

Характеризация фторированных многостенных углеродных нанотрубок методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии

© М.М. Бржезинская^{*,**}, Н.А. Виноградов^{*}, В.Е. Мурадян^{***}, Ю.М. Шульга^{***},
Н.В. Полякова^{****}, А.С. Виноградов^{*}

* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

** BESSY, 12489 Berlin, Germany

*** Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

**** Научно-исследовательский институт электроугольных изделий, 142455 Электроугли, Московская обл., Россия

E-mail: Alexander.Vinogradov@pobox.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2007 г.)

С помощью оборудования Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя БЭССИ II с высоким энергетическим разрешением измерены рентгеновские $1s$ -спектры поглощения атомов углерода и фтора для фторированных многостенных углеродных нанотрубок с различным содержанием фтора и реперных соединений — высокоупорядоченного пирографита и „белого“ фторида графита. Полученные спектры проанализованы с целью характеристики многостенных углеродных нанотрубок и их продуктов, образующихся в результате обработки трубок фтором при температуре 420°C . В результате установлено, что в пределах глубины зондирования нанотрубок ($\sim 15\text{ nm}$) процесс фторирования происходит единообразно и не зависит от концентрации фтора. При этом взаимодействие атомов фтора с многостенными углеродными нанотрубками происходит за счет ковалентного присоединения атомов фтора к графеновым слоям углеродного каркаса и сопровождается изменением гибридизации валентных $2s$ - и $2p$ -состояний атома углерода от треугольной (sp^2) к тетраэдрической (sp^3).

Работа выполнена в рамках двусторонней Программы „Российско-Германская лаборатория БЭССИ“ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16998) и INTAS (проект № 04-80-6932).

PACS: 61.46.Fg, 73.22.-f, 78.70.Dm

1. Введение

В настоящее время общепризнано, что химическая функционализация углеродных нанотрубок (carbon nanotubes, CNT), т.е. присоединение к трубке отдельных атомов/молекул либо их агрегатов, способна расширить границы применимости этих наносистем в области наноэлектроники, сенсорики, водородной энергетики, биотехнологии, медицины и т.д. [1,2]. Особый интерес в этой связи проявляется к фторированию нанотрубок, которое существенно уменьшает химическую инертность исходных систем и потому рассматривается как перспективный технологический процесс в качестве первой стадии химической функционализации CNT [3–6]. Однако углеродные материалы реагируют с фтором в широком диапазоне внешних условий, и поэтому химический состав, а также атомная и электронная структура фторированных CNT (fluorinated CNT, F-CNT) существенно зависят как от структуры и свойств исходных материалов, так и от условий процесса фторирования, таких как температура и продолжительность реакции, наличие катализаторов, давление и концентрация фторирующих реагентов [7]. Все это обуславливает необходимость всестороннего исследования продуктов фторирования различными экспериментальными методами.

Несмотря на огромный интерес к F-CNT, исследования их атомного и электронного строения выполняются до сих пор с использованием ограниченного числа экспериментальных методик. Прежде всего это различные микроскопические методы, позволяющие визуализировать F-CNT [3–11], рентгенодифракционные методы, характеризующие степень кристалличности фторированных нанотрубок [8,9], ультрафиолетовая спектроскопия [4], а также рамановская спектроскопия [3–8,11] и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия остовных $C1s$ - и $F1s$ -уровней [6,7,11,12], дающие информацию о характере химического связывания между атомами углерода и фтора в F-CNT. Выполненные исследования в значительной степени определили условия фторирования одностенных и многостенных CNT (single-walled CNT, SWCNT и multi-walled CNT, MWCNT), охарактеризовали их атомное строение и дали предварительные сведения об особенностях их электронной структуры, обусловленных химическим связыванием между атомами углерода и фтора. Вместе с тем цитируемые работы даже при учете результатов первых теоретических расчетов атомного и электронного строения F-CNT [13–17] все же не обеспечивают глубокого понимания механизма фторирования нанотрубок и свойств его продуктов, знание которых необходимо для более широкого практического использования F-CNT.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия, или NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопия, использующая связь спектральных характеристик ближней тонкой структуры (БТС) рентгеновских спектров поглощения (РСП) с параметрами локальной атомной и электронной структуры исследуемого вещества вблизи поглощающего атома, является в настоящее время одним из наиболее эффективных экспериментальных методов [18,19]. Известны несколько работ, в которых NEXAFS-спектроскопия с успехом применялась для характеристики исходных и окисленных углеродных нанотрубок [20–26]. В настоящей работе представлены результаты первого рентгеноабсорбционного исследования фторированных MWCNT с разным содержанием фтора, выполненного с использованием синхротронного излучения (СИ). Основной задачей данной работы было выяснение возможности использования $K(1s)$ -спектров поглощения атомов углерода и фтора для характеристики процесса фторирования CNT, а также получение информации об атомном и электронном строении продуктов функционализации.

