

Изучение начальных стадий дефектообразования углеродных нанотрубок под действием ионного облучения аргоном

© М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.В. Шнитов*, А.Б. Смирнов*

Челябинский государственный педагогический университет,
454080 Челябинск, Россия

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

E-mail: brzhezinskaya@fromgu.com

(Поступила в Редакцию 3 июня 2004 г.)

Исследовано образование дефектов в углеродных нанотрубках под действием потока ионов аргона. Представлены экспериментальные результаты исследования π -плазмонов в однослойных и многослойных углеродных нанотрубках методом характеристических потерь энергии электронами. Надмолекулярная структура нанотрубок в процессе проведения эксперимента ступенчато модифицировалась потоком ионов аргона (максимальная доза облучения составляет $360 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Одновременно методом Оже-электронной спектроскопии контролировалось содержание внедренного в структуру нанотрубок аргона. Экспериментально определено влияние ионного облучения на собственную энергию π -плазмонов E_π и ширину на половине высоты плазменного спектра δE . Выявлена связь указанных величин с концентрацией внедренного аргона. Показано, что процесс дефектообразования за счет облучения ионами немонотонен, протекает ступенчато. Дана качественная феноменологическая интерпретация обнаруженной экспериментально уменьшения величины E_π и одновременного уширения спектра π -плазмонов. Высказано предположение, что микроскопический механизм обнаруженных явлений связан с некоторым сужением энергетических π -подзон за счет поля заряженных дефектов, созданных ионами.

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

1. Введение

Синтезированные в начале 90-х годов углеродные нанотрубки являются перспективным материалом для наноэлектроники [1]. Симметричное цилиндрическое строение позволяет в принципе формировать из фрагментов нанотрубок функциональные нелинейные элементы наноэлектроники: диоды, транзисторы [2]. Однако целенаправленные технологические воздействия наноскопического масштаба, которые необходимы для создания специально модифицированной надмолекулярной структуры в нанотрубках [3], достаточно сложны и требуют использования дорогостоящего оборудования [4]. Одним из относительно простых методов, который с успехом позволяет модифицировать геометрическое строение нанотрубок и изменять их физические свойства, является ионная бомбардировка [5].

Ионное облучение влияет на строение углеродных нанотрубок двояким образом: создаются точечные и протяженные дефекты, а также происходит внедрение ионов во внутри- и межтрубочное пространство.

Для этих целей наиболее технологичны ионы благородных газов средних энергий (0.5–10 keV), поскольку с их помощью удается не только деструктивно воздействовать на стенки углеродных нанотрубок (образовывать в них точечные дефекты и деформировать), но и при определенных условиях сваривать рядом расположенные нанотрубки за счет образования прочных ковалентных связей выбитых атомом углерода со стенками нанотрубок [6].

В данной работе предлагается использовать π -плазмоны — коллективные продольные колебания π -электронов атомов углерода — в качестве эффективного инструмента, позволяющего судить о деталях наноскопических процессов, протекающих при ионном воздействии на углеродные нанотрубки.

Еще при первых исследованиях плазменных колебаний в нанотрубках замечено, что положение и ширина на половине высоты плазмонов в нанотрубках меняются при изменении диаметра и количества слоев и них [7].

Время жизни квазиодномерного плазмона в ограниченной цилиндрической углеродной системе зависит от ее длины, диаметра и степени совершенства. Именно эти характеристики необходимо точно знать, проводя ионное облучение нанотрубок. В нанотрубках π -плазмоны, обусловленные межзонными переходами π -электронов, имеют собственную энергию 5–6.5 eV [7–12]. Указанный интервал значений собственной энергии π -плазмонов довольно широк, поскольку кроме условий эксперимента (энергии иницирования, геометрии опыта) влияние на спектр плазмонов оказывают, естественно, и свойства самих углеродных нанотрубок.

