

Я. В. Зауличний, член-кореспондент НАН України **Ю. М. Солонін**,
С. С. Звезда, **Е. В. Прилуцький**

Особливості електронної структури вуглецевих нановолокон та нанотрубок

The ultrasoft emission spectroscopy method is applied to investigate the energy distribution of valence electrons in carbon nanofibers and nanotubes. It has been revealed that the width of emission bands in nanotubes is smaller than that in nanofibers due to the energy redistribution of valence electrons after the break of bonds when purifying nanotubes from catalysts. It has been established that the difference between shapes of the emission bands of nanofibers and nanotubes is a consequence of the appearance of additional mixed $\pi + \sigma$ -overlappings in nanotubes.

Вуглецеві нанотрубки та нановолокна привертають до себе постійну увагу дослідників завдяки комбінації нанорозмірних діаметрів і ширин графенових шарів та мікронних довжин. Така особлива структура зумовлює наявність унікальних властивостей даних модифікацій вуглецю. Зокрема, вуглецеві нановолокна (ВНВ) через особливості своєї структури мають високу міцність і гнучкість, нарівні зі сталевим дротом, при цьому вони набагато легші і більш жаростійкі. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) залежно від діаметра та хіральності можуть мати напівпровідникову або металічну провідність, демонструвати незвичайні магнітні властивості та виступати у ролі капілярів.

Наявність таких особливих властивостей зумовлює необхідність дослідження електронної структури вуглецевих нанотрубок та нановолокон, оскільки саме електронна будова значною мірою визначає їх властивості. Теоретичні розрахунки електронної структури нанотрубок [1–5] підтверджуються даними фотоемісійної та рентгенівської емісійної спектроскопії [6, 7]. Однак в [6] СК $_{\alpha}$ -смуги нанотрубок, що відображають енергетичний розподіл зайнятих валентних станів, використовувалися лише для апробації розрахунків, а метою роботи [7] було встановлення залежності особливостей електронної структури від способу одержання нанотрубок. У роботі [8], присвяченій вивченню електронної структури ВНВ, основна увага приділена орієнтаційній залежності форми рентгенівської емісійної смуги відносно напрямку відбору випромінювання. Однак результати [6–8] одержані із значно меншою роздільною здатністю й не дозволяють виявляти особливості тонкої структури СК $_{\alpha}$ -смуг, доступні нашому методу.

Поряд з цим, при синтезі нанотрубок досі актуальним залишається питання їх ідентифікації та доведення відмінності від нанорозмірних вуглецевих волокон.

Тому слід провести порівняльне дослідження електронної структури вуглецевих нанотрубок та нановолокон і встановити відмінності між особливостями енергетичного розподілу валентних Ср-електронів в даних об'єктах. Оскільки, як відомо [9–11], існує залежність між розмірними характеристиками досліджуваних матеріалів та ширинами і формами їх емісійних смуг, то ці смуги необхідно досліджувати в об'єктах з однаковими розмірами.

ВНТ, що вивчалися в даній роботі, отримані робочою групою Прилуцького Е. В. в низькотемпературному процесі конверсії монооксиду вуглецю при температурах 490–500 °С у присутності кобальтового каталізатора (11%) з подальшим відмиванням від нього. Діаметр одержаних багатостінних ВНТ становив 10–30 нм, а довжина сягала декількох мік-

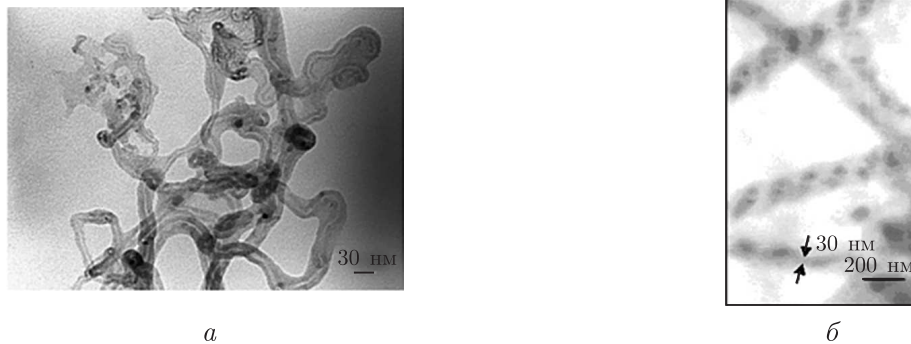


Рис. 1. HRTEM зображення вуглецевих нанотрубок (а) та мікроскопічні зображення вуглецевих волокон (б)

рон. На рис. 1, а наведено зображення вуглецевих багатостінних нанотрубок, отримане за допомогою високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії (HRTEM).

