

УДК 539.6

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА, ИЗМЕРЕННЫХ С УГЛОВЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

©2025 г. В. П. Афанасьев^{a, *}, Л. Г. Лобанова^a, А. В. Елецкий^a, К. И. Маслаков^b,
М. А. Семенов-Шефов^a, Г. С. Бочаров^a

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: v.af@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2024 г.

После доработки 26.01.2025 г.

Принята к публикации 26.01.2025 г.

Интерес к ван-дер-ваальсовским материалам связан с их уникальными физико-химическими свойствами и перспективами технологических применений. В настоящей работе объектом исследования является высокоориентированный пиролитический графит как модель таких материалов. Представлены результаты измерений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Эксперименты проведены при углах детектирования 0°, 60°, 80° и 85° от нормали к поверхности образца, что позволило максимально локализовать сигнал, создаваемый верхним слоем высокоориентированного пиролитического графита. Представлена методика восстановления дифференциального сечения неупругих потерь энергии электронов из экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров. По указанной методике восстановлено дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов в высокоориентированном пиролитическом графите при каждом угле детектирования. Проведено сравнение полученных сечений с сечениями, восстановленными для графена с различным количеством слоев. Указано на определяющее влияние коллективных плазмонных потерь энергии электронов на формирование спектра потерь энергии в гетерогенных ван-дер-ваальсовских материалах.

Ключевые слова: ван-дер-ваальсовские материалы, высокоориентированный пиролитический графит, графен, плазмонные возбуждения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, нормированное дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов.

DOI: 10.31857/S1028096025040098, **EDN:** FCEQNO

ВВЕДЕНИЕ

Ван-дер-Ваальсовские материалы [1, 2] обладают уникальными физико-химическими свойствами и перспективами технологических применений. Они являются основой для создания многослойных квазидвумерных и трехмерных материалов. Электронная структура пиролитического графита, который можно рассматривать как модельную систему этого класса материалов, является предметом детальных экспериментальных [3–6] и теоретических исследований [7, 8].

Идеальная структура графита представляет собой систему равноотстоящих плоских поверхностей с гексагональной структурой, расположенных параллельно друг другу. Электронные характеристики таких материалов зависят от их размеров. Электронная характеристика объектов, состоящих из семи и более слоев графена, не зависит от числа слоев. Указанная закономерность продемонстрирована в работе [10], в которой представлены экспериментальные спектры характеристических потерь энергии электронов (СПХЭЭ,

Electron Energy Loss Spectrometry, EELS) графена с различным числом слоев (рис. 1).

Более полная информация об электронных характеристиках гексагональных слоев атомов углерода, составляющих структуру графита, может быть получена путем измерения спектров потерь энергии электронов при различных углах падения электронного пучка относительно гексагональной плоскости графита. В работах [8, 9] выполнены измерения спектров характеристических потерь энергии электронов в графите с высоким разрешением (High Resolution Electron Energy Loss Spectrometry, HREELS). Отмечено смещение пика π -плазмонного возбуждения в область меньших потерь энергии с уменьшением угла θ между переданным от электрона импульсом и осью c графита. При угле $\theta = 0$ пик π -плазмонного возбуждения практически исчезает [8]. В экспериментах с графеном с различным количеством слоев (рис. 1) наблюдали смещение пиков π - и $(\pi + \sigma)$ -плазмонных возбуждений в область больших потерь энергии с ростом числа слоев графена. Пик, соответствующий потерям энергии электронов на возбуждение $(\pi + \sigma)$ -плазмонных колебаний, измеренный в работе [8], с увеличением угла θ также смещается в область больших потерь энергии.