В настоящей работе изменение собственной энергии и ширины на половине высоты спектра использовано для изучения начальных стадий деструкции однослойных и многослойных нанотрубок при ступенчатом облучении их ионами аргона, имеющими энергию 1 keV. Для этого применялся известный метод характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) (при средней энергии 1 keV) на отражение.

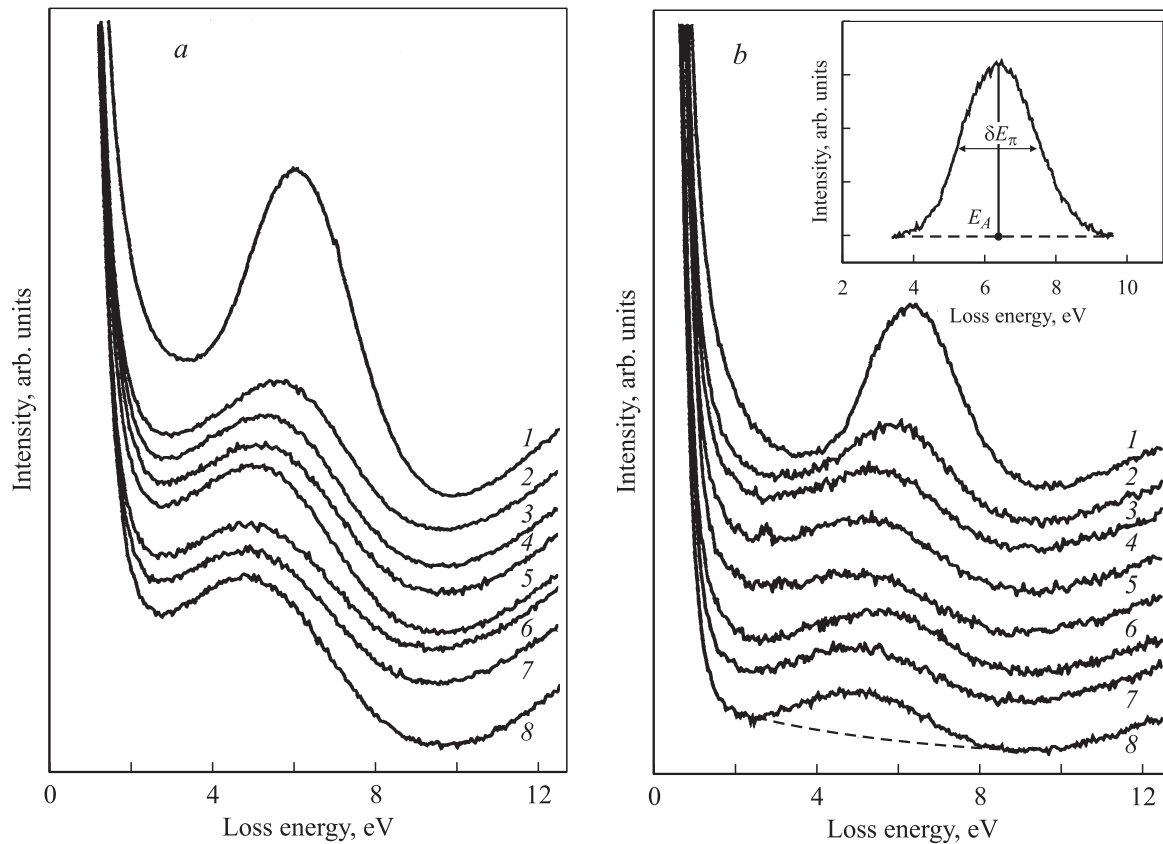


Рис. 1. Экспериментальные спектры характеристических потерь энергии электронами однослойных (а) и многослойных (б) углеродных нанотрубок. 1 — исходный спектр. Доза ионного облучения Q , $\mu\text{C}/\text{cm}^2$: 2 — 9, 3 — 27, 4 — 36, 5 — 72, 6 — 144, 7 — 216, 8 — 360. На вставке показан способ определения энергии E_π и ширины на половине высоты δE_π π -плазмона.