Вуглецеві волокна були одержані з поліакрилонітрилу. Середня товщина досліджуваного волокна становила 30 нм (однак нам не вдалося виділити окрему фібрилу, тому виміряні нами товщини стосуються джгута) (рис. 1, б).

СК_α-смуги емісії, які досліджувалися в даній роботі, одержані методом ультратонкої рентгенівської спектроскопії за допомогою рентгенівського спектрометра РСМ-500 з роздільною енергетичною здатністю 0,2 еВ при безмасляній відкачці магніторозрядними насосами НОРД-250 до 10⁻⁶ мм рт. ст. Додатковому підкладанню СК_α-смуг від парів вуглеводнів запобігали застосуванням пастки для виморожування цих парів навколо анода.

Зразок, що складався з нанотрубок, втирався безпосередньо в одну з граней мідного анода. Вуглеволоконні нитки щільно укладалися на мідну пластину, змочену тепло- та електропровідним клеєм на основі срібла. Кінці волокон фіксувалися за допомогою скоб. Такий спосіб кріплення зразка дозволив уникнути підкладання ліній від вуглеводнів, які можуть міститися в клеї. Внаслідок того, що (001)-графенові площини ВНВ розташовані вздовж волокна, кристалографічні осі *c* будуть завжди перпендикулярні до волоконної нитки [12, 13]. Отже, випромінювання, що генерується переходами з π -станів на 1s вакансії, буде поляризовано щодо осі *c*, перпендикулярної графеновому шару. Оскільки анодна пластина, на яку монтуються волокна, паралельна напрямку відбору рентгенівських променів з максимальною інтенсивністю і завжди перпендикулярна збуджуючому рентгенівське випромінювання електронному пучку, то досліджувані волокна були орієнтовані таким чином, щоб відбір випромінювання, яке генерується π -станами, відбувався в інтервалі кутів 0–180° (рис. 2, б, в). У першому випадку (див. рис. 2, а) напрямок відбору випромінювання завжди перпендикулярний площинам, в яких лежать осі p_z -орбіталей, задіяних у π -зв'язках, тому інтенсивність π -підсмуги при такій орієнтації волокна максимальна. Отже цей спосіб розташування волокна при даному дослідженні є неприйнятним.

Рентгенівські СК_α-емісійні смуги вуглецевих нанотрубок (1) і вуглецевого нановолокна (2) були одержані в однакових експериментальних умовах. З порівняння одержаних спектрів (рис. 3) видно, що низькоенергетичні частини спектрів фактично збігаються.

Однак особливість "b" довгохвильового контура спектра нанотрубок порівняно із смугою нановолокон зсунута на 0,3 еВ в бік високих енергій внаслідок появи додаткової особливості при розщепленні елемента тонкої структури "a" на напливи "a'" і "a''". Така відособленість напливів "a'" і "a''" (в яких відповідно до розрахунків [14] зосереджені $sp\sigma$ і $sp\sigma^+pp\sigma$ -гібрид-

