

16,17

Дефектные электронные состояния в углеродных нанотрубках и графите по данным NEXAFS-спектроскопии

© М.М. Бржезинская¹, Е.М. Байтингер², Е.А. Беленков³, Л.М. Свирская⁴

¹ Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
Berlin, Germany

² Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Berlin, Germany

³ Челябинский государственный университет,
Челябинск, Россия

⁴ Челябинский государственный педагогический университет,
Челябинск, Россия

E-mail: maria.brzhezinskaya@helmholtz-berlin.de

(Поступила в Редакцию 18 июня 2012 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования электронного строения одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, а также графита методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (или NEXAFS-спектроскопии). $C1s$ -спектры поглощения измерены с высоким энергетическим разрешением с помощью оборудования российско-германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY. В спектрах поглощения углеродных нанотрубок и графита найдены особенности, которые в случае углеродных нанотрубок впервые интерпретированы как вклад электронных состояний, возникающих вследствие дефектности их структуры как в неравновесных условиях синтеза, так и при последующих технологических воздействиях.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-германская лаборатория BESSY“.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (CNT), стенки которых состоят из слоев графена, занимают особое место в ряду аллотропных форм углерода и углеродных наноструктур благодаря сильно анизотропному цилиндрическому строению [1]. CNT обладают уникальным набором свойств, среди которых значительная механическая прочность, хорошая электро- и теплопроводность, избирательная оптическая активность, высокая способность к адсорбции целого спектра газов и жидкостей, капиллярность и др. [2–5].

В настоящее время CNT широко используются либо планируются к применению в нанoeлектронике, приборостроении, компьютерной индустрии, медицине, космической и авиационной промышленности, военной технике, телекоммуникационных [6] и био-технологиях [7] и т.д.

Поверхности углеродной нанотрубки присущи дефекты, которые образуются как в неравновесных условиях синтеза, так и при последующих технологических воздействиях [8]. В частности, наличие дефектов приводит к искажению прямолинейной формы нанотрубки и придает ей форму гармошки с периодом, существенно превышающим диаметр [9]. Другой тип дефектов, наблюдаемых на графеновой поверхности многостенных CNT (MWNT), связан с внедрением в эту поверхность, состоящую преимущественно из правильных шестиугольников, некоторого количества пятиугольников или семиугольников (дефект Стоуна–Велса). Наличие

таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пятиугольника вызывает выпуклый изгиб, в то время как внедрение семиугольника способствует появлению вогнутого изгиба идеальной цилиндрической поверхности нанотрубки. Таким образом, подобные дефекты обуславливают образование изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки [10].

Наличие дефектов способно кардинально изменить не только атомное, но и электронное строение CNT. Дефекты наряду с примесями способны привести к функционализации CNT. Понятие „функционализация“ вполне может быть отождествлено с понятием модификации структуры углеродных нанотрубок, включая и интеркалирование (т.е. внедрение примеси между слоями). Однако для нанообъектов часто бывает достаточным просто прикрепить примесные атомы или атомы углерода непосредственно к поверхности (химическая адсорбция). Концентрация функционализирующего вещества обычно существенно превышает концентрации примеси, используемые при легировании стандартных полупроводниковых материалов. Например, если бы концентрация примеси в одностенной углеродной нанотрубке составляла незначительную величину 0.01–0.1 at.% (как в макроскопическом полупроводниковом материале), то на длине в 10 nm реально существовали бы лишь один или два электрона (или дырки). Это соответствовало бы одноэлектронной проводимости.

Использование набора спектроскопических методов исследования способно дать необходимую информацию о состоянии электронной подсистемы CNT в процессе их модификации. Среди них одним из наиболее эффективных методов является метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии, или NEXAFS-спектроскопии (near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy) [11]. Особенность данного метода заключается в исследовании спектра поглощения синхротронного излучения (СИ) при межзонных электронных переходах, которые определяются в случае углерода атомноподобными правилами отбора

$$C1s \rightarrow C2p^*. \quad (1)$$

Это позволяет получать информацию об энергетическом распределении не занятых электронами состояний и их симметрии. Кристаллический слоевой потенциал вносит коррективу в соотношение (1) за счет гексагональной анизотропии конечных состояний $2p^*$ в зоне проводимости, которые можно разделить на два типа: π^* (негибридные) и σ^* .