В разделе 2 представлена методика эксперимента. В разделе 3 описаны основные экспериментальные результаты. Их обсуждение приведено в разделе 4.

2. Методика эксперимента

Для исследования спектров ХПЭЭ использованы образцы много- и однослойных углеродных нанотрубок, нанесенные на керамическую подложку. Конденсат втирался в подложку до получения равномерной пленки толщиной $50\ \mu\text{m}$, однородной по консистенции и цвету. Чтобы избежать зарядки образца, конденсат равномерно наносился на всю поверхность подложки. При этом обеспечивался его контакт с металлическими деталями держателя образца. Отсутствие зарядки подтверждалось тем, что положение Оже-линии (она изменялась в процессе проведения опытов) не зависело от величины тока первичных электронов и времени измерения спектра ХПЭЭ.

Многослойные нанотрубки формировались при осаждении из углеродной плазмы дугового разряда [13] и характеризуются средним диаметром около $10\ \text{nm}$ и длиной порядка $10\ \mu\text{m}$. Однослойные нанотрубки получены с помощью электродугового синтеза [14,15] и имеют следующие размеры: диаметр $1.2\text{--}1.6\ \text{nm}$, длина $1\text{--}10\ \mu\text{m}$.

Состав поверхности изучаемых образцов определен методом Оже-электронной спектроскопии непосредственно перед началом эксперимента. Исходные образцы содержали на поверхности 98 at.% углерода, от 1 до 1.7 at.% кислорода. Для многослойных нанотрубок обнаружено также присутствие небольшого количества азота и серы (0.7 at.%).

Облучение ионами аргона Ar^+ (энергия $1\ \text{keV}$, плотность тока $j = 0.75\ \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) и измерение ХПЭЭ (энергия пучка $1\ \text{keV}$, полуширина $0.5\ \text{eV}$) проведены в ультразвуковой камере ($10^{-9}\ \text{Torr}$) после прогрева и выдержки образцов в течение $\approx 70\ \text{h}$.

Спектры ХПЭЭ получены в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН. Эксперименты выполнялись на отражение с помощью многоканального электронного спектрометра с коническим энергоанализатором (детали эксперимента описаны, например, в [16]) в случае многослойных нанотрубок и электронного спектрометра РН-5500 (производитель Perkin-Ermler) в случае однослойных нанотрубок. Измерение ХПЭЭ (на отражение) проведено в зеркальной геометрии опыта: угол падения электронного пучка на поверхность $45\text{--}50^\circ$, апертура энергоанализатора $\approx 12^\circ$. При энергии пропускания энергоанализатора $10\text{--}30\ \text{eV}$ абсолютное энергетическое разрешение неупругорассеянных электронов составляло $0.1\text{--}0.2\ \text{eV}$.

Дифференциальные Оже-электронные спектры измерялись с постоянным абсолютным энергетическим разрешением 0.6 eV после каждого этапа облучения для определения концентрации аргона, осажденного на поверхность. Энергия первичных электронов при съемке Оже-спектров составляла 2.5 keV. Концентрация аргона оценивалась по известной формуле

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

где I_C и I_{Ar} — линейные интенсивности Оже-линии углерода и аргона соответственно, S_C и S_{Ar} — относительные сечения Оже-возбуждения углерода и KLL аргона.

Облучение ионами аргона проводилось ступенчато в течение небольших интервалов времени t . Суммарная доза определена с помощью выражения $Q = jt$.

Определение положения E_π и ширины на половине высоты δE π -плазмона осуществлялось так, как это показано на вставке к рис. 1. Сначала вычитался фон неупругорассеянных электронов (штриховая линия на вставке к рис. 1), а затем уже определены величины E_π и δE .

3. Результаты эксперимента

В данном разделе представлены экспериментальные результаты изучения методом ХПЭЭ влияния ионного облучения аргоном на свойства π -плазмонов в однослойных и многослойных углеродных нанотрубках.

