

THE INFLUENCE OF ION IRRADIATION ON THE SHAPE OF CORE-LEVEL PHOTOELECTRON SPECTRA OF CARBON NANOTUBES

Voinkova I.V., Pesin L.A., Brzhezinskaya M.M., Gribov I.V. ⁽¹⁾
Moskvina N.A. ⁽¹⁾, **Kuznetsov V.L.** ⁽¹⁾

Chelyabinsk State Pedagogical University, Lenin Av. 69, Chelyabinsk, 454080, Russia

Institute of Metal Physics, the Urals branch of the Russian Academy of Science,

⁽¹⁾ S. Kovaleskaya St. 18, Ekaterinburg, 620219, Russia

Introduction

The influence of ion irradiation on the photoelectron spectra of C1s-line and its satellite from two powder samples containing carbon nanotubes (Astrolen and NTA [1]) has been studied.

Experimental

Samples were mechanically rubbed onto ceramic substrates for each dose of ion irradiation (Table 1) separately. The XPS technique is described in [2]. XPS measurements were performed using a home-made spectrometer ES IFM-Y [3]. The characteristic $AlK_{\alpha 1,2}$ radiation ($h\nu = 1486.6$ eV) was used for spectra excitation. Passing energy was 320 eV. Bombardment of Ar^+ ions with kinetic energy 0.8 keV has been made for 2 and 10 min (or accordingly, to the doses $4 \cdot 10^{14}$ and $20 \cdot 10^{14}$ ion/cm²). The process of ion irradiation differed from that described in [2] by appreciably less current and unfocusing ionic beam.

The registered spectra have been treated identically. First the intensity value corresponding to the low energy edge of C1s-line has been subtracted. All spectra containing C1s-line and satellites of energy losses have been summed up for better statistical averaging. Then the binding energy scale has been shifted so that its zero point coincides with the position of the C1s-line maximum. After that all the spectra have been normalized to have equal area in the energy range between low-energy edge to 44 eV.

Results and discussions

The analysis of photoelectron carbon spectra has shown that bombardment with Ar^+ ions changes the shape of C1s-peak. As a first approach it can be characterized by its half height width (HHW), Table 1.

Table 1

Influence of ion bombardment on the half height width (HHW) of C1s-line

Sample	Astrolen	NTA
Dose, 10^{14} ion/sm ²	HHW, eV	
0	2,83±0,09	3,3±0,1
4	4,15±0,07	2,83±0,05
20	3,80±0,06	2,81±0,05

The analysis of the data of Table 1 reveals that ion bombardment influences on the core-level spectra of carbon of two carbon nanotubes in opposite ways. For samples of Astrolen one can observe an essential widening of the peak. On the contrary, the peak's width became less for NTA. These data are confirmed by the shape of difference spectra. They have been received by subtraction of the spectra obtained after 10 min bombardment from the spectra of pristine samples and shown in Figs. 1 and 2.

The spectra obtained after bombardment for 2 and 10 min are practically identical.

HHW standard deviation values are the greatest for the pristine samples (Tabl. 1). This testifies to the changes of surface during XPS measurements. The retarding system of our spectrometer is the main reason for the effect. Positive voltage has been applied to a sample. Secondary electrons appeared in filtering foil or in the chamber walls have been accelerated and produce additional bombardment of the sample surface.

Two essential feature are observed in the difference spectrum of Astrolen (Fig. 1, curve 1) in the ranges of binding energy 3-13 and 13-26 eV accordingly. The first is caused by low energy satellites shake-up (line $\pi \rightarrow \pi^*$ in graphite) [4] and π - plasmon (6.5-7 eV in graphite). The second one is probably due to modification of a plasmon-like feature with the maximum near 22.5 eV. Its energy position is close to the value known for a $\pi + \sigma$ - plasmon in carbyne and a surface plasmon in diamond [5]. The difference spectrum

of graphite is also shown in Fig. 1 (curve 2). It was obtained from the data of [2].