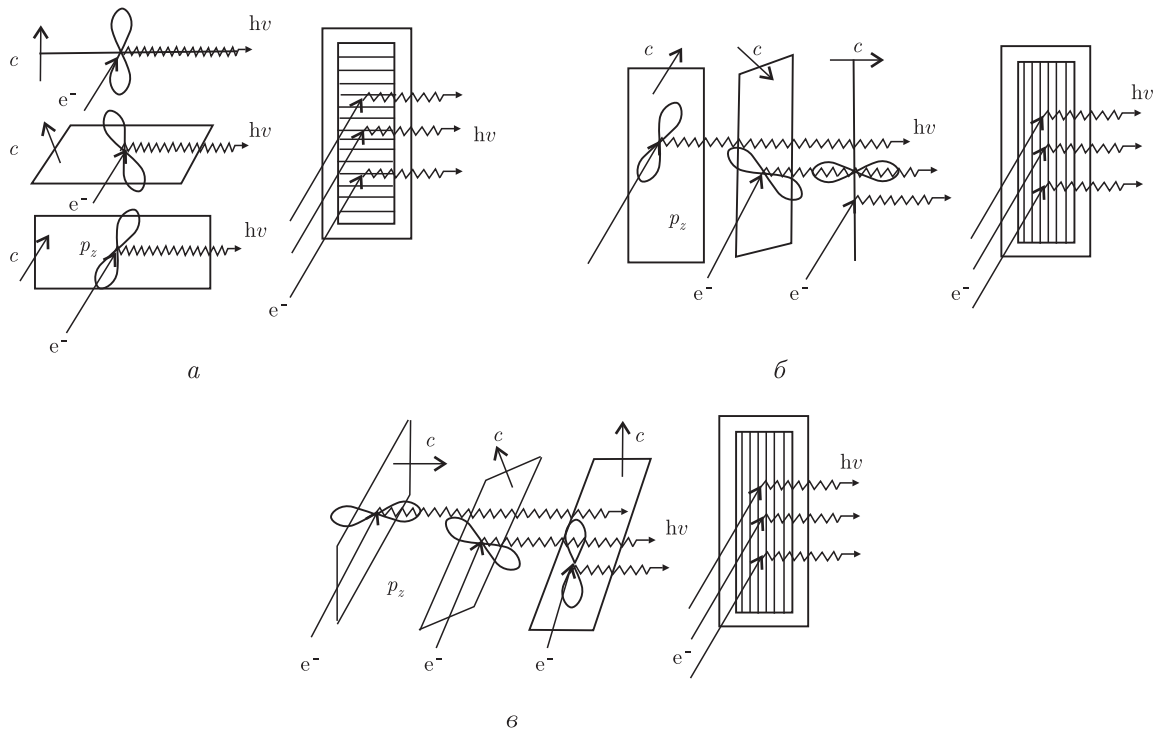


Рис. 2. Способи орієнтації волокон і їх фіксація на аноді

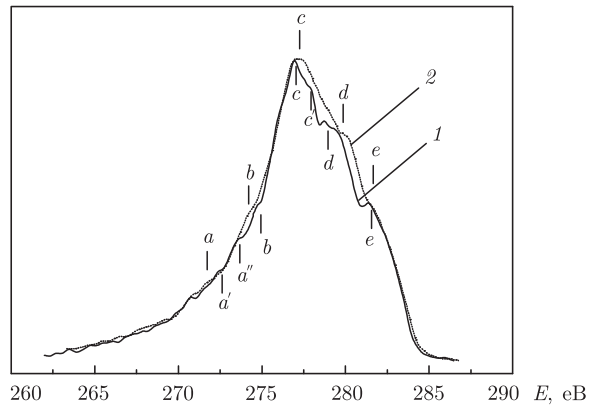


Рис. 3. SK_{α} -емісійні смуги вуглецевих нанотрубок (1) і вуглецевих нановолокон (2)

ні стани) може бути пов'язана з відмінностями в енергіях станів, задіяних у паралельних σ -зв'язках, спрямованих уздовж осі нанотрубки, і тих, які спрямовані до неї під кутами.

Вершина SK_{α} -смуги нанотрубок так само, як і нановолокон, представлена змішаними $\pi + \sigma$ -станами, але на відміну від спектра нановолокон розщеплена на дві особливості "c" та "c'". Поява в спектрі ВНТ додаткової особливості "c'", якій, згідно з розрахунковими даними [14], відповідають $pp\pi$ -гібридні стани, може бути викликана тим, що при згортанні графенового шару в нанотрубку ці стани домінують до $pp\sigma$ -гібридних станів, які відображаються у головному максимумі "c". Завдяки особливій геометричній формі нанотрубок притаманні різні ступені π -перекриття p_z -орбіталей в радіальному напрямку та вздовж їх осі (рис. 4).



Рис. 4. Схема перекриття електронних орбіталей у вуглецевих нанотрубках в різних напрямках

Таким чином, $\pi + \sigma$ -перекриттю всередині нанотрубок в радіальному напрямку відповідатиме особливість “с’” з найменшою енергією в короткохвильовому контурі.

У високоенергетичній області $СК_{\alpha}$ -смуг як нановолокон, так і нанотрубок проявляється особливість “d”. Поява цього піку в нановолокнах є наслідком деякого незначного перекриття sp^2 - та p_z -орбіталей, а в нанотрубках вона відповідає $pp\pi$ -перекриттю p_z -орбіталей в напрямку осі нанотрубки як над її поверхнею, так і всередині, оскільки ступені цих перекриттів однакові (див. рис. 4). В $СК_{\alpha}$ ВНТ особливість “d” з’являється при дещо нижчих енергіях, ніж в ВНВ, що призводить до зсуву високоенергетичної частини спектра нанотрубок у бік низьких енергій, внаслідок чого спектр ВНТ в цій області енергій на 1,1 eВ вузчий. Це звуження зумовлене додатковим внеском розірваних зв’язків, що утворюються при відмиванні нанотрубок від каталізаторів.