На рис. 1 представлена часть экспериментальных спектров ХПЭЭ в интервале энергий потерь 0–12 eV. Видно, что с ростом дозы Q происходит смещение E_π в сторону меньших энергий на 0.9 eV для однослойных и на 1.2 eV для многослойных нанотрубок. Одновременно наблюдается уширение π -плазмонного спектра.

Зависимость энергии π -плазмонов от дозы Q ионного облучения для однослойных нанотрубок приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, как происходит уменьшение энергии π -плазмонов: наиболее интенсивное уменьшение E_π наблюдается на начальной стадии облучения, когда доза Q еще не очень значительна (менее $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). На вставке к рис. 2 эти же экспериментальные результаты представлены в двойном логарифмическом масштабе. Коэффициент наклона экспериментальной прямой в двойном логарифмическом масштабе оказался по абсолютной величине равным $\eta = 0.95$. Таким образом, принимая его близким к -1 , заключаем, что связь энергии π -плазмона с дозой облучения Q эмпирически может быть представлена простой гиперболической функцией

$$E_\pi(Q) = \text{const}/Q. \quad (2)$$

Как отмечено выше, уменьшение энергии π -плазмонов происходит одновременно с их уширением. Полуширина плазмонного спектра увеличивается не очень

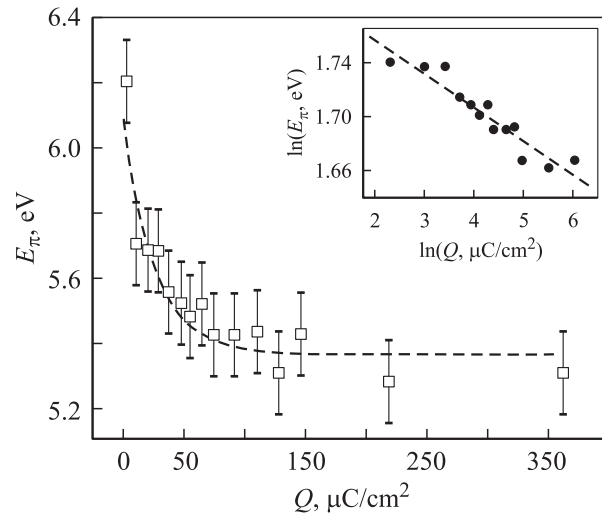


Рис. 2. Зависимость энергии π -плазмона от дозы облучения ионами аргона однослойных нанотрубок. На вставке представлены те же результаты в двойном логарифмическом масштабе.

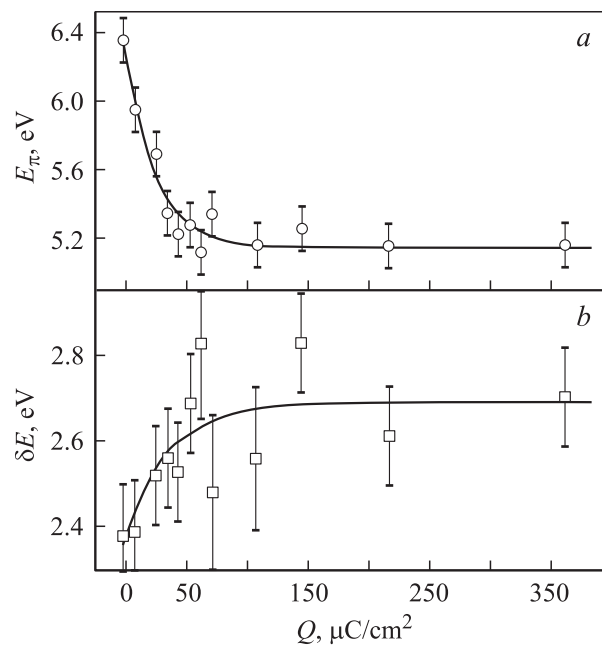


Рис. 3. Зависимость от дозы облучения ионами аргона собственной энергии (a) и полуширины (b) π -плазмонов в многослойных нанотрубках.