2. Экспериментальная часть

MWCNT были получены при электродуговом испарении графитовых стержней спектральной чистоты в атмосфере гелия (500 Torr) при плотности тока 175 A/cm^2 и напряжения 23 V [27]. Электронная микроскопия показывает, что длина MWCNT составляет более $1 \mu\text{m}$, внешний диаметр — $10\text{--}30 \text{ nm}$, а внутренний — $2\text{--}4 \text{ nm}$. Концы MWCNT закрыты полусферами, аналогичными половинке молекул фуллеренов. Фторирование порошкообразных образцов MWCNT проводилось в никелевом реакторе при 420°C в токе молекулярного фтора, получаемого электролизом кислого трифторида калия $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ и содержащего до 3 wt.% HF. Химический анализ на содержание фтора в образцах был выполнен с помощью предварительного сжигания фторированного материала с Na_2O_2 для перевода фтора в водорастворимое состояние и последующего титрования ионов F^- нитратом тория.

Порошкообразный „белый“ фторид графит (white graphite fluoride, WGF) был получен следующим образом. Кокс очищался промышленным термохимическим методом при 2800°C . В результате такой обработки повышалась степень упорядоченности, уменьшалось количество дефектов графеновых слоев в коксе, а содержание примесей было менее $10^{-4} \text{ wt.}\%$. Затем кокс фторировался аналогично MWCNT при 300°C . При максимальном содержании фтора 62.4 wt.% продукт имел почти „белый“ цвет. Кристалл высоко упорядоченного пирографита (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) со степенью совершенства Grade SPI-1 был приобретен в SPI Supplies. Спектры WGF и HOPG были использованы в работе в качестве реперных при обсуждении структуры спектров нанотрубок.

Исследования $1s$ -спектров поглощения атомов углерода и фтора для исходных и фторированных MWCNT, а также для кристалла HOPG и поликристаллического WGF были выполнены с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации СИ для специализированного электронного накопителя БЭССИ II (Берлин) [28]. Подготовка образцов для абсорбционных измерений осуществлялась на воздухе. Порошки исследуемых MWCNT и WGF втирались в рифленую поверхность чистой подложки — полоски металлического индия размером $7 \times 7 \text{ mm}$. Готовый образец укреплялся на специальном держателе, который с помощью системы передачи (трансфера) образцов переносился с воздуха в препаративную камеру (с давлением остаточных газов $\sim 10^{-8} \text{ Torr}$), устанавливался на манипуляторе и затем на нем перемещался в измерительную камеру. Кристалл HOPG монтировался непосредственно на держателе.

БТС спектров поглощения была получена путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [29,30], в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. В процессе измерений заметных эффектов зарядки образцов, облучаемых интенсивным пучком монохроматизированного СИ ультрамягкого рентгеновского диапазона, не наблюдалось. Все измерения спектров поглощения были выполнены в сверхвысоком вакууме при давлении в измерительной камере не хуже $5 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$. Образец выставлялся на пучок СИ путем юстировки с помощью видимого света, отражаемого от дифракционной решетки монохроматора в нулевом порядке дифракции. В процессе измерения образец располагался обычно под углом $\sim 45^\circ$ к падающему пучку монохроматического излучения, размер фокусного пятна на образце составлял при этом примерно $0.2 \times 0.1 \text{ mm}$. Энергетическое разрешение ΔE монохроматора в области $F1s$ -края поглощения (энергия квантов $\sim 680 \text{ eV}$) и $C1s$ -края поглощения ($\sim 285 \text{ eV}$) составляло примерно 150 и 70 meV соответственно. Спектры поглощения нормировались на падающий фотонный поток, который мониторировался путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности кристалла золота, установленного на держателе манипулятора. Энергия фотонов в области тонкой структуры исследуемых спектров поглощения фтора и углерода калибровалась по известному из литературы энергетическому положению первого узкого пика в $F1s$ -спектре поглощения K_2TiF_6 (683.9 eV [31]) и $C1s$ -спектре поглощения HOPG (285.45 eV [32]). Спектры фотоэмиссии для $C1s$ - и $F1s$ -уровней во фторированных нанотрубках, необходимые для рассмотрения полученных спектров поглощения в единой энергетической шкале, были измерены с полным энергетическим разрешением 0.5 eV, с помощью энергии квантов 1030 eV и анализатора Phoibos 150 фирмы-производителя Specs.

3. Результаты и обсуждение

Полученные в настоящей работе СК(1s)- и FK(1s)-спектры поглощения исходных и фторированных нанотрубок, HOPG и WGF, представлены на рис. 1–4. Заметим, что ранее РСП для F-MWCNT, полученных с использованием других условий или методик фторирования, не изучались. Обсуждение полученных экспериментальных данных начнем со сравнительного анализа спектров кристалла HOPG и исходных нанотрубок, которые представлены на рис. 1 вместе со спектрами наиболее фторированных MWCNT (55 wt.% фтора) и WGF с несколько большим (62.4 wt.%) содержанием фтора.

