

Я. Зауличний, Ю. Солонін, С. Звезда, Е. Прилуцький

Рентгеноспектральне дослідження особливостей електронної структури багатостінних вуглецевих нанотрубок в залежності від їх діаметру та дефектності

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського 3, Київ, 03680,
e-mail: zvezda@ipms.kiev.ua*

Методом ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії досліджено особливості електронної структури багатостінних вуглецевих нанотрубок, одержаних різними методами з різними діаметрами. Виявлено, що звуження СК α -смуг нанотрубок при зменшенні їхнього діаметру зумовлено зниженням ступеня π -перекриття над поверхнею нанотрубок. Встановлено, що звуження емісійних смуг за рахунок великої кількості розірваних зв'язків, що виникають після відмивання нанотрубок від каталізаторів, значно більше, ніж внаслідок зменшення діаметру нанотрубок. Визначено, що перекриття π -орбіталей стає нечутливим до зміни діаметру нанотрубок при товщинах, які перевищують 70 нм.

Ключові слова: нанотрубки, рентгенівська спектроскопія, емісійний спектр, валентний електрон.

Стаття поступила до редакції 15.06.2007; прийнята до друку 15.12.2007.

Нові каркасні структури вуглецю, нанотрубки, є об'єктом сталої уваги дослідників. Велика кількість робіт присвячена вивченню структурних характеристик, властивостей та особливостей електронної будови вуглецевих нанотрубок, які зумовлюють ці властивості. Однак, якщо структурні характеристики даних об'єктів досить широко досліджувалися [1-5], то вивченню електронної будови цих вуглецевих наноматеріалів приділялася менша увага. Так, квантово-хімічні розрахунки, виконані за допомогою методу лінійної комбінації атомних орбіталей [6] та ряду інших методів [7,8] показали, що електронна структура суттєво залежить від діаметру нанотрубок. Разом з тим, виявлено відмінності між формами емісійних смуг нанотрубок, одержаних різними методами [9]. В роботах [10,11], присвячених вивченню рентгенівських емісійних смуг нанотрубок, розглядалися переважно теоретичні спектри. Експериментальні ж рентгенівські спектри, представлені в [9,11], були одержані лише в області енергій 271-285 еВ та з невисокою роздільною здатністю (0,5 еВ), що не дозволяє одержати повну інформацію про електронну структуру досліджуваних об'єктів. Відомо [12-15], що в цілій низці кристалічних матеріалів та в деяких вуглецевих нанорозмірних об'єктах спостерігався ефект звуження СК α -емісійних смуг внаслідок збільшення вкладу розірваних зв'язків в першому випадку та як результат зміни кривизни поверхні у другому. Отже, виникає необхідність вивчити

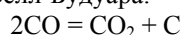
електронну структуру вуглецевих нанотрубок різних діаметрів та порівняти їх емісійні смуги зі спектрами дефектних нанотрубок.

Оскільки в модифікаціях вуглецю основний вклад в міжатомну взаємодію вносять електронні стани p -типу, то слід дослідити характер енергетичного розподілу валентних електронів в вуглецевих нанотрубках різних діаметрів, який ефективно вивчається за допомогою методу ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії. СК α -смуги емісії, які досліджувалися в даній роботі, були одержані за допомогою рентгенівського спектрометра РСМ-500 з апаратурним спотворенням 0,2 еВ при безмасляній відкачці магніторозрядними насосами НОРД-250 до $2,66 \times 10^{-4}$ Па. Додатковому підкладанню СК α -смуг від парів вуглеводнів запобігали застосуванням азотної пастки для виморожування цих парів навколо аноду.

Для дослідження були вибрані багатостінні нанотрубки (БНТ), отримані двома методами: низькотемпературної конверсії монооксиду вуглецю в присутності металів-каталізаторів та у дуговому розряді. Каталітичні нанотрубки містили значну кількість дефектів, що утворилися при видаленні металів-каталізаторів, в той час, як нанотрубки, синтезовані у дуговому розряді, були низькодефектними.

Каталітичні нанотрубки з 5-10 стінками були отримані робочою групою Прилуцького Е.В. в

низькотемпературному процесі конверсії монооксиду вуглецю по реакції Белл-Будуара:



Реакція проходила на каталізаторах - залізі (33 %) та кобальті (11 %). Діаметр БНТ, отриманих на кобальті складав 10-30 нм, на залізі – 60-80 нм, а їх довжина сягала декількох мікрометрів.