значительно: от 2.7 до 3.4 eV, что составляет около 25% от исходной величины, однако это изменение полуширины превосходит погрешность эксперимента. Уширение плазмонного пика нелинейно зависит от дозы облучения: на начальной стадии облучения при небольших дозах Q π -плазмон уширяется быстрее.

Аналогичные экспериментальные результаты, полученные для многослойных нанотрубок, представлены на рис. 3, а также в работе [16]. Эксперимент показал, что для многослойных нанотрубок E_π уменьшается с ростом

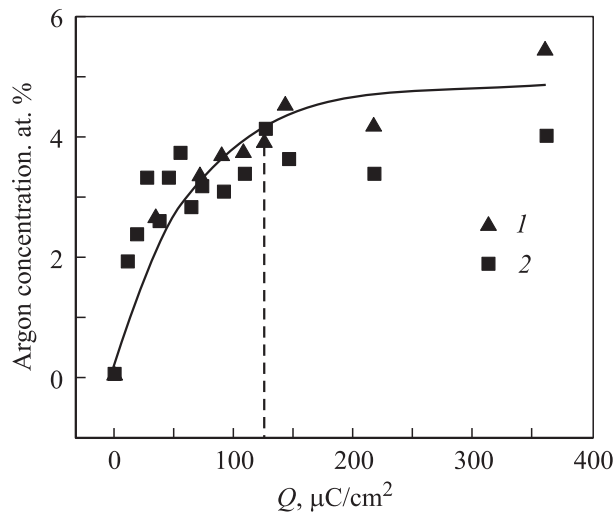


Рис. 4. Зависимость концентрации аргона на поверхности нанотрубок от дозы ионного облучения для многослойных (1) и однослойных (2) нанотрубок.

дозы также в основном на начальном этапе ионного облучения. Эмпирическая зависимость энергии от дозы ионного облучения в случае многослойных нанотрубок оказалась более сложной. Различие закономерностей уменьшения энергии плазмонов E_π с ростом Q , вероятно, связано с отличиями в поглощении ионов аргона внутренними углеродными слоями в многослойных нанотрубках. Как и в случае однослойных нанотрубок, из рис. 3, *b* следует, что одновременно с уменьшением энергии плазмона E_π происходит его уширение, причем также в основном на начальной стадии облучения.

Методом Оже-электронной спектроскопии определен химический состав поверхности исследованных многослойных и однослойных углеродных нанотрубок в процессе ионного облучения. Выявлено, что одновременно с возрастанием дозы Q ионного облучения увеличивается также и концентрация аргона, осаждаемого на поверхности образцов углеродных нанотрубок. На рис. 4 представлены экспериментальные результаты, свидетельствующие о взаимосвязи концентрации аргона, осаждаемого на поверхности нанотрубок, с дозой облучения. При относительно малых дозах (менее $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) акцептирование аргона происходит достаточно интенсивно. Затем процесс замедляется и стремится к насыщению. Вертикальная штриховая линия на рис. 4 условно отделяет область относительно небольших доз, при которых процессы акцептирования аргона протекают интенсивно, от области больших доз.

4. Обсуждение результатов

1) Облучение ионами аргона средних энергий способствует образованию в стенках углеродных нанотрубок вакансионных дефектов, которые приводят к перестройке двух гексагонов в пары пяти- и семичленников [17]