В околі 282,0 eВ в смугах нанотрубок і нановолокон з’являється особливість “e”. На основі розрахункових даних [14] в максимумі “e” в спектрі нанотрубок відображаються πp_z -стани, що перекриваються над поверхнею ВНТ. Інтенсивності піків “e” в обох спектрах збігаються, але в смузі ВНТ ця особливість більш розділена, ніж в $СК_{\alpha}$ нановолокна. Менша розділеність особливості “e” в спектрі нановолокна зумовлена тим, що в ВНВ p_z -орбітали розташовані під кутами до напрямку відбору випромінювання, які змінюють своє значення в діапазоні 0–180°, в результаті чого відбувається часткове придушення інтенсивності рентгенівського випромінювання від π -компоненти хімічного зв’язку.

Таким чином, порівняння $СК_{\alpha}$ емісійних смуг нановолокон та нанотрубок показало, що ВНТ характеризуються появою додаткових $\pi + \sigma$ -перекриттів в результаті викривлення поверхні графенових шарів при їх згортанні в нанотрубки. Крім того, внаслідок додаткового внеску розірваних зв’язків, які виникають при відмиванні нанотрубок, спостерігається звуження емісійних смуг ВНТ порівняно зі смугами ВНВ.

Автори висловлюють подяку Є. М. Байтінгеру і В. Ю. Карасову за надані для досліджень зразки вуглецевих нановолокон.

1. *Xstling D., Tománek D., Rosl A.* Electronic structure of single-wall, multiwall and filled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* – 1997. – **55**. – P. 13980–13987.
2. *Suzuki S., Watanabe Y., Ogino T.* Electronic structure of carbon nanotubes studied by photoelectron spectroscopy // *Ibid.* – 2002. – **66**. – P. 035414–1–035414–4.
3. *Klusek Z., Kowalczyk P., Byszewski P.* Investigations of electronic structure of capped carbon nanotubes by scanning tunneling spectroscopy // *Vacuum.* – 2001. – **63**. – P. 145–150.
4. *Okotrub A., Bulusheva L., Tománek D.* X-ray spectroscopy and quantum-chemical study of carbon tubes produced in arc-discharge // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – **289**. – P. 341–349.
5. *Tomanek D., Schluter M. A.* Growth Regimes of Carbon Clusters // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – **67**. – P. 2331–2334.

6. Бржезинская М. М., Байтунгер Е. М., Кормилец В. И. Оже- и эмиссионные спектры углеродных нанотрубок // Физика тв. тела. – 1999. – **41**. – С. 1515–1518.
7. Okotrub A., Gusel'nikov A. V., Bulusheva L. G. X-ray spectroscopy characterization of carbon nanotubes and related structures // Nanoengineered Nanofibrous Materials. NATO Science Series Volume NATO-ASI (PST 979397) / Eds. S. I. Guceri, Y. Gogotsi, V. Kuznetsov. Dordrecht: Kluwer, 2004. – P. 347–360.
8. Burghard W., Umeno M., Wiech G., Zahorowski W. X-ray spectroscopic study of carbon fibres and graphitic carbon // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – **16**. – P. 4243–4258.
9. Жураковский Е. А., Зауличный Я. В., Нештор В. С. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // Порошк. металлургия. – 1991. – **1**. – С. 72–76.
10. Зауличный Я. В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // Там же. – 1999. – 7/8. – С. 75–85.
11. Зауличный Я. В. Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів // Фізика і хімія тв. тіла. – 2002. – **3**. – С. 312–314.
12. Беленков Е. А. Взаимосвязь параметров структуры углеродного волокна // Изв. Челябинск. науч. центра. – 1999. – **3**. – С. 26–33.
13. Belenkov E. A. Relation of structural parameter in PAN-basis carbon fiber // Журн. прикл. химии. – 1999. – **72**. – С. 1526–1530.
14. Östling D., Tománek D., Rosén A. Electronic structure of single-wall, multi-wall, and filled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 1997. – **55**. – P. 13980–13988.

*Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 19.03.2007