

07

## Воздействие внешних условий на электронные свойства однослойных углеродных нанотрубок

© С.Д. Шандаков<sup>1</sup>, М.В. Ломакин<sup>1</sup>, А.Г. Насибулин<sup>2,3,4</sup>

<sup>1</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

<sup>4</sup> Аалто университет, Puumieihenkuja, 2, 00076 Aalto, Espoo, Finland  
E-mail: sergey.shandakov@gmail.com, a.nasibulin@skoltech.ru

Поступило в Редакцию 8 июня 2016 г.

Представлены спектры оптического поглощения пленок однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) после их годового хранения на воздухе и при их нагревании до 250°C. Результаты исследований показывают, что длительное хранение ОУНТ при окружающей атмосфере приводит к значительному уменьшению интенсивности оптического поглощения, обусловленного электронным возбуждением, которая восстанавливается при нагревании пленки. Обсуждается механизм изменения электронных свойств ОУНТ при воздействии окружающей среды.

В настоящее время однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), как и материалы на их основе, в частности прозрачные проводящие тонкие пленки из ОУНТ, интенсивно исследуются для различных приложений. ОУНТ обладают необычными электронными свойствами, которые зависят как от их диаметра, так и от хиральности. Следует отметить, что для ОУНТ в области низких энергий (0.5–4 eV) их электронные свойства определяются переходами, обусловленными электронным возбуждением. Сорбция электронно-донорных или акцепторных молекул поверхностью ОУНТ приводит к перераспределению электронной плотности и соответственно изменению интенсивности переходов [1,2]. При этом в работе [1] обнаружена зависимость эффекта допирования от диаметра ОУНТ, а в работе [2], наоборот, такого эффекта не наблюдали. В работе [3] показано, что интенсивность пиков первого перехода полупроводниковых ОУНТ (S11) увеличивается при очистке продукта

синтеза от дефектных ОУНТ (методом их окисления при нагревании на воздухе) или разделении пучков ОУНТ (ультразвуковым воздействием). В работе [4] измерение пропускания света пленками со случайной упаковкой ОУНТ показало, что электронные переходы нечувствительны к изменению температуры (в интервале 15–295 К), но зависят от внешнего давления (в интервале 1–8 ГПа). С учетом зависимости как геометрических размеров ОУНТ, так и сорбции молекул на их поверхности от температуры неочевидным является тот факт, что переходы, обусловленные электронным возбуждением, нечувствительны к изменению температуры. Как видно, воздействие окружающей среды может привести к значительному изменению оптических и электронных свойств ОУНТ. Таким образом, понимание механизмов изменения свойств ОУНТ под воздействием окружающей среды позволит более эффективно использовать устройства на их основе. В настоящей работе исследуются изменение и восстановление электронных свойств ОУНТ в процессе их хранения и нагревания-охлаждения на воздухе.

ОУНТ были получены в виде аэрозоля каталитическим разложением СО на частицах Fe, получаемых при разложении паров ферроцена [5,6]. ОУНТ на выходе из реактора были отфильтрованы на мембранном нитроцеллюлозном фильтре „Миллипоре“ с размером пор 0.45  $\mu\text{m}$ . Для дальнейших исследований ОУНТ с фильтра переносили холодным прессованием [7] на пластину с квадратным отверстием для свободно стоящей пленки с целью проведения оптических измерений, исключаящих влияние подложки [8].