и появлению внутри трубок и в межтрубочном пространстве кластеров из выбитых атомов углерода [6]. Конечно, при этом появляются и внедренные во внутри- и межтрубочное пространство атомы аргона. Возникают также неупругие деформации, которые для нанотрубок выражаются в их искривлении, изменении диаметра и т. д. Схематически это показано на рис. 5. Атомы аргона, вероятно, прикрепляются к местам локализации дефектов. В этом случае их концентрация на поверхности приблизительно соответствует концентрации дефектов, вызванных облучением. Если межатомные расстояния в стенках нанотрубок не сильно отличаются от таковых для графенового листа (0.142 nm), концентрация атомов углерода на поверхности углеродных нанотрубок составляет $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. При концентрации аргона 4–5% от этой величины (см. данные, приведенные на рис. 4) несложно получить для поверхностной концентрации атомов аргона величину $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Среднее расстояние между дефектами, оцененное по этой максимальной концентрации аргона в случае их равномерного распределения, составляет около 10–15 межатомных расстояний, т. е. около 1.5–2 nm. На рис. 5 это расстояние обозначено как l . Оно существенно меньше, чем деброевская длина волны π -плазмонов $L_0 \approx 200 \text{ nm}$.

Эксперимент показывает, что при достижении концентрации 10^{14} cm^{-2} замедляется процесс дальнейшего модифицирования потоком ионов аргона как много-, так и однослойных нанотрубок. Доза, при которой наступает насыщение, на рис. 4 отмечена вертикальной штриховой линией и составляет $\sim 100\text{--}150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Если ионы аргона однозарядные, то полное число таких ионов, прошедших сквозь поверхность при достижении указанной дозы (при условии, что образец сплошной), равно $(5\text{--}7) \cdot 10^{14} \text{ ion}/\text{cm}^2$. Сопоставляя эту величину с числом образовавшихся дефектов, получаем, что в среднем лишь каждый 20–25-й ион аргона эффективно взаимодействовал с поверхностью.

2) Аппроксимация экспериментальной зависимости энергии π -плазмона E_π от дозы Q гиперболической зависимостью (2) предполагает, что E_π должна линейно зависеть от величины обратной дозы Q^{-1} . На рис. 6 экспериментальные результаты (квадраты) представлены в указанных координатах. Оказалось, что линейная зависимость E_π от обратной дозы имеет излом при $Q^{-1} \approx 0.035\text{--}0.04 \text{ cm}^2/\mu\text{C}$. Это соответствует

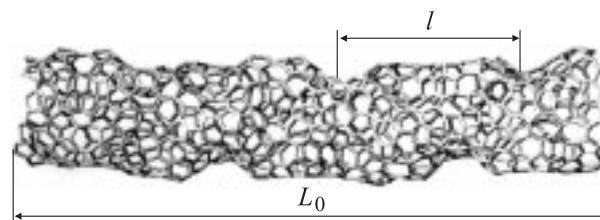


Рис. 5. Схематическое представление однослойной деформированной нанотрубки.