Отмеченные выше исследования электронных возбуждений в графите реализованы с помощью измерения СПХЭЭ-спектров при большой передаче импульса от электронов зондирования с энергией порядка 100 кэВ в работе [10],

и энергий, не превышающих 100 эВ, в работах [8, 9]. В настоящей работе проанализированы энергетические спектры, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), измеренные с угловым разрешением при энергии фотоэлектронов порядка 1200 эВ. Область энергетического спектра вблизи пика углерода $1s$ измерена с высоким разрешением. Исследована динамика изменения дифференциальных сечений неупругого рассеяния фотоэлектронов, наблюдаемая при увеличении угла детектирования, отсчитываемого от оси c графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ВОПГ получены на установке Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) с использованием монохроматизированного излучения $AlK\alpha$ в геометрии “магического угла” (“magic angle”). Проведение экспериментов с угловым разрешением позволяет изменять число слоев графена, формирующих РФЭС-сигнал. Угол детектирования фотоэлектронов составлял 0° , 60° , 80° и 85° к нормали по отношению к графеновому слою (к оси c структуры). Очистка поверхностного слоя образца выполнена с помощью скотча по технике Новоселова [10]. Обзорные спектры сняты с энергией пропускания анализатора $E_{pas} = 160$ эВ, спектры в области потерь энергии вблизи пика углерода $1s$ — с пропусканием $E_{pas} = 40$ эВ. Удовле-

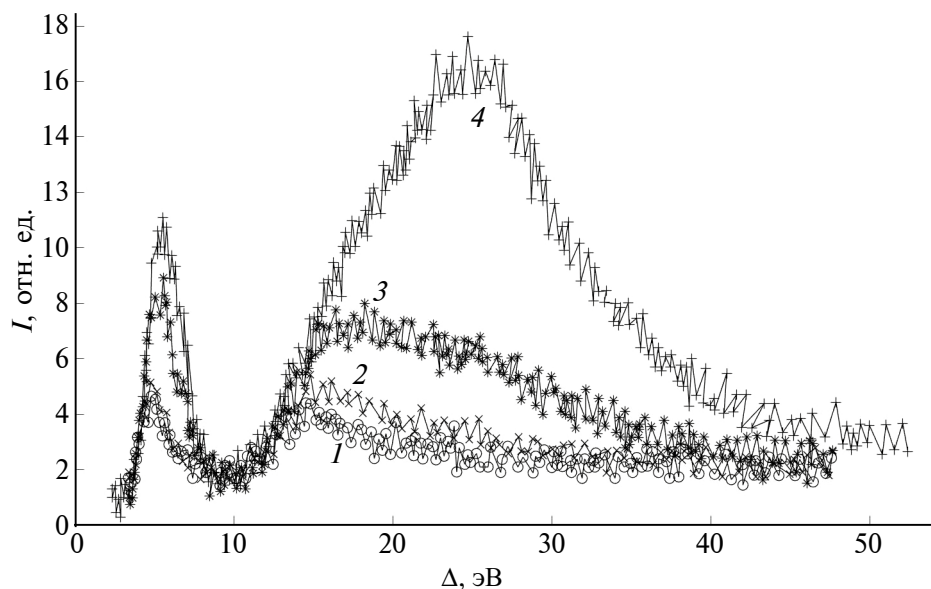


Рис. 1. Энергетические спектры характеристических потерь энергии электронов, измеренные при прохождении электронов с энергией 100 кэВ через однослойный (1), двухслойный (2), пятислойный (3), десятислойный (4) графен [10].

творительную чистоту поверхности образца подтверждает факт отсутствия пиков от примесей в обзорном РФЭС-спектре (рис. 2).

Следует отметить, что качественное изменение спектров потерь энергии электронов, наблюдаемое при изменении угла детектирования, согласуется с изменениями, обнаруженными в СПХЭЭ-экспериментах в высоком разрешении [8, 9].

На рис. 3 приведено сравнение РФЭС спектров ВОПГ вблизи пика $1s$, измеренных при кинетической энергии фотоэлектронов около 1200 эВ при различных углах детектирования. При детектировании фотоэлектронов под углом 0° сигнал от нижележащего второго слоя графена I_2 в зависимости от сигнала, получаемого от верх-

него слоя образца I_1 , составляет $I_2 = I_1 \exp(-d/l_{in})$ (где $d = 0.34$ нм — расстояние между графеновыми слоями, $l_{in} = 3.1$ нм — средний пробег электронов между неупругими соударениями). При детектировании фотоэлектронов под углом 80° вклад второго слоя становится равным $I_2 = I_1 \exp(-5.8d/l_{in})$, т. е. в 330 раз меньше, чем в случае детектирования фотоэлектронов под углом 0° . РФЭС-сигналы при углах детектирования 80° и 85° оказались практически идентичны, что указывает на то, что данные спектры сформированы лишь верхним графеновым слоем. Это позволяет сравнить набор спектров, представленных на рис. 3, со спектрами, представленными на рис. 1, и отметить аналогичность в характере изменения спектров по мере изменения числа графеновых слоев, участвующих в формировании спектра. Подчеркнем,