Спектр кристалла пирографита HOPG (кривая 1) по общему виду БТС, числу и энергетическим положениям ее основных деталей A–F хорошо согласуется с результатами предыдущих измерений, выполненных с подобным высоким энергетическим разрешением (~ 100 meV) [22,32,33]. Общеизвестно, что наиболее характерные пики поглощения (резонансы) A и B–C в обсуждаемом спектре связаны с дипольно-разрешенными переходами 1s-электронов атома углерода в свободные состояния π - и σ -симметрии зоны проводимости кристалла графита, которые формируются из $\pi 2p_z$ - и $\sigma 2p_{x,y}$ -состояний атомов углерода, ориентированных со-

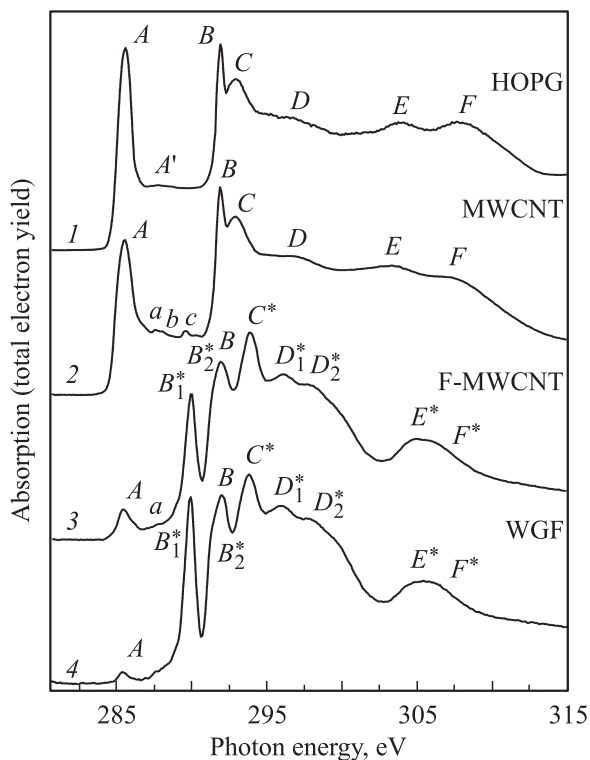


Рис. 1. Ближняя тонкая структура C1s-спектров поглощения кристалла HOPG (1), исходных MWCNT (2), фторированных MWCNT с 55 wt.% фтора (3) и WGF с 62.4 wt.% фтора (4). Спектры нормированы на величину интенсивности непрерывного поглощения при энергии квантов 315 eV.

ответственно перпендикулярно и параллельно плоскости углеродного слоя (графена). Важно, что по своей природе эти состояния квазимолекулярны, т.е. они подобны свободным электронным состояниям в молекуле бензола C_6H_6 [34]. Поэтому они локализованы в основном в пределах одного углеродного гексагона и проявляются в спектре кристалла графита в виде дискретных переходов. В свою очередь очень широкая полоса A', определяющая значительный уровень интенсивности поглощения между резонансами A и B, также отражает электронные переходы в свободные состояния π -типа, однако более делокализованные в графеновом слое. Принадлежность этих состояний к π -типу четко проявляется в наличии сильной ориентационной зависимости интенсивности полосы A' (см. далее). Наконец, широкие полосы поглощения D–F отражают электронные переходы в свободные σ -состояния зоны проводимости графита, связанные с взаимодействием углеродных гексагонов в графеновом слое.

Большое энергетическое расщепление свободных $C2p$ -состояний ($\Delta E_{A-B} = 6.4$ eV и $\Delta E_{A-C} = 7.4$ eV) в кристалле графита является следствием сильного различия молекулярного поля в углеродном слое (графене) и в перпендикулярном ему направлении. Пространственная анизотропия $\pi 2p_z$ - и $\sigma 2p_{x,y}$ -состояний атомов углерода отчетливо проявляется в форме сильной зависимости интенсивности абсорбционных π - и σ -резонансов в спектрах HOPG при изменении угла между нормалью к графеновой плоскости (ориентацией $\pi 2p_z$ -состояний) и вектором поляризации плоскополяризованного СИ [35]. В рамках данной работы C1s-спектр для HOPG был получен при углах 20, 45 и 90°. В результате при увеличении угла между нормалью и вектором поляризации от 20 до 90° было обнаружено практически полное исчезновение в спектре π -резонанса A и полосы A' при одновременном значительном усилении σ -резонанса B–C. Этот экспериментальный факт подтверждает приведенную выше идентификацию деталей тонкой структуры в C1s-спектре HOPG, а при учете неполной поляризации излучения ($\sim 95\%$) однозначно свидетельствует о высокой степени совершенства атомной структуры плоских графеновых слоев в использованном кристалле графита.