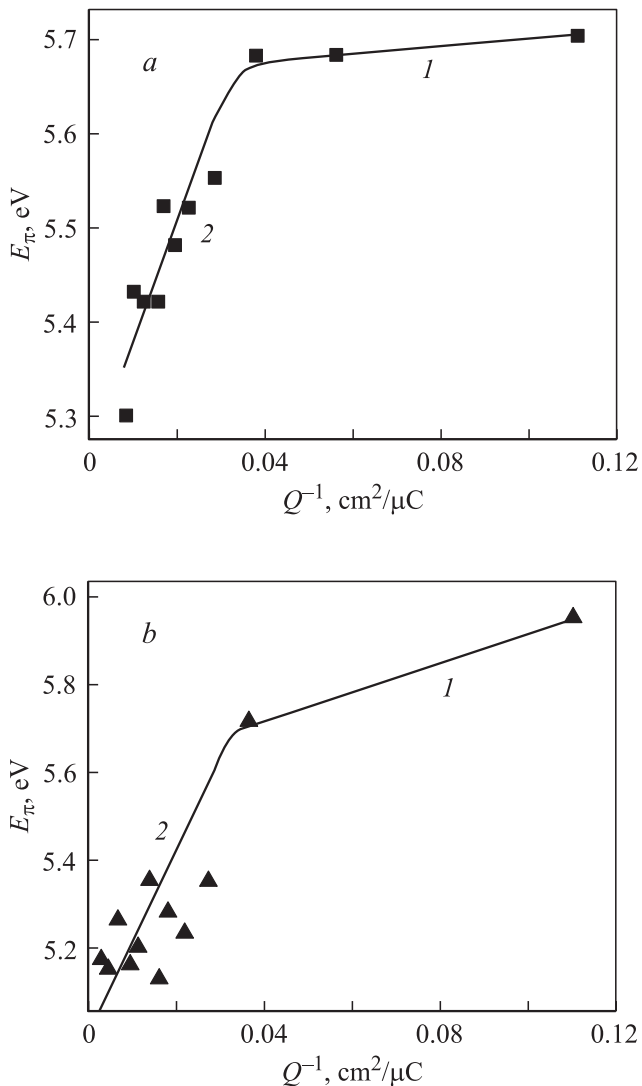


Рис. 6. Зависимость энергии π -плазмонов от обратной дозы Q^{-1} для однослойных (а) и многослойных (б) нанотрубок.

$Q = 25\text{--}30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Сплошные линии на рис. 6 отвечают следующим эмпирическим зависимостям: для однослойных нанотрубок

$$E_{\pi}(\text{eV}) = 5.66 \text{ eV} + \alpha_1/Q, \quad Q < 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2, \quad (3a)$$

$$E_{\pi}(\text{eV}) = 5.25 \text{ eV} + \alpha_2/Q, \quad Q > 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2, \quad (3b)$$

для многослойных нанотрубок

$$E_{\pi}(\text{eV}) = 5.6 \text{ eV} + \beta_1/Q, \quad Q < 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2, \quad (4a)$$

$$E_{\pi}(\text{eV}) = 5 \text{ eV} + \beta_2/Q, \quad Q > 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2. \quad (4b)$$

Отношение коэффициентов наклона на двух участках в (3a), (3b) для однослойных нанотрубок соответствует $\alpha_2/\alpha_1 \approx 30$, а для многослойных в (4a), (4b) $\beta_2/\beta_1 \approx 6$. Это означает, что на начальной стадии ионного облучения процесс дефектообразования затруднен, идет с

малой скоростью и лишь при достижении определенной концентрации дефектов ускоряется более чем на порядок для однослойных и приблизительно в 6 раз для многослойных нанотрубок.

Детали этого явления требуют дополнительного подробного экспериментального изучения при разных энергиях бомбардирующих ионов, однако эффект замедленного дефектообразования на начальных участках 1 зависимостей $E_{\pi}(Q^{-1})$ (рис. 6) качественно может быть объяснен процессом рекомбинации выбитого атома и вакансии [18]. Быстрое каналирование выбитого атома углерода вдоль нанотрубки приводит к достаточно легкой рекомбинации с любой из уже существующих вакансий.

По мере медленного накопления деформаций и появления сужений на деформированных участках (см. схематическое представление однослойной деформированной углеродной нанотрубки на рис. 5) ускоряется процесс образования и роста углеродных кластеров как во внутритрубочном, так и в межтрубочном пространстве. В результате этого ускоряется процесс дефектообразования, что проявляется в увеличении наклона зависимости $E_{\pi}(Q^{-1})$ на участках 2 (рис. 6). Возможно, что некоторым косвенным подтверждением обнаруженных особенностей дефектообразования в нанотрубках является величина $\beta_1/\alpha_1 \approx 8$ (см. (3a), (3b) и (4a), (4b)). Эта величина показывает, что даже на начальной стадии дефектообразования в многослойных нанотрубках данный процесс идет значительно быстрее из-за существования в них внутренних слоев, препятствующих быстрому каналированию выбитых атомов углерода.