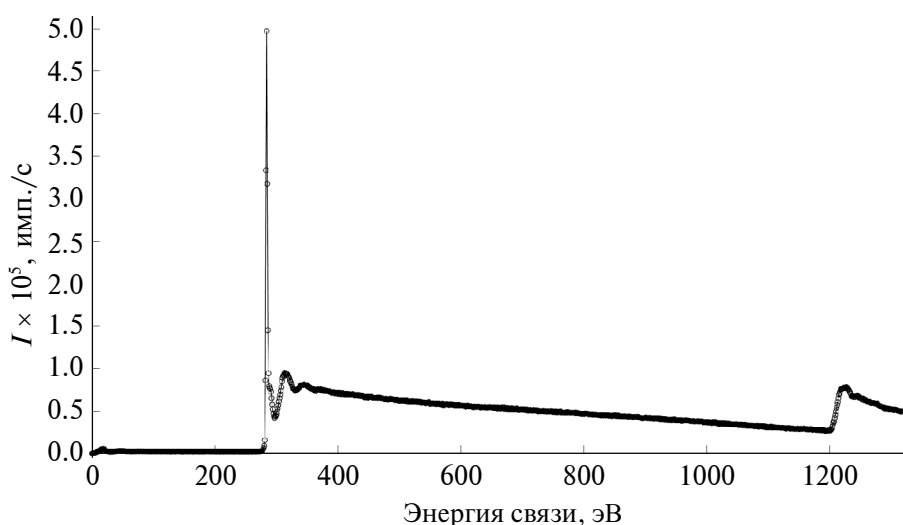


Рис. 2. Обзорный РФЭС-спектр высокоориентированного пиролитического графита.

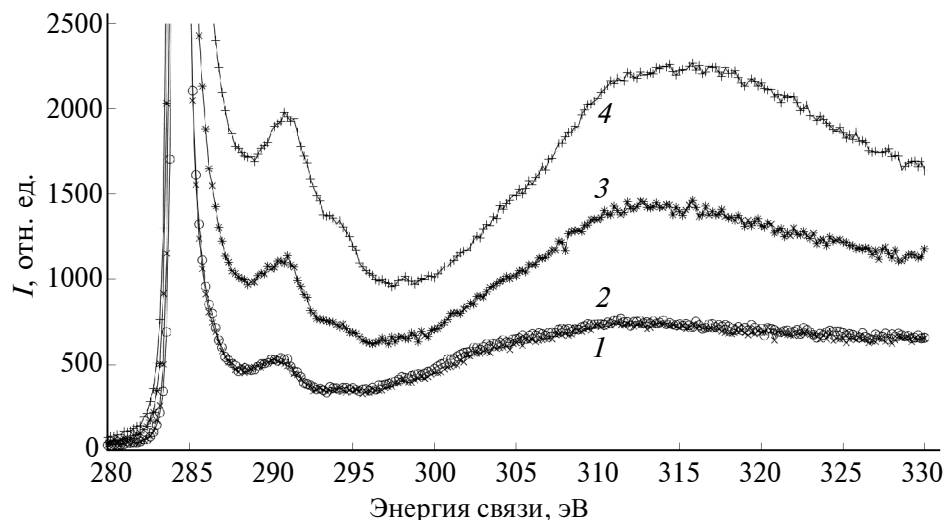


Рис. 3. Экспериментальный РФЭС-спектр в области пика углерода $1s$ высокоориентированного пиролитического графита при угле детектирования фотоэлектронов 0° (4), 60° (3), 80° (2) и 85° (1) относительно оси c структуры графита.