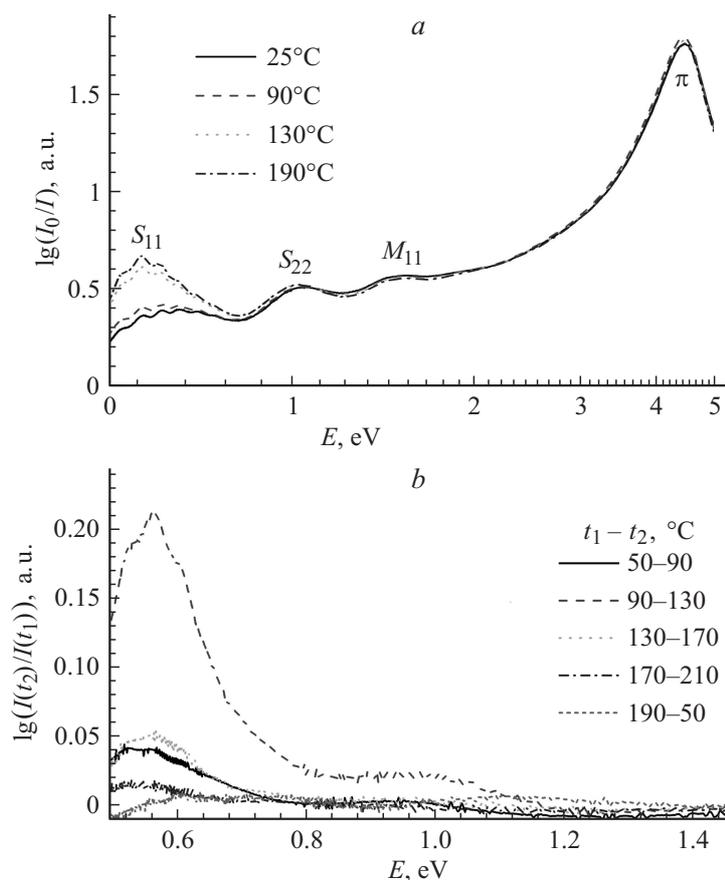
Измерения оптической плотности проводились с использованием спектрофотометра Lambda 1050 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 190 до 3200 nm. Нагревание пленки ОУНТ осуществляли внутри камеры спектрометра с использованием температурной камеры Linkam TP93. Температура контролировалась с помощью термодпары и внешнего нагревателя с отверстием диаметром 2 mm, на котором закреплялась пленка ОУНТ.

Для исследования использовались несколько образцов ОУНТ с различным временем выдерживания на воздухе при комнатной температуре после синтеза. С целью исследования влияния сорбированных нанотрубками компонентов воздуха на переходы, соответствующие первому и второму электронному возбуждению в полупроводниковых ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ) и в металлических ( $M_{11}$ ) трубках, были измерены спектры оптического поглощения пленок ОУНТ при их нагревании.

Нагревание проводили в диапазоне от 24 до 250°C, затем образец охлаждали до комнатной температуры. Более значительное увеличение интенсивности поглощения при нагреве наблюдалось для образцов с большим временем выдержки на воздухе (при температуре около 24°C и относительной влажности 30–40%).

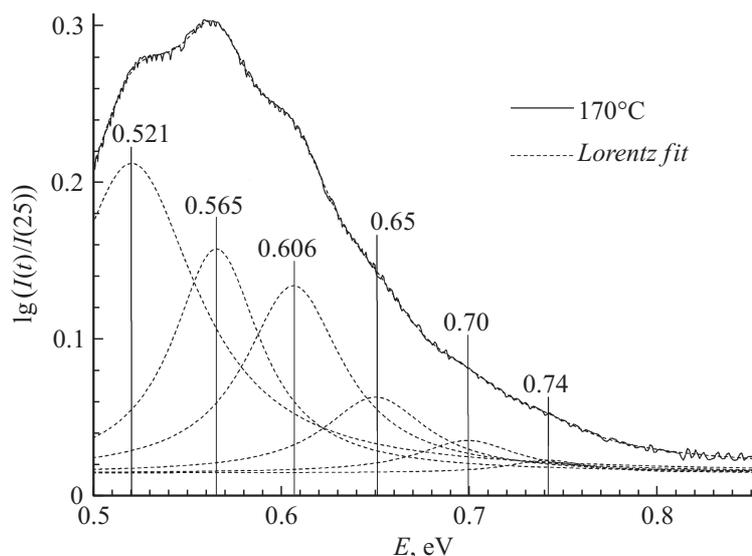
На рис. 1, *a* представлены спектры, полученные для образца со временем выдержки на воздухе около 12 месяцев. Как можно видеть, спектр, полученный после длительного хранения трубок и снятый при комнатной температуре, имеет относительно низкую интенсивность первых переходов, обусловленных электронным возбуждением. Следует отметить, что интенсивность этих переходов уменьшается с увеличением срока хранения образцов на воздухе с момента их получения. Представленный на рис. 1 спектр в области энергий от 0.5 до 0.8 eV, характерной для первого перехода полупроводниковых ОУНТ ( $S_{11}$ ), состоит из четко разделенных 6 полос. При больших энергиях (1–2 eV), характерных для переходов  $S_{22}$  и  $M_{11}$ , полосы имеют большую ширину, меньшую интенсивность и не разделяются на отдельные компоненты. Спектры оптического поглощения, представленные на рис. 1, показывают увеличение амплитуды полос  $S_{11}$  и незначительное изменение амплитуды  $S_{22}$ ,  $M_{11}$  и плазмонного пиков. Для спектров, полученных при температуре выше 190°C (не показаны), огибающая кривая сохранялась, но возникали пульсации, которые, по всей видимости, были обусловлены особенностями режима работы прибора (пульсации вновь исчезали при охлаждении образца до 190°C). Дальнейшее охлаждение образца от 190°C до комнатной температуры не приводило к существенным изменениям спектра. Необходимо отметить, что пленки ОУНТ, выдержанные на воздухе в течение 2–3 дней после получения, при нагревании не показали никакого изменения интенсивности оптической плотности.

