp^2 percentage in a-C:H // *Applied Surface Science*. 1994. Vol. 78, Issue 1. P. 17–23. DOI: 10.1016/0169-4332(94)90026-4.

10. Несов С. Н., Корусенко П. М., Болотов В. В. [и др.]. Электронная структура азотсодержащих углеродных нанотрубок, облученных ионами аргона: исследование методами РФЭС и XANES // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. С. 2006–2010. DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44972.126.

КОРУСЕНКО Петр Михайлович, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научного центра СО РАН SPIN-код: 7652-1301

AuthorID (РИНЦ): 663480

ORCID: 0000-0003-3048-1821

AuthorID (SCOPUS): 37661611300

НЕСОВ Сергей Николаевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 6864-0160

AuthorID (РИНЦ): 745539

AuthorID (SCOPUS): 35068425200

ПОВОРОЗНИК Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН, доцент кафедры «Машиностроение и материаловедение» Омского государственного технического университета.

SPIN-код: 2805-9830

AuthorID (РИНЦ): 33013

AuthorID (SCOPUS): 57192694672

Адрес для переписки: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Корусенко П. М., Несов С. Н., Поворознюк С. Н. Изменение электронной структуры ориентированных многослойных углеродных нанотрубок при воздействии импульсного ионного пучка наносекундной длительности // *Омский научный вестник*. 2018. № 3 (159). С. 93–97. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-93-97.

Статья поступила в редакцию 15.03.2018 г.

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