что в данном случае возможно провести только качественное сравнение, поскольку СПХЭЭ-эксперимент на рис. 1 выполнен при энергии электронов 100 кэВ, эксперименты в высоком разрешении в работах [8, 9] выполнены при энергии 50 эВ, РФЭС-эксперименты, представленные в настоящей работе, измерены при энергии фотоэлектронов 1200 эВ. Величины характеристических энергий плазменных возбуждений в графите не зависят от энергии зондирующих электронов, однако энергия зондирующих электронов определяет силы различных плазменных возбуждений и, соответственно, вклады каждого из возбуждений в суммарное дифференциальное сечение неупругих потерь энергии электронов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

РФЭС-спектры, представленные на рис. 3, являются результатом многократного упругого и неупругого рассеяния фотоэлектронов. Как показано в работе [11], дифференциальное сечение элементарного акта неупругого рассеяния определяется типом аллотропной модификации углерода. Таким образом, существует задача построения методики восстановления сечений неупругого рассеяния электронов из РФЭС-спектров.

В малоугловом приближении плотность потока фотоэлектронов $Q(\Delta, \mu, \mu_1)$, движущихся из мишени под углом μ к нормали к поверхности, и потерявших при движении в мишени энергию Δ можно представить в виде ряда:

$$Q(\Delta, \mu, \mu_1) = \sum_{k=0}^{\infty} 1/4 \mu l_{in} \sigma_{x \rightarrow e} x_{in}^k(\Delta) \times \\ \times \{1/(1 + \xi l_{in}/(4l_{tr}))^{k+1} - \\ - \beta(3\mu_1^2 - 1) / [4\{1 + (1 - x_2)l_{in}/((1 - x_1)l_{tr})^{k+1}\}]\}, \quad (1)$$

где μ_1 — косинус угла между направлением зондирующего рентгеновского излучения и вылетающими фотоэлектронами; ξ — параметр, позволяющий учесть различия сечений упругого рассеяния электронов от сечения Резерфорда; l_{in} — средняя длина свободного неупругого пробега электронов [12]; $\sigma_{x \rightarrow e}$ — сечение фотоионизации [13]; l_{tr} — транспортная длина пробега электронов [14, 15]; β — параметр асимметрии процесса фотоэмиссии [13]; $x_{in}(\Delta)$ — нормированное на единицу дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов; x_i — коэффициенты разложения нормированного на единицу дифференциального сечения упругого рассеяния электронов в ряд по полиномам Лежандра [14, 15]. Представление

спектра фотоэлектронов, излученных с данного энергетического уровня атома мишени, в виде формулы (1) носит название метода парциальных интенсивностей.

Для расчета нормированных дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов $x_{in}(\Delta)$ использовали подход, основанный на теории Друде—Лоренца и хорошо согласующийся с результатами, представленными в работах [11, 16, 17]:

$$x_{in}(\Delta) = n l_{in} \sum_{i=1}^N \int \frac{\sqrt{2m/\hbar^2}(\sqrt{E_0} + \sqrt{E_0 - \Delta})}{\sqrt{2m/\hbar^2}(\sqrt{E_0} - \sqrt{E_0 - \Delta})} A_i \hbar \gamma_i \Delta \delta k / \\ / \{k[(\hbar\omega_{0i} + \alpha_i \hbar^2 k^2 / [2m]) - \Delta^2]^2 + \Delta^2 \hbar^2 \gamma_i^2\}, \quad (2)$$

где A_i — амплитуда плазменных возбуждений; $\hbar\gamma_i$ — ширина пика плазменных возбуждений; $\hbar\omega_{0i}$ — энергия плазменных возбуждений; α_i — дисперсия; E_0 — начальная энергия фотоэлектронов; m — масса электрона; \hbar — постоянная Планка; k — импульс электронов; n — концентрация атомов мишени.

В настоящей работе на основе теоретических представлений (1), (2) из экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 3, восстановлены дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в исследуемых материалах (рис. 4, 5 соответственно).