Двостінні нанотрубки діаметром 4 нм та багатостінні нанотрубки діаметром 140 нм були синтезовані у дуговому розряді фірмою “MER-corporation”.

Порівняння SK_a -емісійних смуг БНТ, отриманих з використанням Co і Fe-каталізаторів і відмитих від них, зі спектром каталітичної нанотрубки, синтезованої при участі суміші 2,5 мас.% Co і 2,5 мас.% Fe з роботи [9] (рис. 1) показало, що останній найбільше схожий на отриманий нами

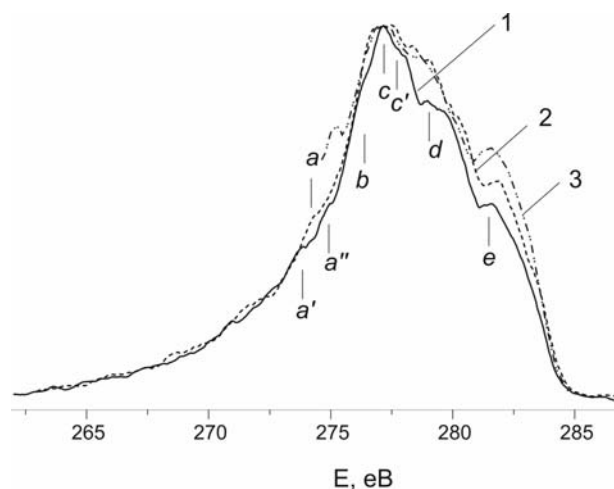


Рис. 1. Співставлення одержаних в даній роботі емісійних смуг відмитих БНТ: одержаних з використанням Co-каталізатора (1), синтезованих з використанням Fe-каталізатора (2), з даними – з роботи [9] (3).

спектр БНТ із Fe, однак, у спектрі з [9] інтенсивність піків “ a'' ” і “ e ” значно вища. Оскільки в роботі [9] SK_a -емісійна смуга представлена лише в діапазоні 275 ÷ 285 eV, а до спектрів можуть підкладатися SK_a від вуглецевих забруднень, то порівняти ширини спектрів і проаналізувати їх низькоенергетичні частини не представляється можливим. У той же час спектри БНТ відмиті від Co, ще більше відрізняються від результатів, отриманих авторами [12].

З порівняння отриманих нами спектрів БНТ (рис. 1, криві 1 та 2) видно, що низькоенергетична частина спектра БНТ, одержана при участі кобальтового каталізатора, істотно відрізняється від SK_a БНТ, одержаних на залізному каталізаторі, внаслідок розщеплення особливості “ a ” на напливи “ a' ” і “ a'' ” в околі 275,5 eV. Такій тонкій структурі SK_a БНТ, одержаної при участі Co, відповідають піки щільності електронних станів, отриманих з розрахунку електронної структури [6]. У цих піках зосереджені $sp\sigma$ (“ a' ”) і $sp\sigma + pp\sigma$ -гібридні стани (“ a'' ”). Далі в спектрах всіх БНТ виявляються припікові напливи “ b ”, що можуть виникати

внаслідок утворення sp -гібридних зв'язків між атомами вуглецю і металів при перекриванні високоенергетичних $3d + 4s$ -станів з sp^2 -орбіталами. Така відособленість цих піків зв'язана з відмінностями в енергіях станів, задіяних у паралельних, спрямованих уздовж осі нанотрубки, σ -зв'язках і тих, які спрямовані до неї під кутами. Однак, це невелике розщеплення спостерігається тільки в БНТ, відмитій від Co, з діаметром $d \approx 20$ нм, тоді як у більш товстих нанотрубках $d \approx 70$ нм (відмитій від Fe) воно зникає, тому що зі збільшенням діаметру БНТ кривизна їх поверхонь зменшується, а кути між σ -зв'язками наближаються до таких у графіті й, отже, зменшуються відмінності між енергіями зазначених вище станів. У припіковій області високоенергетичної частини SK_a -смуг, крім піка “ c ”, виявляються ще дві особливості “ c' ” і “ d ”. Згідно розрахунковим даним [6] вершина SK_a -смуги БНТ відображає $pp\sigma$ -гібридні стани, до яких при згортанні графенового листа в нанотрубку домішуються $pp\pi$ -стани, зосереджені в двох розділених глибоким мінімумом піках. Це результат того, що π -перекриття в напрямку осі БНТ і в радіальному напрямку різні.