В настоящей работе приводятся и обсуждаются экспериментальные данные сравнительного исследования свободных электронных состояний в графите и нанотрубках методом NEXAFS-спектроскопии. Найдены и впервые интерпретированы малоинтенсивные особенности в NEXAFS-спектрах, обусловленные дефектностью.

2. Образцы и методика эксперимента

MWNT были получены при электродуговом испарении графитовых стержней спектральной чистоты в атмосфере гелия (500 Torr) при плотности тока 175 A/cm^2 и напряжении 23 V в Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка, Россия) [12,13]. Электронно-микроскопические исследования показали, что длина полученных MWNT составляет более $1 \mu\text{m}$, внешний диаметр 10–30 nm, а внутренний — 2–4 nm.

Одностенные углеродные нанотрубки (SWNT) были синтезированы электродуговым методом с использованием никель-иттриевого катализатора в Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка, Россия). Первичные продукты конденсации очищались от аморфного углерода и металла-катализатора многократным окислением на воздухе при температурах до 550°C , чередуемым с промывкой в соляной кислоте [14]. В результате очистки были получены нанотрубки в виде SWNT-порошка с содержанием основного вещества около 80–85 wt.%. Очищенные нанотрубки имели узкое распределение по диаметру $\sim 1.5 \text{ nm}$ [15]. Диспергирование SWNT-порошка в водном растворе поверхностно-активного вещества позволяет методом седиментации отделить основную примесь, состоящую из крупных графитовых частиц, от нанотрубок. Таким образом получались SWNT высокой чистоты с содержанием основного вещества более 98–99 wt.% [16].

Кристалл высокоупорядоченного пирографита (highly oriented pyrolytic graphite — HOPG) со степенью совершенства SPI-1 был приобретен в SPI Supplies.

Исследования $1s$ -спектров поглощения атомов углерода для MWNT, SWNT и HOPG были выполнены с использованием экспериментальной станции Mustang и оборудования российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения для специализированного электронного накопителя BESSY-II (Берлин, Германия) [17].

NEXAFS-спектры получены путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [18,19] в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Все измерения спектров поглощения выполнены в сверхвысоком вакууме при давлении в измерительной камере не хуже $2 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$. В процессе измерений заметных эффектов зарядки образцов, облучаемых пучком монохроматизированного СИ ультрамягкого рентгеновского диапазона 270–330 eV, не наблюдалось. В процессе измерения образец располагался обычно под углом $\sim 45^\circ$ к падающему пучку монохроматического излучения, кроме случая, когда осуществлялись измерения угловых зависимостей. Размер фокусного пятна составлял примерно $0.2 \times 0.1 \text{ mm}$. Энергетическое разрешение монохроматора в области $1s$ -края поглощения углерода ($\sim 285 \text{ eV}$) составляло $\sim 70 \text{ meV}$. Спектры поглощения нормировались на падающий фотонный поток, который контролировался путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности кристалла золота, установленного на держателе манипулятора. Энергия фотонов в области тонкой структуры исследуемых спектров поглощения углерода калибровалась по известному из литературы энергетическому положению $C1s$ -пика в спектре поглощения HOPG: 285.45 eV [20]. Подготовка образцов для измерений осуществлялась на воздухе. Порошки SWNT и MWNT втирались в рифленую поверхность подложки из металлического индия размером $7 \times 7 \text{ mm}$ так, чтобы обеспечить однородное покрытие поверхности. Затем образец укреплялся на специальном держателе, который с помощью системы передачи (трансфера) переносился с воздуха в препаративную камеру с давлением остаточных газов $\sim 10^{-9} \text{ Torr}$, а затем передавался в измерительную камеру и устанавливался на манипуляторе. Кристалл HOPG монтировался непосредственно на держателе.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены NEXAFS-спектры HOPG, измеренные при двух различных углах падения СИ на поверхность образца: при угле скольжения 20° к поверхности (сплошная линия) и при нормальном падении (штриховая линия).