Представленные на рис. 4 и 5 сечения $x_{in}(\Delta)$ имеют как сходные черты, так и резкие количественные различия. На рис. 4 с ростом числа графеновых слоев, участвующих в формировании сигнала, видно смещение максимумов пиков π - и $(\pi+\sigma)$ -плазменных возбуждений в сторону больших потерь энергии. На рис. 5 отсутствует заметное изменение положения пика $(\pi+\sigma)$ -плазмонного возбуждения, наблюдаемая на рис. 4.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

РФЭС-анализ высокоориентированного пиролитического графита выполнен с угловым разрешением с целью установить зависимость спектра потерь энергии фотоэлектронов от числа графеновых слоев, формирующих экспериментальный РФЭС-сигнал. Средняя длина свободного пробега электронов в углероде для энергии, соответствующей пику углерода 1s ($E = 284.5$ эВ), составляет 3.1 нм. При детектировании фотоэлектронов под углами 80° и 85° к оси c структуры графита вероятность того, что в пиролитическом графите фотоэлектроны пройдут межслойное расстояние без неупругих потерь энергии, составляет около 30%, поэтому при данных углах детектиро-

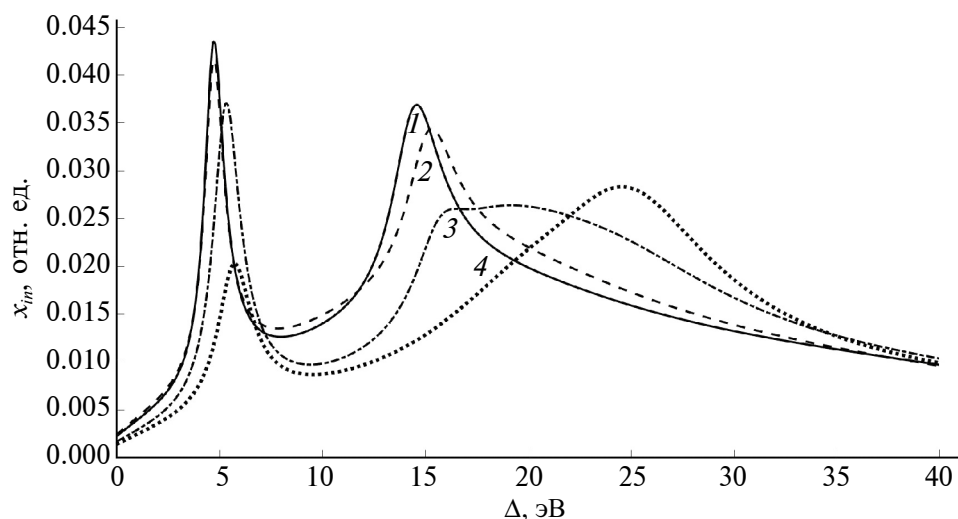


Рис. 4. Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов, восстановленные из экспериментальных данных [10] по методике (2) для однослойного (1), двухслойного (2), трехслойного (3), десятислойного графен (4).

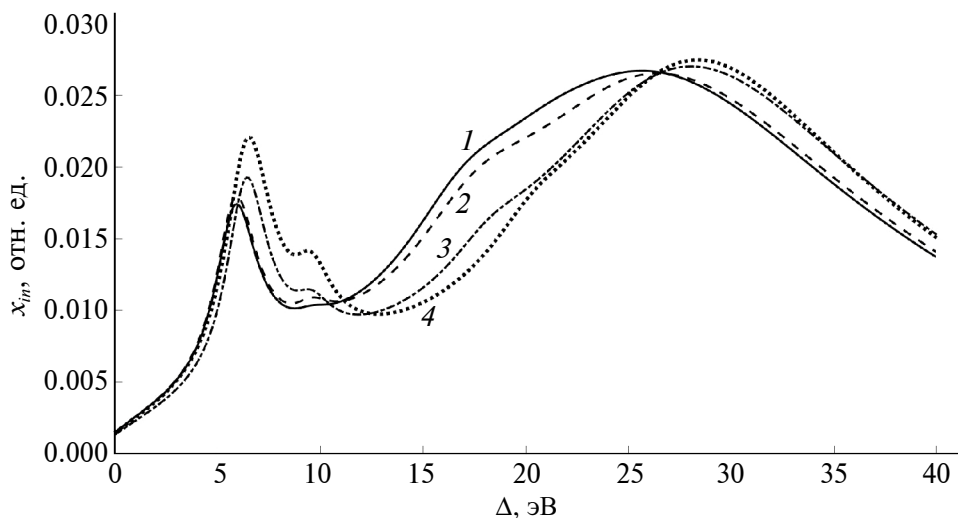


Рис. 5. Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в высокоориентированном пиролизическом графите при угле детектирования фотоэлектронов 0° (4), 60° (3), 80° (2) и 85° (1), отсчитываемом от нормали к графеновым плоскостям.