При первичном рассмотрении C1s-спектра поглощения исходных MWCNT (кривая 2) обращает на себя внимание его совпадение по общему виду БТС, числу, форме и энергетическим положениям ее основных деталей A–F со спектром HOPG (кривая 1). Такое совпадение сравниваемых спектров однозначно указывает на высокое качество атомного строения синтезированных нанотрубок и отсутствие заметного вклада от аморфной и других возможных фаз. Более внимательное сравнение спектров обнаруживает все же небольшие различия в спектре нанотрубок, а именно наличие слабой структуры a, b, c между полосами поглощения A и B–C, а также небольшое уширение всех деталей структуры. Последнее наиболее четко проявляется в случае

полосы A : ее ширина на полувысоте увеличивается от 1.15 до 1.45 eV при переходе от HOPG к MWCNT. Представляется естественным связывать наблюдаемое уширение π -полосы A с расщеплением $\pi 2p_z$ -подзоны проводимости графита в результате искривления плоских графеновых слоев и понижения их симметрии в многостенных нанотрубках. В свою очередь появление слабой дополнительной структуры a , b , c между π и σ -резонансами в спектре углерода обусловлено, по всей видимости, переходами $C1s$ -электронов в свободные $2p$ -состояния атомов углерода на участках поверхности нанотрубок, окисированных в процессе их синтеза [20,23]. Существование в небольшом количестве (< 1 wt.%) химически связанного кислорода в MWCNT, синтезированных с использованием указанной методики, подтверждается масс-спектрометрическим анализом продуктов газовой выделенности из этих нанотрубок при их нагреве [36] и нашими фотоэмиссионными измерениями, которые будут представлены отдельно.

Переходя к рассмотрению $C1s$ -спектров поглощения MWCNT с наибольшим содержанием фтора (55%) и WGF (рис. 1, кривые 3 и 4), мы прежде всего отмечаем очевидное сильное подобие БТС этих спектров между собой и значительное отличие их абсорбционной структуры по сравнению со структурой спектров графита и исходных нанотрубок (кривые 1 и 2). К числу наиболее существенных отличий в спектрах фторированных образцов следует прежде всего отнести резкое ослабление интенсивности резонанса A и полосы A' , связанных со свободными состояниями π -типа, и формирование отдельной высокоэнергетической σ -полосы $E^* - F^*$. Очевидно, что наблюдаемые изменения в спектрах поглощения углерода являются результатом фторирования пирографита и MWCNT. Поэтому рассмотрим их более детально. Благодаря обособленному положению π -резонанса A в спектре, очевидно, что он сохраняется при переходе к фторированным образцам, но имеет существенно меньшую интенсивность относительно остальной части спектра, связанной с переходами $1s$ -электронов в свободные σ -состояния зоны проводимости. По виду спектров можно также предполагать, что в них сохраняется и полоса B , тогда как остальные детали спектров графита и исходных нанотрубок, по всей видимости, не имеют явных аналогов в спектрах фторированных образцов. Новые детали тонкой структуры $B_1^* - F^*$, четко выраженные в спектрах F-MWCNT и WGF, следует однозначно рассматривать как результат переходов $C1s$ -электронов в свободные состояния новой фазы, формирующейся в нанотрубках и пирографите в результате их формирования. Необходимо подчеркнуть, что в данном случае речь может идти о формировании только одной, вполне определенной фазы, поскольку при наличии нескольких фторуглеродных фаз обсуждаемые спектры углерода были бы практически бесструктурными и в этом отношении более похожими на спектр аморфного углерода [34]. Итак, есть все основания утверждать, что обсуждаемые спектры F-MWCNT и WGF представ-

ляют собой композицию доминирующего $C1s$ -спектра фторуглеродной фазы с мало интенсивным спектром исходного образца (MWCNT, пирографита). Другими словами, это означает, что, несмотря на максимально возможное массовое содержание фтора в исследованных F-MWCNT и WGF (55 и 62.4 wt.% соответственно), они профторированы все же неполностью и в них сохранились области исходных образцов пирографита и MWCNT. Наиболее вероятной причиной этого является существование в конкретных условиях использованной методики ($F_2 + 3$ wt.%HF, $420^\circ C$) предельной глубины фторирования, которая оказывается меньше глубины зондирования образца (~ 15 nm) при использовании для регистрации спектра поглощения метода полного электронного выхода [18,19]. Поскольку в образце имеются нанотрубки различного размера ($L \sim 0.5 - 2 \mu m$ и $D \sim 5 - 40$ nm), в том числе и с диаметром $D > 15$ nm, регистрируемый $C1s$ -спектр будет содержать вклады от фторированной и исходной углеродных фаз.

Анализируя структуру полученных спектров фторуглеродной фазы, можно высказать некоторые соображения относительно природы последней. Отсутствие в $C1s$ -спектрах поглощения F-MWCNT и WGF интенсивного π -резонанса A и π -полосы A' , связанных с переходами $1s$ -электронов в свободные электронные состояния, которые образованы из $2p$ -состояний атома углерода, однозначно свидетельствует о вовлечении последних в химическое связывание при образовании фторуглеродной фазы. Другими словами, это означает, что при фторировании атомы фтора не заменяют атомы углерода в графеновом слое, а присоединяются к нему по нормали, используя $C2p_z$ -состояния для связи с атомом углерода и таким образом формируя для последнего вместо плоской координации пространственную. Этот вывод подтверждается также непосредственным сравнением $C1s$ -спектров рассматриваемой фторуглеродной фазы со спектрами молекул фторбензолов $C_6H_{6-n}F_n$ ($n = 1 - 6$) [37], в которых сохраняется плоская координация атомов углерода. Действительно, сравниваемые спектры заметно различаются по общему виду тонкой структуры и, кроме того, в спектрах всех фторбензолов сохраняются π -резонансы.