Идентификация полос поглощения C_{1s} NEXAFS-спектра HOPG (рис. 1)

Номер максимума	Энергия в спектре, eV	Энергия в зоне проводимости ($E_F = 0$), eV	Соотнесение максимума *
1	0	~ 2	$\pi^*(M)$
2	6.3	7–8	$\sigma^*(\Gamma)$
3	7.4	9.5–11	$\pi^*(\Gamma)$
4	10–12	12–13	$3\pi^*(\Gamma, K, M)$
5	17.9	20	$\sigma_1^*(\Gamma, K, M)$
6	21.8	24	$3\pi^*(\Gamma), \sigma_2^*(\Gamma)$

* Соотнесение максимумов проведено по результатам расчетов [21,22]

В таблице приведены значения энергии для основных максимумов на рис. 1. Здесь же для сравнения в третьем столбце указаны значения энергии в особых точках зоны проводимости графита по данным [21] при условии, что за начало отсчета выбрана энергия Ферми $E_F = 0$. Если предположить, что первый максимум π^* в NEXAFS-спектре графита приподнят над уровнем Ферми на ~ 2 eV, то согласие между положениями максимумов 1–6 в экспериментальном спектре и расчетными значениями (третий столбец) удовлетворительное.

Три первых максимума соответствуют повышенным плотностям состояний в зоне проводимости графита для волновых функций типа π^* и σ^* . В скобках в таблице указаны точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна (BZ) графита, в которых локализованы указанные особенности. Заметим, что при нормальном падении излучения (штриховая линия на рис. 1) максимум 1 не наблюдается. Это указывает на то, что соответствующие электронные состояния локализованы перпендикулярно слою. Максимум 3 ($\pi^*(\Gamma)$) имеет также низкую интенсивность. Три следующих максимума (4–6) находятся при энергиях более 10 eV и связаны, согласно расчетам [22], со смешанными $2p^*$ - и $3p^*$ -электронными состояниями. Последние также условно можно разделить на $3\pi^*$ - и $3\sigma^*$ -типы. Такое деление означает, что часть волновых функций ориентирована перпендикулярно плоскости слоя ($3\pi^*$ -состояния), а другая часть характеризуется волновыми функциями, локализованными в плоскости слоя (σ^* -состояния). При соотнесении максимума 5 указаны сразу три точки в BZ: Γ , M и K . Это означает, что данная σ^* -подзона плоская.

Энергетический интервал 1–4 eV в NEXAFS-спектре HOPG на рис. 1 обозначен σ_M^* . В этом интервале в спектре наблюдаются слабые особенности. Это энергетическая область существования межслоевых электронных состояний [23]. Эти электронные состояния чувствительны к межслоевому внедрению и деформациям слоя.

На рис. 2 представлены результаты измерения NEXAFS-спектров SWNT и MWNT. Для сравнения приведен также спектр HOPG. За начало отсчета энергии в зоне проводимости выбрана, как и выше, энергия первого π^* -максимума, который обозначен цифрой 1.

Сравнение NEXAFS-спектров двух типов нанотрубок между собой, а также со спектром NEXAFS, полученным на HOPG, показывает, что как SWNT, так и MWNT являются типичными представителями графитоподобных материалов. Спектры зоны проводимости в нанотрубках почти полностью идентичны спектру

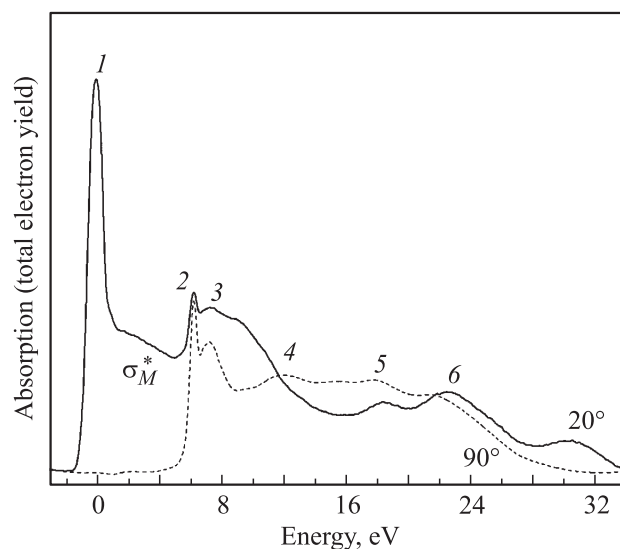


Рис. 1. NEXAFS-спектры HOPG при двух углах падения СИ на поверхность образца. Сплошная линия — скользящее падение излучения (угол падения 20°), штриховая — нормальное падение. Пояснения обозначений приведены в тексте и таблице.