вания основной вклад в результирующий РФЭС-сигнал вносит верхний слой графена.

Из рис. 3 видно, что РФЭС-спектры вблизи пика $C1s$ при углах детектирования фотоэлектронов 80° и 85° практически идентичны, т.е. при увеличении угла детектирования на 5° изменений в законах потерь энергии электронов не происходит, что, в свою очередь, подтверждает утверждение о ничтожно малом вкладе фотоэлектронов, возбужденных в нижних слоях ВОПГ, в суммарный РФЭС-сигнал и преобладающем вкладе верхнего слоя графена. РФЭС-спектрам, представленным на рис. 3, соответствуют восстановленные дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов, представленные на рис. 5.

Отметим, что как в спектрах на рис. 3, так и в дифференциальных сечениях на рис. 5 хорошо видна особенность в потерях энергии фотоэлектронов при 10 эВ, которую наблюдали и ранее в работах [18–20].

Нормированные дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов на рис. 5 описывают вероятность потерь энергии фотоэлектрона в результате элементарного акта неупругого рассеяния. Графики на рис. 5 демонстрируют, что с ростом угла детектирования фотоэлектронов вероятность потерь энергии электронов на возбуждение плазменных колебаний в области π -плазмонного пика заметно падает и смещается в область меньшего значения энергии. Графики

на рис. 4 демонстрируют, что при уменьшении числа слоев графена, сквозь которые проходят электроны, пик π -плазмонного возбуждения смещается в область меньших потерь энергии, однако в отличие от ситуации, представленной на рис. 5, растут относительные потери электронов на возбуждение π -плазмонов.

Дифференциальные сечения (рис. 5) демонстрируют, что с увеличением угла детектирования фотоэлектронов происходит смещение пика $(\pi+\sigma)$ -плазмонных колебаний в область меньших потерь энергии на 3–4 эВ и пика π -плазмонных колебаний на 0.5–1.0 эВ. Радикального изменения законов потерь энергии, как на рис. 4, справедливого для слоев графена, не наблюдается. На рис. 4 виден переход от максимума в потерях на $(\pi+\sigma)$ -плазмонные возбуждения в области 17 эВ для однослойного графена к потерям, максимум которых приходится на энергию 28 эВ в десятислойном графене; в пятислойном графене видна промежуточная ситуация: с максимумами при 17 и 28 эВ. Указанное поведение говорит об усилении механизмов плазмонных возбуждений, перпендикулярных плоскости образца, по сравнению с возбуждениями плазменных колебаний вдоль плоскости, которые связаны с sp^2 -гибридизацией.

Характер потерь энергии электронов $x_{in}(\Delta)$, представленные на рис. 5 (за исключением отмеченных выше особенностей), аналогичен характеру потерь энергии электронов в многослойном графене (рис. 4). Этот факт является следствием природы плазменных колебаний. Плазменные колебания — это коллективный процесс, происходящий во всем массиве мишени. Из РФЭС-спектра, созданного на 70% верхним слоем графита (при углах детектирования 80° и 85°), видно, что фотоэлектроны теряют энергию на возбуждение плазмонных колебаний во всем массиве мишени. Наличие плазмонных возбуждений свидетельствует о наличии свободных электронов и металлических свойствах графита [4, 5].

Возвращаясь к ван-дер-ваальсовским материалам, отметим, что спектр плазмонных возбуждений в гетерофазных материалах определяет весь массив образца, поскольку это коллективные возбуждения. Вклад любого добавленного в структуру образца слоя нельзя назвать определяющим в формировании спектра потерь энергии электронов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего об-