Еще одним косвенным свидетельством изменения координации атома углерода в процессе фторирования пирографита и MWCNT может служить экспериментальный факт формирования обособленной σ -полосы $E^* - F^*$ в спектрах фторированных образцов (область энергий квантов $\sim 303 - 310$ eV). Аналогичная высокоэнергетическая полоса наряду с отсутствием π -резонанса рассматривается в качестве характерного отличия $C1s$ -спектра алмаза с sp^3 -тетраэдрической координацией атомов углерода от спектра пирографита, имеющего sp^2 -треугольную координацию для атомов углерода [34].

Итак, проведенное сравнение $C1s$ -спектров поглощения пирографита и MWCNT со спектрами их фторированных аналогов однозначно указывает на изменение координации атомов углерода в графеновом слое за счет

формирования дополнительной ковалентной связи с атомами фтора. Этот вывод хорошо согласуется с результатами исследования механизма формирования фторида графита C_xF методом рамановской спектроскопии [38]. Действительно, авторы цитируемой работы приходят к выводу, что фторид графита состоит из гофрированных графеновых слоев с присоединенными атомами фтора, обуславливающими sp^3 -гибридизацию валентных $2s$ - и $2p$ -состояний атомов углерода и соответственно их тетраэдрическую координацию. В этой же работе на основании полученных рамановских спектров утверждается, что процесс формирования фторидов графита при низких температурах проходит стадию образования интеркалированного фтором графита, в котором графеновые слои остаются плоскими, а химическая связь между атомами углерода и фтора, скорее, ионная или слабо ковалентная.

Принимая это во внимание, интересно сравнить $C1s$ -спектры поглощения фторированных нанотрубок с разным содержанием фтора от 0 до 55 wt.% (рис. 2), поскольку они соответствуют разным стадиям процесса фторирования MWCNT. Сравнимые спектры четко демонстрируют монотонный характер изменений в тонкой структуре, которые происходят при увеличении степени фторирования нанотрубок. В результате наблю-

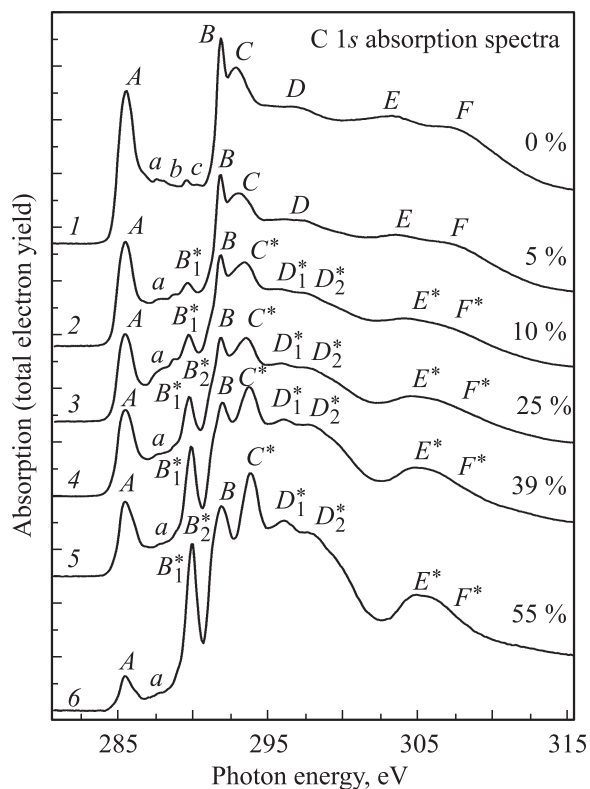


Рис. 2. $C1s$ -спектры поглощения исходных (1) и фторированных MWCNT с разным содержанием фтора (в wt.%): 2 — 5, 3 — 10, 4 — 25, 5 — 39, 6 — 55. Все спектры нормированы на величину интенсивности непрерывного поглощения при энергии квантов 315 eV.