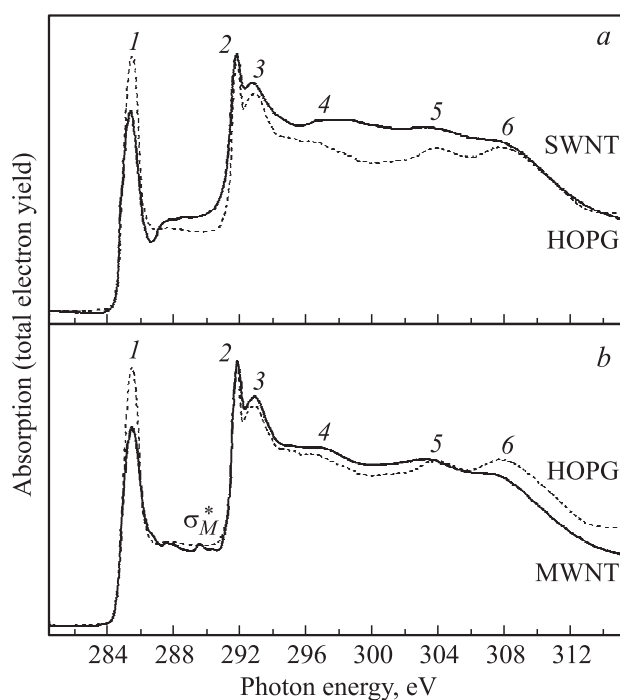


Рис. 2. NEXAFS-спектры SWNT (a) и MWNT (b). Для сравнения приведен спектр HOPG. Нумерация спектральных особенностей соответствует рис. 1 и таблице.

графита, причем сходство наиболее полно именно для MWNT. Явным отличием NEXAFS-спектров нанотрубок от аналогичного спектра графита является меньшая интенсивность π^* -максимума (пик 1). Этот максимум, как отмечено выше, обусловлен межзонными переходами с $1s$ -уровня в состояния π^* -подзоны, локализованные на границе BZ в точке M (см. таблицу). Эти состояния сильно анизотропны (рис. 1) [24]. Поэтому обнаруженный эффект уменьшения интенсивности π^* -подзоны в образцах SWNT и MWNT обусловлен усреднением тока утечки при регистрации спектров на порошках. Если исследованные образцы не содержали макроанизотропии (текстуры), то ожидаемое уменьшение интенсивности максимума 1 за счет произвольной разориентации графеновых плоскостей по разным направлениям должно составлять $2/3 \approx 0.67$ от аналогичной интенсивности в спектре графита. Измеренная интенсивность пика для SWNT составляет $\sim 78\%$ от интенсивности π^* -подзоны NEXAFS-спектра HOPG, а для MWNT аналогичное значение $\sim 72\%$. Такие значения вполне ожидаемы. Дело в том, что совсем незначительное превышение интенсивностью I_{π^*0} среднего значения (67%) вполне может быть связано с подготовкой образцов для измерений: даже слабое воздействие на порошок при подготовке образца в держателе обычно приводит к образованию текстуры. Этим же эффектом усреднения можно объяснить некоторую размытость максимумов 4–6 в NEXAFS-спектрах нанотрубок.

Особенностью NEXAFS-спектров изученных образцов графита и нанотрубок является присутствие межслоевых состояний. Форма NEXAFS-спектров в узком интервале энергий 1–6 eV продемонстрирована на рис. 3, где приведены небольшие фрагменты NEXAFS-спектров исследованных нанотрубок и HOPG. При построении всех трех спектральных кривых предварительно вычитался линейный фон. Все три спектральные линии имеют похожие асимметричные максимумы как раз в энергетическом интервале 2–3 eV. Однако у MWNT наблюдается еще один двойной максимум при большей энергии (4–5) eV.