3) Для объяснения уменьшения энергии π -плазмонов с микроскопической точки зрения предположим, что оно обусловлено деформацией (сужением) энергетических π -зон. По нашему мнению, этот процесс является следствием накопления указанных выше дефектов. Любые из них (вакансии, скопления атомов углерода или аргона) способны проявлять донорно-акцепторные свойства, т. е. способствовать накоплению заряда (положительного или отрицательного) в месте их локализации. При достаточно больших дозах расстояние между дефектами, как было оценено, невелико: составляет 10–15 межатомных промежутков. Электрическое поле заряженных дефектов вблизи мест их локализации приводит к сдвигу энергетических уровней π -электронов как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Это и есть эффект нежесткости энергетических зон в углеродных нанотрубках. Обнаруженное уменьшение энергии π -плазмона на 0.8–1.2 eV может быть следствием сужения межзонных промежутков в облученных ионами нанотрубках приблизительно на ту же величину. Тогда деформация каждой из зон (валентной и зоны проводимости) в отдельности при условии их „зеркальности“ может составить только половину указанных выше значений, т. е. 0.4–0.6 eV.

5. Заключение

Представленные в настоящей работе результаты изучения деструкции нанотрубок потоком ионов аргона с энергией 1 keV показали, что процесс „аморфизации“ углеродной системы при ионной бомбардировке имеет ряд особенностей. Обнаружена стадийность деструкции как однослойных, так и многослойных углеродных нанотрубок: на начальной стадии ионного воздействия (дозы менее $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) процессы замедлены, затем несколько ускоряются и при довольно больших дозах ($100\text{--}150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) наступает насыщение. Необходимо, конечно, специальное изучение при иных энергиях и свойствах бомбардирующих ионов, однако главный результат очевиден: π -плазмоны могут служить достаточно тонким инструментом изучения процессов, протекающих при взаимодействии быстрых ионов с нанотрубками, особенно на начальных стадиях, когда другие методы еще малоинформативны.

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] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, S.J. Wind. *Proc. IEEE* **91**, 11, 1772 (2003).
- [3] J.C. Charlier, M. Terrones, T. Bauhart, N. Grobert, H. Terrones, P.M. Ajayan. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2**, 4, 349 (2003).
- [4] T. Fukuda, F. Arai, L. Dong. *Proc. IEEE* **91**, 11, 1803 (2003).
- [5] A.V. Krashennnikov, K. Nordlund, J. Keinonen. *Phys. Rev. B* **65**, 64 423 (2002).
- [6] Z. Klusek, S. Datta, P. Biszewski, P. Kowalcuk. *Surf. Sci.* **507**, 577 (2002).
- [7] P.M. Ajayan, S. Iijima, T. Ichihashi. *Phys. Rev. B* **47**, 11, 6859 (1993).
- [8] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito. *Jpn. J. Appl. Phys. (P2)* **33**, 9B, L 1316 (1993).
- [9] B.W. Reed, M. Sarikaya. *Phys. Rev. B* **64**, 19, 195 404 (2001).
- [10] M. Kociak, L. Henrard, O. Stephan, K. Suenaga, C. Collix. *Phys. Rev. B* **61**, 20, 13 936 (2000).
- [11] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.В. Шнитов. *Proc. of the 2003 MRS Fall Meeting. Boston (2004)*. V. 792. P. 371.
- [12] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, K.L. Tan. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 12, 2548 (1999).
- [13] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [14] E.D. Obratsova, J.-M. Bonard, V.L. Kuznetsov, V.I. Zai-kovskii, S.M. Pimenov, A.S. Pozarov, S.V. Terekhov, V.I. Konov, A.N. Obratsov, A.P. Volkov. *Nanostruct. Mater.* **12**, 567 (1999).
- [15] А.С. Лобач, Н.Г. Спицына, С.В. Терехов, Е.Д. Образцова. *ФТТ* **44**, 3, 457 (2002).
- [16] М. Бржезинская, Е. Байтингер, В. Шнитов. *Physica B* **348**, 1–4, 95 (2004).
- [17] V.N. Popov. *Mater. Sci. Eng. R* **43**, 3, 61 (2004).
- [18] Y. Lee, S. Kim, D. Tomanek. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2397 (1997).