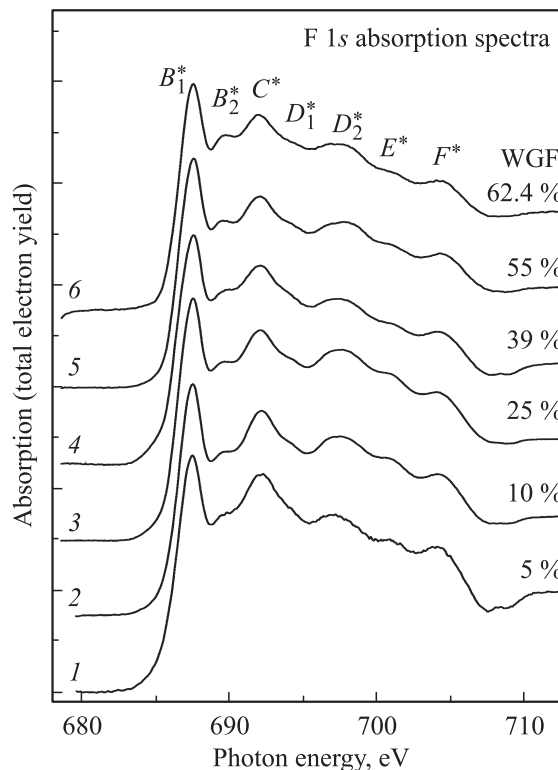


Рис. 3. Ближняя тонкая структура $1s$ -спектров поглощения атомов фтора во фторированных MWCNT с разным содержанием фтора (в wt.%): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 39, 5 — 55, а также в WGF (6). Все спектры нормированы на величину интенсивности непрерывного поглощения при энергии квантов 715 eV.

дается постепенное исчезновение π -структуры (резонанса A и полосы A'), а также формирование характерных резонансов B_1^* и B_2^* в области σ -структуры наряду с обособленной высокоэнергетической полосой $E^* - F^*$. Это поведение тонкой структуры спектров углерода для F-MWCNT естественно рассматривать как отражение единообразного характера взаимодействия между атомами фтора и углерода на всех стадиях процесса фторирования, использованного в настоящей работе.

В пользу этого вывода свидетельствует и сравнение $1s$ -спектров поглощения фтора для F-MWCNT (рис. 3). Обозначения деталей тонкой структуры спектров даны с учетом результатов последующего их сравнения со спектрами углерода. Из рисунка хорошо видно, что все спектры фторированных нанотрубок, а также спектр WGF демонстрируют одинаковую тонкую структуру, основные детали которой совпадают по форме и энергетическому положению во всех сравниваемых спектрах. Основное отличие представленных спектров состоит лишь в том, что их регистрируемая интенсивность монотонно возрастала относительно фона при увеличении содержания фтора в F-MWCNT. Такое поведение $F1s$ -спектров поглощения с увеличением концентрации фтора невозможно интерпретировать иначе как резуль-

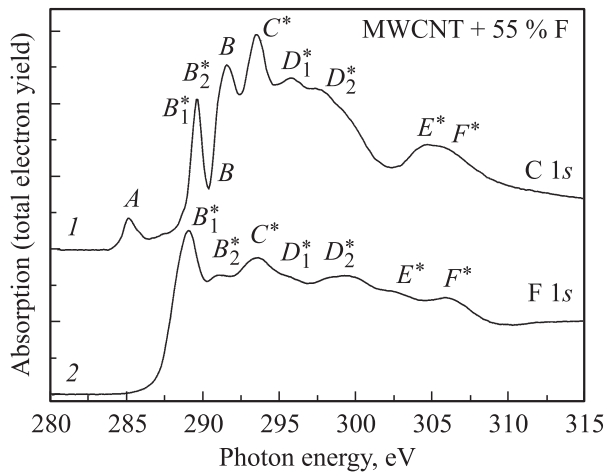


Рис. 4. Сравнение $1s$ -спектров поглощения атомов углерода (1) и фтора (2) для F-MWCNT с содержанием фтора 55 wt.%. Спектр фтора приведен к энергетической шкале $C1s$ -спектра с помощью измеренного методом рентгеновской фотоэмиссии энергетического расстояния $\Delta E(F1s - C1s) = 398.4$ eV между основными $1s$ -уровнями атомов фтора и углерода.

тат формирования одинаковой фторуглеродной фазы на всех рассматриваемых этапах процесса фторирования. Этот вывод, конечно, должен быть соотнесен с глубиной зондирования образцов (~ 15 nm) в условиях метода полного электронного выхода, использованного в настоящей работе для регистрации спектров поглощения [18,19].

Как и в случае спектров углерода, $F1s$ -спектры поглощения исследуемых образцов характеризуются богатой и четко выраженной тонкой структурой, что однозначно указывает на хорошо определенный атомно-структурный порядок во фторированных образцах. Другими словами, это означает, что атомы фтора, как и углерода, имеют в этих образцах одинаковую координацию, отражающую химическое связывание атомов углерода и фтора. Выше при анализе $C1s$ -спектров поглощения нанотрубок мы пришли к выводу, что атом углерода при взаимодействии с фтором изменяет свою треугольную координацию на близкую к тетраэдрической. Такая трансформация атомного строения в F-MWCNT, очевидно, является результатом изменений электронной структуры вследствие ковалентного присоединения атома фтора к атому углерода, что возможно только при изменении sp^2 -гибридизации валентных состояний атома углерода в плоском графеновом слое на sp^3 -гибридизацию во фториде графита и фторированных нанотрубках.