разования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geim A.K., Grigorieva I.V. // *Nature*. 2013. V. 499. P. 419.
<https://www.doi.org/10.1038/nature12385>
2. Novoselov K.S., Castro Neto A.H. // *Phys. Scr.* 2012. V. 2012. № T146. P. 014006.
<https://www.doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014006>
3. Barrett N., Krasovskii E.E., Themlin J.M., Strocov V.N. // *Surf. Sci.* 2004. V. 566–568. P. 532.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.104>
4. Werner W.S.M., Bellissimo A., Leber R., Ashraf A., Segui S. // *Surf. Sci.* 2015. V. 635. P. L1.
<https://www.doi.org/10.1016/j.susc.2014.12.016>
5. Werner W.S.M., Astašauskas V., Ziegler P., Bellissimo A., Stefani G., Linhart L., Libisch F. // *Phys. Rev. Lett.* 2020. V. 125. № 19. P. 196603.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.125.196603>
6. Taft E.A., Philip H.R. // *Phys. Rev.* 1965. V. 138. № 1A.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.138.A197>
7. Wallace P. // *Phys. Rev.* 1947. V. 71. № 9. P. 622.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
8. Marinopoulos A.G., Reining L., Olevano V., Rubio A., Pichler T., Liu X., Knupfer M., Fink J. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. № 7. P. 076402.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.076402>
9. Papageorgiou N., Portail M., Layet J. M. // *Surf. Sci.* 2000. V. 454–456. P. 462.
[https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00127-8](https://www.doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00127-8)
10. Eberlein T., Bangert U., Nair R.R., Jones R., Gass M., Bleloch A.L., Novoselov K.S., Geim A., Briddon P.R. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. № 23. P. 233406.
<https://www.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.233406>
11. Pauly N., Novák M., Tougaard S. // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. № 4. P. 811.
<https://www.doi.org/10.1002/sia.5167>
12. Tanuma S., Powell C., Penn D. // *Surf. Interface Anal.* 2011. V. 43. № 3. P. 689.
<https://www.doi.org/10.1002/sia.3522>
13. Hoffman S. *Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Berlin Heidelberg: Springer, 2012. 528 pp.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>
14. NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database, Version 5.0. (2002)
<https://srdata.nist.gov/srd64/>
15. Salvat F., Jablonski A., Powell C.J. // *Comput. Phys. Commun.* 2005. V. 165. № 2. P. 157.
<https://www.doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006>

16. *Garcia-Molina R., Abril I., Denton C.D., Heredia-Avalos S.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2006. V. 249. № 1–2. P. 6.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2006.03.011>
17. *Strehlow W.H., Cook E.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. № 1. P. 163.
18. *Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Gryazev A.S., Eletskii A.V., Kaplya P.S., Ridzel O.Y.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1121. P. 012001.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1121/1/012001>
19. *Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Eletskii A.V., Ridzel O.Yu., Kaplya P.S., Köppen M.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. № 4. P. 041804.
<https://www.doi.org/10.1116/1.4994788>
20. *Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Gryazev A.S., Eletskii A.V., Kaplya P.S., Ridzel O.Yu.* // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 2. P. 366.
<https://www.doi.org/10.1134/S102745102002041X>

Analysis of Angle Resolved X-ray Photoelectron Emission Spectra of Highly Oriented Pyrolytic Graphite

V. P. Afanas'ev^{1,*}, L. G. Lobanova¹, A. V. Eletskii¹, K. I. Maslakov²,
M. A. Semenov-Shefov¹, G. S. Bocharov¹

¹National Research University "MPEI", Moscow, 111250 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: v.af@mail.ru

The interest in Van-der-Waals structures is associated with their unique physical and chemical properties and the prospects for technological applications. In this work, the object of study is highly oriented pyrolytic graphite as a model of such materials. The experimental results of measuring the spectra of angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy are presented. The experiments were performed for detection angles of 0°, 60°, 80° and 85° from the surface normal, which made it possible to maximally localize the XPS signal generated by the upper layer of the highly oriented pyrolytic graphite. A technique for reconstructing the differential cross section of inelastic electron energy losses from experimental X-ray photoelectron spectroscopy spectra is presented. According to this technique, the differential cross section of inelastic electron scattering in the highly oriented pyrolytic graphite was reconstructed for each detection angle. The obtained cross sections are compared with those reconstructed for graphene with a different number of layers. The determining influence of collective plasmon electron energy losses on the formation of the energy loss spectrum in heterogeneous Van der Waals structures is indicated.

Keywords: Van-der-Waals structures, high oriented pyrolytic graphite, grapheme, plasmon oscillators, X-ray photoelectron spectroscopy, normalized differential inverse inelastic mean free path.