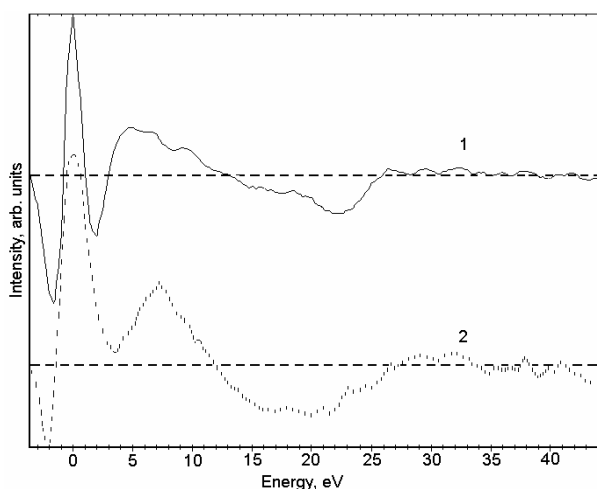


Fig. 1. Difference spectrum of Astrolen (curve 1) and graphite [2] (curve 2)

Difference spectrum of NTA is shown in Fig. 2. Features 1 and 2 are connected with suppression of a plasmon-like structure because of bombardment by Ar^+ ions. It is in accord with the data of energy loss spectroscopy [1]. It shows the increasing width of plasmon peak for about 0.3 eV; this value exceeds experimental error. Feature 3 in the range between 6.5 and 21 eV most probably indicates additional routes of energy loss due to interband transitions.

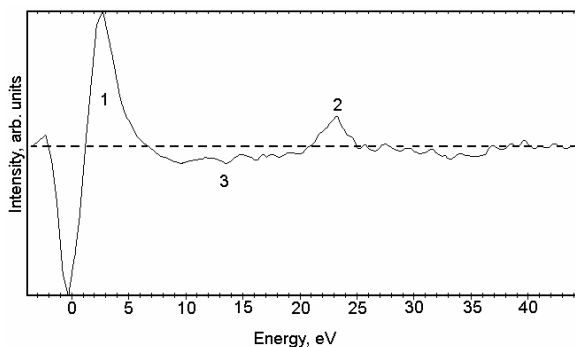


Fig. 2. Difference spectrum of NTA

Ratio of the total C1s - spectrum integral intensity and its elastic part has been measured for all spectra. Elastic part has been found as an area from the low binding energy edge of C1s -peak up to its maximum and doubling this value

(considering its shape is symmetric). It should be notified that the shape of C1s -peak is asymmetric in the whole because of small energy losses. The value R of pristine nanotubes of both types and graphite are very close to each other and practically do not change under ion bombardment (not significant decrease of this parameter is in the error limit). This result shows the conservation of the initial dominant type of short-range order under ion bombardment [6]. As in the case of HHW the standard deviation of parameter R is the greatest in the pristine samples.

Conclusions

Though the dominant type of short-range order remains close to that characteristic for graphite ion bombardment causes modification of structure. It is quite different for two types of nanotubes investigated.

This work is supported by Ministry of Education of RF (grant № PD02.-1.2-170) and Administration of Chelyabinsk region № p2001urchel-02-04).

References

1. Brzhezinskaya MM, Baitinger EM, Shnitov VV. *Fizicheskaya khimiya mezoskopii* (in press).
2. Pesin LA, Baitinger EM, Gribov IV, Kuznetsov VL, Sokolov OB. *Fizika tvyordogo tela*, 1995;37(9):2706-2712 (in Russian).
3. Sokolov OB, Kuznetsov VL. Development of experimental possibilities of the method electron spectroscopy with using magnetic energy analyzer. Chelyabinsk: CHPI, 1990 (in Russian).
4. Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, Briggs D, Seach MP editor. Mir, 1987 (in Russian).
5. Baitinger EM. Electron structure of condensed carbon. Sverdlovsk: Uralskiy University, 1988 (in Russian).
6. Pesin LA. Electron spectroscopy. In: Heimann RB, Evsyukov SE, Kavan L, editors. *Carbyne and Carbynoid Structures*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 371-395.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ФОРМУ СПЕКТРОВ ОСТОВНЫХ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**Воинкова И.В., Песин Л.А., Бржезинская М.М., Грибов И.В.⁽¹⁾,
Москвина Н.А.⁽¹⁾, Кузнецов В.Л.⁽¹⁾**

Челябинский государственный педагогический университет,
пр. Ленина 69, Челябинск, 454080, Россия

⁽¹⁾ Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской 18,
Екатеринбург, 620219, Россия

Введение

Исследовалось влияние ионной бомбардировки на спектр остовой фотоэлектронной линии углерода и ее сателлита двух порошкообразных образцов, содержащих углеродные нанотрубки марок Astrolen и NTA [1].