Обсуждаемые изменения в ковалентном связывании атома углерода при переходе от HOPG и MWCNT к их фторированным аналогам находят свое отражение в изменении спектра занятых (валентных) и свободных электронных состояний сравниваемых систем. В этой связи представляется интересным охарактеризовать спектр свободных электронных состояний во фто-

рированных образцах с помощью рентгеновских $C1s$ - и $F1s$ -спектров поглощения, которые благодаря дипольному характеру абсорбционных переходов передают энергетическое распределение свободных электронных состояний, построенных соответственно из $2p$ -состояний атомов углерода и фтора. С этой целью на рис. 4 сравниваются спектры атомов углерода и фтора для F-MWCNT с максимальным (55 wt.%) содержанием фтора. Спектры энергетически совмещены путем приведения $F1s$ -спектра к шкале спектра углерода с использованием энергетического расстояния $\Delta E(F1s - C1s) = 398.4$ eV между основными $1s$ -уровнями атомов фтора и углерода в данной системе, которое было измерено в настоящей работе методом рентгеновской фотоэмиссии при энергии квантов 1030 eV. При сравнении спектров хорошо видно, что, несмотря на их различия в характере общего распределения интенсивности поглощения, оба спектра демонстрируют тонкую структуру, подобную по числу и энергетическому положению ее основных деталей $B_1^* - F^*$. Такая корреляция сравниваемых спектров углерода и фтора означает, что за основные детали в их тонкой структуре ответственными являются переходы $1s$ -электронов углерода и фтора в свободные электронные состояния, сформированные из валентных $C2p$ - и $F2p$ -электронных состояний. Подчеркнем, что к аналогичному выводу мы приходим, сравнивая в единой энергетической шкале спектры углерода и фтора для менее фторированных нанотрубок и WGF. Все это указывает на гибридный (ковалентный) характер свободных электронных состояний для рассматриваемых фторуглеродных систем, что вполне согласуется с выводом о sp^3 -гибридизации валентных состояний атома углерода, который был сделан ранее на основе отдельного анализа спектров углерода и фтора. В пользу этого вывода свидетельствует и отсутствие в спектрах фтора аналога π -резонанса A, наблюдаемого в $C1s$ -спектрах исходных углеродных материалов — HOPG и MWCNT.

К сожалению, на данном этапе мы не можем выполнить окончательную идентификацию деталей тонкой структуры полученных рентгеновских спектров поглощения и определяющих их свободных электронных состояний в исследованных фторуглеродных системах. Мы рассчитываем, что это можно будет сделать в будущем с помощью теоретических расчетов электронной структуры для исследованных систем, и в первую очередь для фторида графита $(CF)_n$. Кроме того, полезными при анализе этих спектров могут оказаться спектры поглощения более простых фторуглеродных соединений с тетраэдрической координацией для атомов углерода.

4. Заключение

С целью характеристики фторированных многостенных углеродных нанотрубок, полученных при температуре 420°C в потоке молекулярного фтора, с высоким энергетическим разрешением измерены рентгеновские

1s-спектры поглощения атомов углерода и фтора для F-MWCNT с различным содержанием фтора и реперных соединений — высокоупорядоченного пирографита HOPG и „белого“ фторида графита WGF. В результате сравнительного анализа тонкой структуры спектров поглощения F-MWCNT и реперных соединений установлено, что в пределах глубины зондирования нанотрубок (~ 15 nm) процесс фторирования происходит единообразно и не зависит от концентрации фтора. При этом взаимодействие атомов фтора с MWCNT происходит за счет ковалентного присоединения атомов фтора к графеновым слоям углеродного каркаса без разрушения последнего и сопровождается изменением гибридизации валентных 2s- и 2p-состояний атома углерода от треугольной (sp^2) к тетраэдрической (sp^3). Сравнение C1s- и F1s-спектров поглощения для F-MWCNT, приведенных к единой энергетической шкале, обнаруживает сильное подобие тонкой структуры спектров по числу основных полос поглощения и их взаимным энергетическим положениям. Этот экспериментальный факт однозначно свидетельствует о ковалентной (C2p–F2p) природе свободных электронных состояний в исследованных F-MWCNT и, таким образом, подтверждает ковалентный характер химического связывания в исследованных фторированных углеродных нанотрубках.

Авторы работы признательны А. Варыхалову (БЭССИ) за предоставление кристалла HOPG.