У радіальній площині всередині нанотрубки воно більше, завдяки чому задіяні в ньому $pp\pi$ -стани мають меншу енергію і домішуються до $pp\sigma$ -станів, зосереджених у піку, що відображається особливістю “ c ” SK_a -смуг БНТ. Ступінь $pp\pi$ -перекриття в напрямку осі БНТ як всередині, так і над її поверхнею, однаковий і менший, ніж всередині БНТ у радіальному напрямку. Тому задіяні в них стани зосереджені в розрахунковому максимумі, що відповідає особливостям “ d ” SK_a БНТ. Разом з тим смуги БНТ, відмитих від кобальта, помітно звужуються у високоенергетичній області, що відповідає $pp\pi$ -станам, у порівнянні з нанотрубками, очищеними від заліза.

У високоенергетичній частині спектрів усіх нанотрубок при 282,5 eV виявляється чітко розділена особливість “ e ”, інтенсивність якої зростає в спектрі нанотрубок, відмитих від Fe. Ця особливість відображає pr_z -стани дуже слабо перекриті в радіальній площині над поверхнею нанотрубок. Підвищення інтенсивності піка “ e ”, імовірно обумовлене збільшенням заселеності π -підсмуги, яке може бути викликано додатковою електронною щільністю, привнесеною залишковими після відмивання атомами металів.

Щоб встановити величину впливу металів, які використовувалися при синтезі нанотрубок, на зміну ширини смуг при зміні діаметрів БНТ, слід дослідити спектри нанотрубок до очистки від каталізаторів.

Порівняння емісійних смуг БНТ, неочищених від металів, з вмістом 11 % кобальту та 33 % заліза (рис. 2) показало, що низькоенергетичні частини спектрів БНТ, у діапазоні 267-275 eV практично збігаються.

Це свідчить про однаковий енергетичний розподіл їхніх валентних станів, задіяних у sp^2 -гібридних зв'язках нижньої половини валентної зони.

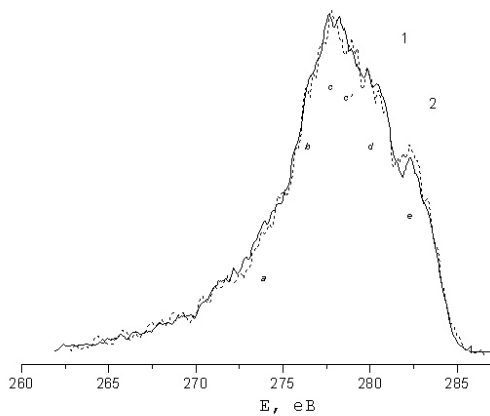


Рис. 2. Співставлення емісійних смуг неочищених БНТ, одержаних з використанням: 1 – Со-катализатора та 2 – Fe-катализатора.

Разом з тим, в високоенергетичних частинах смуг спостерігаються помітні відмінності. Виявлено підвищення інтенсивності особливості “e”, викликане додатковою електронною щільністю, привнесеною атомами заліза, концентрація яких втричі вища, ніж атомів кобальту. З порівняння ширин спектрів на половині висоти, отриманих від невідмитих БНТ, видно, що SK_{α} -смуги нанотрубок звужуються при зменшенні їхнього діаметра так само, як це спостерігалось при аналізі ширин емісійних смуг очищених від катализаторів БНТ, але це звуження значно менше.

Отже, щоб уникнути впливу на ширину спектрів взаємодії атомів вуглецю з атомами металів-катализаторів, були отримані SK_{α} -смуги нанотрубок, синтезованих без катализаторів.

Порівняння спектрів багатостінних вуглецевих нанотрубок різної товщини (двостінних (ДНТ) з діаметром 4 нм та багатостінних з діаметром 140 нм), одержаних в дуговому розряді, (рис. 3) виявили, що низькоенергетичні частини спектрів фактично не відрізняються.