4. Обсуждение результатов

Будем исходить из предположения, что обнаруженные и исследованные незанятые электронные состояния незначительной интенсивности (рис. 3) обусловлены случайной дефектностью графитового слоя (графена) [25] и/или внедренным между слоями углеродом или кислородсодержащими радикалами [26]. В этом случае разумно связать первый из указанных максимумов (отмечен горизонтальной линией на рис. 3) с влиянием вакансионных дефектов, а второй — с внеслоевыми образованиями из атомов углерода (и/или, возможно, кислорода), поскольку энергия образования

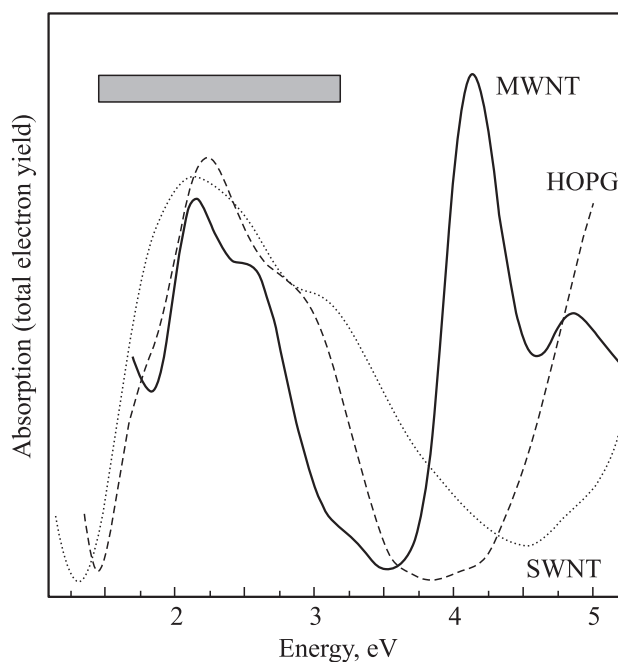


Рис. 3. Фрагменты NEXAFS-спектров SWNT и MWNT, включающие межслоевые состояния, и NEXAFS-спектр HOPG. Затененный прямоугольник показывает энергетический интервал σ_M^* .

межзельных атомов всегда больше энергии образования вакансий. Концентрация кислорода на поверхности контролировалась при проведении эксперимента и составляет менее 1%. Теоретически на возможность образования симметричных уровней в валентной зоне и зоне проводимости, связанных с межслоевыми атомами, указано, например, в [27]. Заметим, что, как показывает эксперимент, внеслоевые внедрения присущи лишь MWNT. Это вполне разумно, если учесть особенности их надатомного строения [28,29]. Случайное образование пары вакансии–внеслоевой атом в идеальном кристалле графита приводит к быстрой миграции внедренного атома на периферию, поскольку он относительно легко раздвигает соседние графеновые слои. В MWNT перемещение внедренных атомов в межслоевом пространстве затруднено, графеновые слои, из которых состоят стенки MWNT, как правило, на концах закрыты половинками фуллеренов [30]. В результате межслоевые атомы не могут быть удалены в результате диффузии между графеновыми слоями и присоединения к краям графеновых слоев, как в кристаллах графита. Поэтому межслоевые атомы, не связанные ковалентно со слоем, в заметных количествах, вероятно, могут устойчиво существовать только в многостенных углеродных нанотрубках. Именно этот тип дефекта и ответствен за второй пик в NEXAFS-спектре MWNT, изображенном на рис. 3. Образование межслоевых атомов в многостенных углеродных нанотрубках, скорее всего, происходит уже после формирования их структуры посредством механизма образования точечных дефектов по Френкелю [31].

Именно поэтому площадь первого пика (относящегося к вакансиям) и второго пика (относящегося к межслоевым атомам) в спектрах многостенных нанотрубок примерно одинакова.

5. Заключение

В работе представлены результаты исследований графита и углеродных нанотрубок методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (NEXAFS-спектроскопии) с возбуждением синхротронным излучением. Установлена идентичность NEXAFS-спектров графита и нанотрубок. Интерпретация основных максимумов в спектрах осуществлена качественно с использованием известных расчетов структуры зон в графите (см. таблицу). В спектрах всех исследованных материалов обнаружены слабые эффекты, которые впервые интерпретированы как электронные состояния, обусловленные дефектами. Часть из них уже имеет теоретическое обоснование. Однако многостенные нанотрубки дополнительно характеризуются максимумом в NEXAFS-спектре, который может быть объяснен внедрением в межслоевое пространство атомов углерода.