Следует отметить, что представление спектров (рис. 1, *b*), полученных при разных температурах, относительно друг друга позволяет упростить интерпретацию результатов и исключить необходимость аппроксимации базовой линии, которая достаточно произвольна в области ближнего ИК-диапазона. Как видно из рис. 1, *b*, основное изменение спектра наблюдается в интервале изменения температуры 90–130°C. Следует отметить, что данный температурный интервал соответствует найденному в работе [9] интервалу, при котором наблюдалась десорбция молекул кислорода с поверхности ОУНТ в вакуум.



**Рис. 1.** *a* — зависимость оптической плотности пленки ОУНТ от энергии возбуждения при разных температурах. Первое измерение было получено при 25°C после хранения пленки на воздухе около года. *b* — изменения оптической плотности пленки ОУНТ при ее нагревании и охлаждении в различных интервалах температуры.

На рис. 2 изображен спектр для образца ОУНТ, полученный при 170°C, относительно спектра, полученного при комнатной температуре, и представлено разложение спектра поглощения в области 0.50–0.75 eV



**Рис. 2.** Оптическая плотность (область  $S_{11}$ ) пленки ОУНТ при температуре  $170^\circ\text{C}$  относительно плотности при  $25^\circ\text{C}$ . Пунктирными линиями представлено разложение огибающей функциями Лоренца (указаны значения энергии полос).

на 6 пиков с использованием функции Лоренца (рис. 2). Для спектров  $S_{11}$  (относительно спектра, полученного при комнатной температуре) рассчитаны параметры лоренцианов. При этом наименьший коэффициент корреляции получился для аппроксимации спектра при температуре  $90$  и  $250^\circ\text{C}$  ( $R^2 = 0.995$ ).

На основании полученных значений энергий (частот) поглощения для 6 полос можно рассчитать диаметры и индексы хиральности соответствующих ОУНТ согласно формулам [10]:

$$\nu_{11}/\text{cm}^{-1} = \frac{1 \cdot 10^7}{157.5 + 1066.9d} + \frac{A_1 \cos(3\alpha)}{d^2},$$

$$\alpha = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}, \quad d = a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}/\pi, \quad (1)$$

где  $A_1 = -710$ , если  $n - m = 3k + 1$  и  $A_1 = 369$ , если  $n - m = 3k + 2$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ );  $n, m$  — индексы хиральности;  $\alpha$  — угол хиральности;

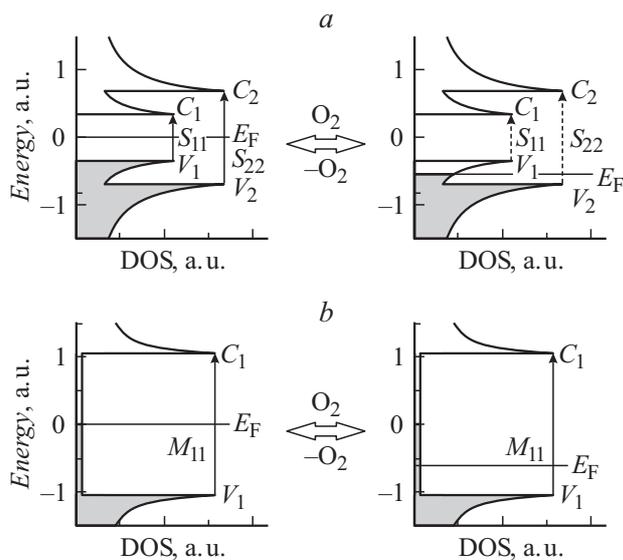
Средние значения энергии пиков ( $E_{\text{exp}}$ ), аппроксимирующих экспериментальный спектр, и расчетные (по энергии  $E$ , близкой к  $E_{\text{exp}}$  с учетом погрешности аппроксимации) значения индексов хиральности ( $n, m$ ), диаметра ОУНТ ( $d$ ) и диаметра межтрубного канала ( $d_g$ ) в пучке ОУНТ