Однак, в короткохвильових частинах спектрів спостерігаються помітні відмінності. Так, основні особливості SK_{α} -спектрів крупних некаталітичних БНТ значно менше розділені, ніж двостінних, однак їх інтенсивності однакові. В енергетичному інтервалі 276-278 еВ, спостерігаються помітні відмінності у ширинах смуг. В спектрі двостінних нанотрубок елементи тонкої структури “c”, “c’”, “d” і “e” виявилися набагато краще розділеними, ніж у БНТ з $d \approx 140$ нм. До того ж високоенергетичні контури SK_{α} , що відповідають особливостям “c” та “c’”, зміщені у низькоенергетичний бік. Завдяки цьому вершина SK_{α} в ДНТ в інтервалі енергій 276-277,5 еВ на 0,2-0,6 еВ вужча, ніж в БНТ з $d \approx 140$ нм. Це є наслідком більшого вкладу від перекриття $pp\pi + pp\sigma$ -станів в більшій кількості стінок в крупних БНТ у порівнянні з ДНТ, завдяки чому більша кількість розщеплених рівнів перекриває ширший діапазон енергій.

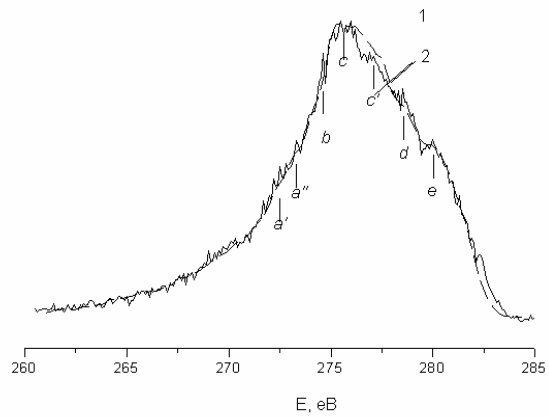


Рис. 3. Співставлення емісійних смуг некаталітичних нанотрубок: 1 – двостінних нанотрубок, 2 – багатостінних нанотрубок діаметром 140 нм.

Порівнявши спектри некаталітичної БНТ $d \approx 140$ нм зі спектрами каталітичних нанотрубок $d \approx 20$ нм та $d \approx 70$ нм виявлено значне розширення спектру при переході від найтоншої нанотрубки до БНТ з $d \approx 70$ нм, однак, при подальшому збільшенні діаметру нанотрубок змін у ширинах спектрів не спостерігається. (рис. 4).

Це свідчить про те, що при діаметрах, які

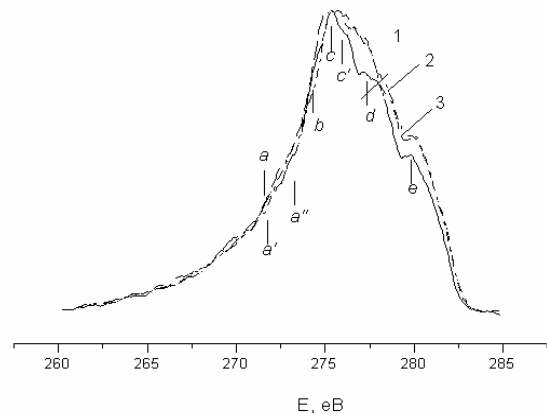


Рис. 4. Порівняння емісійних смуг БНТ діаметрами: 1 – 20 нм 2 – 70 нм, 3 – 140 нм.

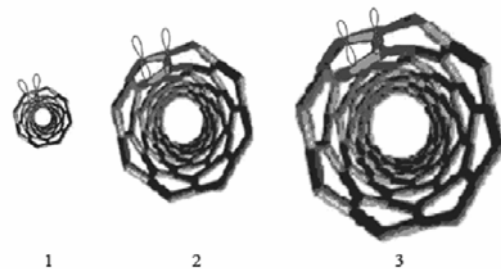


Рис. 5. Схема перекриття Sp_2 -орбіталей в нанотрубках різних діаметрів: 1 – 20 нм, 2 – 70 нм, 3 – 140 нм.

перевищують 70 нм, відбувається зменшення кривизни поверхні при збільшенні діаметру до такого ступеня, що перекриття pr_z -орбіталей буде незмінним при подальшому зростанні діаметру нанотрубки (рис. 5).

Однак значно більше звуження SK_α -смуги емісії БНТ $d \approx 20$ нм, в доповнення до меншого ступеня π -перекриття p_z -орбіталей в радіальних площинах над поверхнею нанотрубок, зумовлено вкладом великої кількості розірваних σ -зв'язків, які утворюються при видаленні металів-катализаторів з нанотрубок.