Список литературы

- [1] M. Burghard. Surf. Sci. Rep. **58**, 1 (2005).
- [2] J.L. Bahr, M.J. Tour. J. Mater. Chem. **12**, 1952 (2002).
- [3] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave. Chem. Phys. Lett. **296**, 188 (1998).
- [4] E.T. Mickelson, I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R.F. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave. J. Phys. Chem. B **103**, 4318 (1999).
- [5] V.N. Khabashesku, W.E. Billups, J.L. Margrave. Acc. Chem. Res. **35**, 1087 (2002).
- [6] Y.-S. Lee. J. Fluorine Chem. **128**, 392 (2007).
- [7] H. Touhara, F. Okino. Carbon **38**, 241 (2000).
- [8] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin. Carbon **35**, 723 (1997).
- [9] N.F. Yudanov, A.V. Okotrub, Yu.V. Shubin, L.I. Yudanov, L.G. Bulusheva, A.L. Chuvilin, J.-M. Bonard. Chem. Mater. **14**, 1472 (2002).
- [10] T. Hayashi, M. Terrones, C. Scheu, Y.A. Kim, M. Rühle, T. Nakajima, M. Endo. Nano Lett. **2**, 491 (2002).
- [11] Y.S. Lee, T.H. Cho, B.K. Lee, J.S. Rho, K.H. An, Y.H. Lee. J. Fluorine Chem. **120**, 99 (2003).
- [12] K.H. An, J.G. Heo, K.G. Jeon, D.J. Bae, C. Jo, C.W. Yang, C.-Y. Park, Y.H. Lee, Y.S. Lee, Y.S. Chung. Appl. Phys. Lett. **80**, 4235 (2002).
- [13] K.N. Kudin, H.F. Bettinger, G.E. Scuseria. Phys. Rev. B **63**, 045413 (2001).
- [14] K.A. Park, Y.S. Choi, Y.H. Lee, C. Kim. Phys. Rev. B **68**, 045429 (2003).
- [15] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii. Microelectronic Eng. **69**, 511 (2003).
- [16] G.V. Lier, Ch.P. Ewels, F. Zuliani, A. De Vita, J.-Ch. Charlier. J. Phys. Chem. B **109**, 6153 (2005).
- [17] Ch.P. Ewels, G.V. Lier, J.-Ch. Charlier, M.I. Heggie, P.R. Briddon. Phys. Rev. Lett. **96**, 216103 (2006).
- [18] J. Stöhr. NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Science. Springer Verlag, Berlin (1992). V. 25. 403 p.
- [19] J.G. Chen. Surf. Sci. Rep. **30**, 1 (1997).
- [20] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, jr., M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen. J. Am. Chem. Soc. **123**, 10699 (2001).
- [21] Y.H. Tang, T.K. Sham, Y.F. Hu, C.S. Lee, S.T. Lee. Chem. Phys. Lett. **366**, 636 (2002).
- [22] J. Schiessling, L. Kjeldgaard, F. Rohmund, L.K.L. Falk, E.E.B. Campbell, J. Nordgren, P.A. Brühwiler. J. Phys.: Cond. Matter **15**, 6563 (2003).
- [23] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, M. Balasubramanian, D.A. Fisher, J.A. Misewich, S.S. Wong. Chem. Commun. **7**, 772 (2004).
- [24] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. Sambasivan, D.A. Fisher, J.A. Misewich, S.S. Wong. J. Phys. Chem. B **109**, 8489 (2005).
- [25] T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan, D.A. Fisher, G. Eres, A.A. Puzos, D.B. Geohegan, D.H. Lowndes, J.A. Misewich, S.S. Wong. Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 5038 (2006).
- [26] J. Zhou, X. Zhou, X. Sun, R. Li, M. Murphy, Z. Ding, X. Sun, T.-K. Sham. Chem. Phys. Lett. **437**, 229 (2007).
- [27] Ю.М. Шульга, И.А. Домашнев, Б.П. Тарасов, А.М. Колесникова, Е.П. Криничная, В.Е. Мурадян, Н.Ю. Шульга. Альтернатив. энергетика и экология **1**, 70 (2002).
- [28] S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov, J.-H. Schmidt, R. Follath, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, G. Kaindl. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **470**, 84 (2001).
- [29] А.П. Лукирский, И.А. Брыгов. ФТТ **6**, 43 (1964).
- [30] W. Gudat, C. Kunz. Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- [31] А.С. Виноградов, А.Ю. Духняков, В.М. Ипатов, Д.Е. Онопко, А.А. Павлычев, С.А. Титов. ФТТ **24**, 1417 (1982).
- [32] P.A. Brühwiler, A.J. Maxwell, C. Puglia, A. Nilsson, S. Andersson, N. Mårtensson. Phys. Rev. Lett. **74**, 614 (1995).
- [33] P.E. Batson. Phys. Rev. B **48**, 2608 (1993).
- [34] G. Comelli, J. Stöhr, C.J. Robinson, W. Jark. Phys. Rev. B **38**, 7511 (1988).
- [35] R.A. Rosenberg, P.J. Love, V. Rehn. Phys. Rev. B **33**, 4034 (1986).
- [36] Ю.М. Шульга, В.Е. Мурадян, В.М. Мартыненко, Б.П. Тарасов, Н.В. Полякова. Масс-спектрометрия **2**, 41 (2005).
- [37] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. J. Phys. Chem. **91**, 531 (1987).
- [38] V. Gupta, T. Nakajima, Y. Ohzawa, B. Žemva. J. Fluorine Chem. **120**, 143 (2003).