| № | $E_{\text{exp}}, \text{eV}$ | $E, \text{eV}$ | $n, m$   | $d, \text{nm}$ | $d_g, \text{nm}$ |
|---|-----------------------------|----------------|----------|----------------|------------------|
| 1 | $0.520 \pm 0.001$           | 0.519          | (18, 13) | 2.111          | 0.327            |
|   |                             | 0.520          | (21, 8)  | 2.031          | 0.314            |
| 2 | $0.566 \pm 0.002$           | 0.566          | (22, 5)  | 1.948          | 0.301            |
|   |                             | 0.568          | (18, 10) | 1.924          | 0.298            |
| 3 | $0.606 \pm 0.002$           | 0.604          | (21, 4)  | 1.821          | 0.282            |
|   |                             | 0.608          | (17, 9)  | 1.791          | 0.277            |
| 4 | $0.651 \pm 0.002$           | 0.652          | (21, 1)  | 1.685          | 0.261            |
| 5 | $0.700 \pm 0.003$           | 0.699          | (20, 0)  | 1.566          | 0.242            |
| 6 | $0.743 \pm 0.006$           | 0.738          | (11, 10) | 1.425          | 0.220            |
|   |                             | 0.743          | (17, 3)  | 1.463          | 0.226            |
|   |                             | 0.744          | (13, 8)  | 1.437          | 0.222            |

$d$  — диаметр УНТ, выраженный в nm;  $a = 0.246 \text{ nm}$  — постоянная решетки плоскости графена.

В таблице приведены диаметры и индексы хиральности ОУНТ, соответствующие разложению спектра поглощения на 6 компонентов с учетом разброса значений для разных температур. Расчеты показывают, что исследуемая пленка в основном состоит из ОУНТ с достаточно небольшим набором индексов хиральности и соответственно диаметров (от 1.425 до 2.111 nm) в рассматриваемом диапазоне энергий.

Основной причиной изменений интенсивности переходов  $S_{11}$  может быть десорбция при нагреве из пленок ОУНТ электронно-акцепторных молекул, находящихся в воздухе и уменьшающих интенсивность полосы  $S_{11}$  [8], в первую очередь  $O_2$ . Во время хранения пленок ОУНТ в лабораторных условиях их поверхность может сорбировать компоненты воздуха, а сложность топологической структуры может приводить к конкурентному накоплению компонентов, способных наиболее прочно связываться с поверхностью ОУНТ. Таким компонентом может быть  $O_2$ , способный хемосорбироваться на поверхности углерода.



**Рис. 3.** Схематическое представление изменения плотности состояний, обусловленное сорбцией и десорбцией молекул  $O_2$  на поверхности: *a* — полупроводниковых, *b* — металлических ОУНТ.

На рис. 3 схематически представлено изменение плотности состояний, обусловленное сорбцией и десорбцией молекул  $O_2$  на поверхности полупроводниковых и металлических ОУНТ. Изменения могут быть объяснены *p*-допированием ОУНТ при сорбции молекул кислорода, при котором происходит понижение уровня Ферми  $E_F$ . При этом валентная зона  $V_1$  (некоторых полупроводниковых ОУНТ, а именно с большим диаметром, т.е. меньшей шириной запрещенной зоны) становится незаполненной и ОУНТ не способны поглотить фотон с энергией перехода с первого уровня ( $V_1$ ) валентной зоны на первый уровень ( $C_1$ ) зоны проводимости. Таким образом, в спектре поглощения пленки ОУНТ амплитуда пика  $S_{11}$  должна уменьшиться в силу того, что для части „допированных“ ОУНТ этот переход будет невозможен. И, наоборот, при десорбции молекул кислорода амплитуда  $S_{11}$  должна увеличиваться. Отметим, что чем меньше значение энергии перехода  $S_{11}$ , тем в большей степени будет проявляться эффект