Таким чином, виявлено, що звуження SK_α -смуг багатостінних вуглецевих нанотрубок, яке зв'язано зі зниженням ступеня π -перекриття Sp_z -орбіталей над поверхнею нанотрубок, при зменшенні їхнього

діаметру, набагато менше, ніж звуження емісійних смуг за рахунок великої кількості розірваних зв'язків, що виникають після відмивання нанотрубок від катализаторів. Встановлено, що перекриття pr_z -орбіталей стає нечутливим до зміни діаметру БНТ при товщинах нанотрубок, які перевищують 70 нм.

Зауличний Я.В. – д.ф.-м.н., пров.н.с., с.н.с.;

Солонін Ю.М. – чл.-кор. НАНУ, д.ф.-м.н., заст. директора ІІМ НАНУ;

Звезда С.С. – к.ф.-м.н., н.с.;

Прилуцький Е.В. – к.т.н., с.н.с.

- [1] L.C. Qin. Measuring the true helicity of carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett.*, **297**, pp. 23-28 (1998).
- [2] L.C. Qin, T. Ichihashi, S. Iijima. On the measurement of helicity of carbon nanotubes // *Ultramicroscopy*, **67**, pp. 181-189 (1997).
- [3] L.C. Qin, S. Iijima, H. Kitaura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba. Helicity and packing of single-walled carbon nanotubes studied by electron nanodiffraction // *Chem. Phys. Lett.*, **268**, pp. 101-106 (1997).
- [4] C.L. Kane, E.J. Mele. Size, Shape and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.*, **78**, pp. 1932-1936 (1997).
- [5] Ph. Lambin, A. Loiseau, C. Culot, L.P. Biro. Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes // *Carbon*, **40**, pp. 1635-1648 (2002).
- [6] D. Östling, D. Tománek, A. Rosén. Electronic structure of single-wall, multi-wall, and filled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*, **55**, pp. 13980-13988 (1997).
- [7] S. Reich, C. Thomsen. Electronic band structure of isolated and bundled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*, **65**, pp. 1554411-1- 1554411-11 (2002).
- [8] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, D.A. Romanov, D. Tománek. Electronic structure of (n,0) zigzag carbon nanotubes: Cluster and crystal approach. // *J. Phys. Chem. A*, **102**, pp. 975-981 (1998).
- [9] A.V. Okotrub, A.V. Gusel'nikov, L.G. Bulusheva. X-ray spectroscopy characterization of carbon nanotubes and related structures // <http://drexel.edu/coe/research/conferences/NATOASI2003/manuscripts>.
- [10] М.М. Бржезинская, Е.М. Байтингер, В.И. Кормилец. Оже- и эмиссионные спектры углеродных нанотрубок. // *Физика твердого тела*, **41**, сс. 1511-1514 (1999).
- [11] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, D. Tománek. X-ray spectroscopic and quantum-chemical study of carbon tubes produced in arc-discharge // *Chem. Phys. Lett.*, **289**, pp. 341-349 (1998).
- [12] Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличный, В.С. Нешпор. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора. // *Порошковая металлургия*, **1**, сс. 72-76 (1991).
- [13] Я.В. Зауличный. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // *Порошковая металлургия*, **7/8**, сс. 75-85 (1999).
- [14] Я.В. Зауличный. Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**, сс. 312-314 (2002).
- [15] Я.В. Зауличный, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда, Е.В. Прилуцький Особливості електронної структури та їх залежність від розмірів в вуглецевих наноматеріалах у різних атомно-структурних станах // *Наноструктурное материаловедение* (у друці).

Ya. Zaulichniy, Yu. Solonin, S. Zvezda, E. Prilutskiy

Research of X-ray Features Electronic Structure of Multi-layer Carbon Nanotube from Dependence at Their Diameter and Imperfectness

*Institute of problems of materialoznavstva the name I.M. Frantsevicha NAN of Ukraine
3, Crgiganivscogo Str, Kiev, 03680, Ukraine, e-mail: zvezda@ipms.kiev.ua*

The investigations of the electronic structure in multi-wall carbon nanotubes obtained by different methods with different diameters were performed by means of the ultra-soft X-ray emission spectroscopy. It has been revealed that the narrowing of the $CK\alpha$ -spectra of nanotubes was due to decreasing the degree of the π pz-overlapping above the nanotubes surface. It has been established that the narrowing of the emission bands induced by the great number of broken bonds, which appeared after purifying from catalysts, was significantly greater than that due to decreasing nanotubes diameters. It has been found that the overlapping of the π pz-orbitals became insensitive to changes of nanotubes diameters at thickness exceeded 70 nm.