Список литературы

- [1] Carbon nanotubes Eds M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus. Elsevier Sci. Ltd, Oxford (1996). 185 p.
- [2] А.В. Елецкий. УФН **179**, 225 (2009).
- [3] А.В. Елецкий. УФН **177**, 233 (2007).
- [4] А.В. Елецкий. УФН **174**, 1191 (2004).
- [5] А.В. Елецкий. УФН **172**, 401 (2002).
- [6] K.B.K. Teo, E. Minoux, L. Hudanski, F. Peauger, J.-P. Schnell, L. Gangloff, P. Legagneux, D. Dieumegard, G.A.J. Amarutunga, W.I. Milne. Nature **437**, 968 (2005).
- [7] C.R. Martin, P. Kohli. Nature Rev. Drug Discovery **2**, 29 (2003).
- [8] S. Ruoff, J. Tersoff, D.C. Lorents, S. Subramoney, B. Chan. Nature **364**, 514 (1993).
- [9] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.В. Шнитов, А.Б. Смирнов. ФТТ **47**, 745 (2005).
- [10] Р.В. Гольдштейн, А.В. Ченцов. Изв. РАН. МТТ **4**, 57 (2005).
- [11] J. Stöhr. NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Science. Springer Verlag, Berlin. (1992). 403 p.
- [12] Ю.М. Шульга, И.А. Домашнев, Б.П. Тарасов, А.М. Колесникова, Е.П. Криничная, В.Е. Мурадян, Н.Ю. Шульга. Альтернативная энергетика и экология **1**, 70 (2002).
- [13] М.М. Brzhezinskaya, V.E. Muradyan, N.A. Vinogradov, A.B. Preobrajenski, W. Gudat, A.S. Vinogradov. Phys. Rev. B **79**, 155 439 (2009).
- [14] A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, A.V. Raevskii, A.G. Ryabenko, D.N. Zakharov, G.I. Zvereva. Eurasian Chem. Tech. J. **5**, 7 (2003).
- [15] A.V. Krestinin, A.V. Raevskii, N.A. Kiselev, G.I. Zvereva, O.M. Zhigalina, O.I. Kolesova. Chem. Phys. Lett. **381**, 529 (2003).
- [16] М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, А.П. Харитонов, И.И. Кулакова. ФТТ **52**, 819 (2010).
- [17] S.L. Molodtsov, S.I. Fedoseenko, D.V. Vyalikh, I.E. Iossifov, R. Follath, S.A. Gorovikov, M.M. Brzhezinskaya, Yu.S. Dedkov, R. Puettnner, J.-S. Schmidt, V.K. Adamchuk, W. Gudat, G. Kaindl. Appl. Phys. A **94**, 501 (2009).
- [18] А.П. Лукирский, И.А. Брытов. ФТТ **6**, 43 (1964).
- [19] W. Gudat, C. Kunz. Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- [20] P.A. Brühwiler, A.J. Maxwell, C. Puglia, A. Nilsson, S. Andersson, N. Martensson. Phys. Rev. Lett. **74**, 614 (1995).
- [21] R. Tatar, S. Rabii. Phys. Rev. B **25**, 4126 (1982).
- [22] R. Tatar, N. Holzwarth, S. Rabii. Synt. Met. **3**, 131 (1981).
- [23] D.A. Fischer, R.V. Wentzcovitch, G.R. Carr. Phys. Rev. B **44**, 1427 (1991).
- [24] L. Fleminga, M.D. Ulrich, K. Efimenko, J. Genzer, A.S.Y. Chan, T.E. Madey, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 2000 (2004).
- [25] J.A. Brandes, G.D. Cody, D. Rumble, P. Haberstroh, S. Wirick. Carbon **46**, 1424 (2008).
- [26] S. Stasio, A. Braun. Energy & Fuels **20**, 187 (2006).
- [27] Е.М. Байтингер. Электронная структура конденсированного углерода. Изд-во УрГУ, Свердловск. (1988). 152 с.
- [28] Е.М. Байтингер, Н.А. Векессер, И.Н. Ковалев. Неорганические материалы **47**, 614 (2011).
- [29] Е.А. Беленков. Изв. Челяб. науч. центра **1**, 25 (2001).
- [30] P.J.F. Harris. Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge University Press, Cambridge (1999). 278 p.
- [31] J.I. Frenkel. Phys. A **35**, 652 (1926).