сорбционного допирования ОУНТ (далее допирования). С учетом того, что энергия перехода  $S_{11}$  уменьшается с увеличением диаметра ОУНТ (без учета вариаций, обусловленных хиральностью ОУНТ), изменение интенсивности перехода  $S_{11}$  при сорбции-десорбции молекул кислорода в первую очередь будет наблюдаться для ОУНТ большего диаметра. Для больших значений энергий перехода  $S_{11}$  (в том числе и  $S_{22}$ ) изменение интенсивности перехода будет проявляться только при более сильном эффекте допирования. Для металлических ОУНТ с еще большей энергией перехода ( $M_{11}$ ), как представлено на рис. 3, валентная зона остается заполненной и запреты на переходы  $M_{11}$  не накладываются. Данный механизм воздействия молекул кислорода на электронные переходы в ОУНТ объясняет наблюдаемое увеличение интенсивности полос  $S_{11}$  и незначительное изменение амплитуды  $S_{22}$ ,  $M_{11}$ .

С учетом медленной релаксации спектра после охлаждения образца можно предположить, что на электронные переходы оказывают влияние молекулы кислорода, находящиеся в труднодоступных местах, которые относительно легко удаляются при нагреве и медленно проникают обратно в эти места при охлаждении. Такими труднодоступными местами могут быть места межтрубных контактов и полости, образованные укладкой ОУНТ в пучки. При этом заполнение указанных полостей будет лимитировано диффузией молекул газа вдоль осей ОУНТ внутри пучков. Для пучка из трех параллельных ОУНТ одинакового диаметра  $d$  образуемый ими канал межтрубного пространства будет доступен для молекул диаметром, который можно определить геометрически как диаметр вписанного круга между контактирующими трубами:  $d_g = (2/\sqrt{3} - 1)d$ . Данные расчетов согласно приведенной формуле представлены в последнем столбце таблицы. Согласно расчетным значениям диаметра канала между ОУНТ, этот канал доступен для молекул кислорода, если диаметр ОУНТ достаточно большой ( $\sim 2$  нм и более). Для ОУНТ диаметром 1.5 нм и менее проникновение молекул кислорода в межтрубное пространство маловероятно, по крайней мере для пучка параллельных прямых ОУНТ.

Таким образом, в работе методом оптической спектроскопии проведены исследования влияния нагрева до  $250^\circ\text{C}$  тонких пленок ОУНТ без подложки, выдержанных долгое время на воздухе, на электронные свойства ОУНТ. Результаты исследований показали, что длительное хранение ОУНТ при окружающей атмосфере приводит к значительному уменьшению первых переходов, обусловленных электронным возбуждением, которые восстанавливаются при нагревании пленок за счет

десорбции электроноакцепторных молекул с поверхности нанотрубок. Уменьшение интенсивности переходов, обусловленных электронным возбуждением, после нагревания при выдержке пленок в воздухе можно объяснить лимитированной диффузией адсорбцией кислорода поверхностью ОУНТ. Полученные результаты об изменении электронных свойств ОУНТ объясняются влиянием молекул кислорода, адсорбированных в области межтрубных контактов ОУНТ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект RFMEFI58114X0006).

Авторы благодарят к.х.н. Илью Аношкина за помощь в проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] *Itkis M.E., Niyogi S., Meng M.E.* et al. // *Nano Lett.* 2002. V. 2. N 2. P. 155.
- [2] *Zhou W., Vavro J., Nemes N.M.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 205423.
- [3] *Ryabenko A.G., Dorofeeva T.V., Zvereva G.I.* // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 1523.
- [4] *Thirunavukkuarasu K., Hennrich F., Kamarás K., Kuntzsch C.A.* // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 045424.
- [5] *Moisala A., Nasibulin A.G., Shandakov S.D.* et al. // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 2066.
- [6] *Moisala A., Nasibulin A.G., Brown D.P.* et al. // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61. P. 4393.
- [7] *Kaskela A., Nasibulin A.G., Zavodchikova M.* et al. // *Nano Letters.* 2010. V. 10. P. 4349.
- [8] *Nasibulin A.G., Kaskela A.O., Mustonen K.* // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 3214.
- [9] *Ulbricht H., Moos G., Hertel T.* // *Surface Science.* 2003. V. 532–535. P. 852–856.
- [10] *Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C.* et al. // *Science.* 2002. V. 298. P. 2361.