Описание эксперимента

Образцы готовились путем втирания в керамическую подложку для каждой дозы ионного облучения (см. табл. 1) отдельно. Методика получения рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) описана в [2]. РФЭС получены с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 [3]. Для возбуждения фотоэффекта использовалось характеристическое излучение Al K $\alpha_{1,2}$ (энергия фотонов 1486.6 эВ). Энергия пропускания составляла при этом 320 эВ. Бомбардировка ионами аргона (кинетическая энергия 0.8 кэВ) производилась в течение 2 и 10 минут (соответственно дозы $4 \cdot 10^{14}$, $20 \cdot 10^{14}$ ион/см²). Процесс ионного облучения отличался от описанного в [2] существенно меньшим током через образец и расфокусировкой ионного пучка.

Полученные спектры обрабатывались единообразно. Сначала из спектра вычиталось значение его интенсивности при энергии связи, которой соответствует низкоэнергетический край C1s-линии. Все спектры, содержащие C1s-линию и сателлиты энергетических потерь, суммировались для получения лучшего статистического усреднения. Затем осуществляли перенормировку шкалы энергий связи, принимая за ноль положение главного максимума C1s-линии. После этого проводилась нормировка всех спектров по площади в интервале энергий связи от низкоэнергетического края до 44 эВ.

Результаты и обсуждение

Анализ остовных фотоэлектронных спектров углерода показывает, что

бомбардировка ионами аргона изменяет форму C1s-пика, которую в первом приближении характеризует ширина на половине его высоты (ШПВ), табл. 1.

Таблица 1

Влияние ионной бомбардировки на значение ширины на половине высоты (ШПВ)

Образец	Astrolen	NTA
Доза, 10^{14} ион/см ²	ШПВ, эВ	
0	2,83±0,09	3,3±0,1
4	4,15±0,07	2,83±0,05
20	3,80±0,06	2,81±0,05

Из анализа данных, представленных в таблице, следует, что ионная бомбардировка влияет неодинаково на остовные спектры углерода различных типов углеродных нанотрубок. Для образцов Astrolen характерно существенное уширение остовного пика. Наоборот, при бомбардировке образцов NTA наблюдается его сужение. Эти данные подтверждаются и формой разностных спектров, которые были получены путем вычитания спектров после 10 минут ионной бомбардировки из спектров исходных образцов и представлены на рис. 1 и 2.

Спектры, полученные после облучения в течение 2 и 10 минут практически идентичны.

Эмпирическая дисперсия значений ШПВ максимальна для исходных образцов (см. табл. 1), что свидетельствует об изменении поверхности в процессе измерений. Основной причиной является особенность системы торможения нашего спектрометра. Поскольку положительное напряжение, задерживающее фотоэлектроны, прикладывалось к образцу, вторичные электроны, рожденные в фильтрующей фольге или на стенках камеры, ускорялись этим напряжением и бомбардировали поверхность образца.

На разностном спектре образца Astrolen (кривая 1 рис. 1) наблюдаются две существенные особенности в интервалах энергий связи 3-13 и 13-26 эВ, соответственно.

Наличие первой из них связано с низкоэнергетическими сателлитами встряски (типа $\pi \rightarrow \pi^*$ в графите) [4] и π -плазмоном (6.5-7 эВ в графите). Вторая особенность может быть обусловлена модификацией плазмоноподобной структуры с максимумом около 22.5 эВ, что близко по величине $\pi + \sigma$ -плазмону карбина и поверхностному плазмону в алмазе [5]. На рис. 1 также представлен разностный спектр графита (кривая 2), полученный на основе данных работы [2].

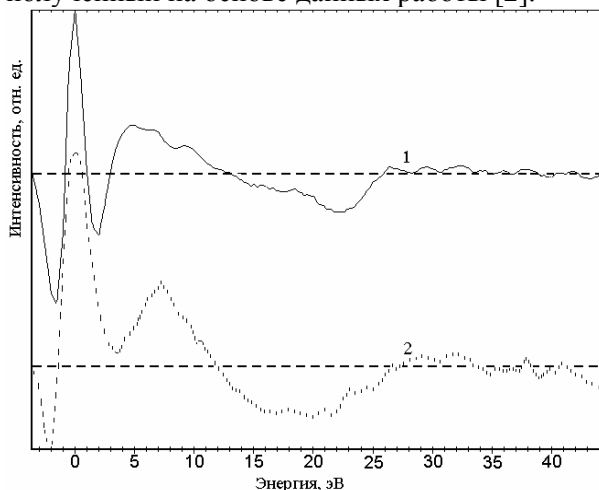


Рис. 1. Разностный спектр образца Astrofen (кривая 1) и графита [2] (кривая 2)

На рис. 2 представлен разностный спектр образца NTA. Возникновение особенностей 1 и 2 связано с подавлением плазмоноподобной структуры вследствие бомбардировки ионами аргона, что подтверждается данными спектроскопии характеристических потерь, по результатам которой нами обнаружено, что уширение плазменного пика составляет ~0.3 эВ, что превосходит погрешность эксперимента [1]. Появление особенности 3 в интервале 6.5-21 эВ возможно свидетельствует о появлении дополнительных каналов энергетических потерь при возбуждении межзонных переходов.

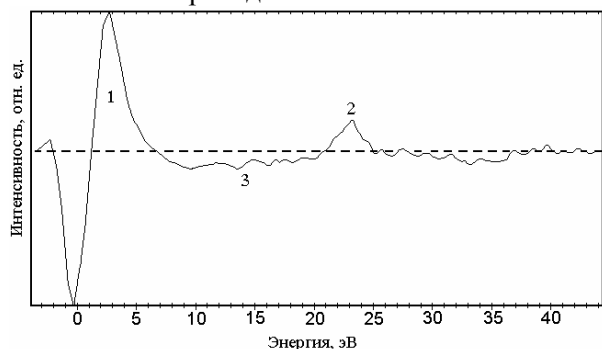


Рис. 2. Разностный спектр образца NTA

Для всех спектров измерялось отношение R интегральной интенсивности C1s- спектра и его "упругой" части. Второе находилось путем

вычисления площади низкоэнергетической части C1s- пика от его начала до максимума и умножения полученного результата на 2 (предполагая форму этой части симметричной). Следует отметить, что форма остонового пика в целом несимметрична вследствие наличия малых энергетических потерь. Величина R исходных образцов обоих типов и графита близки и практически не изменяются при бомбардировке ионами (небольшое уменьшение этого параметра находится в пределах погрешности). Этот результат свидетельствует о сохранении исходного доминирующего типа ближнего порядка при ионной бомбардировке [6]. Как и в случае измерения ШПВ, погрешность измерения R максимальна в исходных образцах.

Выводы

Хотя доминирующий тип ближнего порядка атомного упорядочения остается близким к характерному для графита, при ионной бомбардировке происходит структурная модификация, которая протекает существенно различным образом для образцов Astrofen и NTA.

Работа поддержана Министерством Образования РФ (грант № PD02-1.2-170) и Администрацией Челябинской области (грант № р2001урчел-02-04).

Литература

1. Бржезинская ММ, Байтингер ЕМ, Шнитов ВВ. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами углеродных нанотрубок. Физическая химия и мезоскопия. (в печати).
2. Песин ЛА, Байтингер ЕМ, Грибов ИВ, Кузнецов ВЛ, Соколов ОБ. Физика твердого тела, 1995;37(9):2706-2712.
3. Соколов ОБ, Кузнецов ВЛ. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Челябинск: ЧПИ, 1990.
4. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Бриггс Д, Сих М, ред. Москва: Мир, 1987.
5. Байтингер ЕМ. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск: Уральский университет, 1988.
6. Pesin LA. Electron spectroscopy. In: Heimann RB, Evsyukov SE, Kavan L, editors. Carbyne and Carbyneoid Structures. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. p. 371-395.