

12,13

## Электронная структура азотсодержащих углеродных нанотрубок, облученных ионами аргона: исследование методами РФЭС и XANES

© С.Н. Несов<sup>1</sup>, П.М. Корусенко<sup>1</sup>, В.В. Болотов<sup>1</sup>, С.Н. Поворознюк<sup>1,2</sup>, Д.А. Смирнов<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Омский научный центр СО РАН,  
Омск, Россия

<sup>2</sup> Омский государственный технический университет,  
Омск, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,  
Dresden, Germany

E-mail: nesov@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2017 г.)

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и анализа ближней тонкой структуры поглощения (XANES) с использованием синхротронного излучения получены данные об изменении электронной структуры и химического состава азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок (N-МУНТ) вследствие облучения ионами аргона с энергией 5 keV. Установлено, что облучение приводит к увеличению степени дефектности структуры N-МУНТ и окислению углерода с образованием различных кислородсодержащих групп (C–OH, C=O/COOH, C–O–C/O–C–O, CO<sub>3</sub>). Наличие углерод-кислородных связей на поверхности углеродных нанотрубок связано с формированием радиационных дефектов. Показано, что увеличение в результате облучения доли атомов азота в замещающей конфигурации в структуре стенок N-МУНТ, не приводит к повышению плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми на фоне увеличения степени дефектности структуры, окисления углерода и понижения общей концентрации азота. Полученные результаты показывают, что облучение N-МУНТ ионами аргона позволяет эффективно функционализировать их поверхность.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 15-42-04308 p\_сибирь\_a и № 16-08-00763 а.

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44972.126

### 1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются предметом интенсивного исследования, поскольку обладают уникальными электрофизическими и механическими характеристиками [1]. Функционализация поверхности УНТ является необходимой процедурой при создании материалов с улучшенными поверхностными и объемными свойствами [2,3]. Для этих целей зачастую применяют химические методы, основанные на присоединении к поверхности УНТ различных кислородсодержащих групп, с использованием окислителей (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) [4,5]. Основным недостатком указанных методов является применение опасных и токсичных реагентов, а также необходимость проведения процедур очистки функционализированных УНТ от их остатков. Другим подходом для функционализации поверхности УНТ является использование физических методов, основанные на воздействии пучков заряженных частиц [6–8]. Такие методы являются более контролируруемыми и технологичными.

В настоящей работе с применением методов РФЭС и XANES проведен анализ электронной структуры азотсодержащих многостенных УНТ (N-МУНТ), облученных ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 5 keV. Исследованы изменения

химического состояния углерода и азота в стенках облученных N-МУНТ, а также плотности состояний вблизи уровня Ферми вследствие ионного облучения.

### 2. Эксперимент

Слои N-МУНТ были синтезированы методом CVD (Chemical Vapor Deposition) на подложках Si/SiO<sub>2</sub> при пиролизе смеси ацетонитрила с ферроценом (100:1) при температуре 800°C. Синтезированные слои N-МУНТ были облучены ионами аргона с энергией 5 keV. Доза облучения составляла  $\sim 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>.

Анализ электронной структуры и химического состояния атомов углерода и азота был осуществлен с использованием методов РФЭС и XANES на оборудовании станции RGL синхротронного накопителя BESSY II (Берлин, Германия). Обзорные РФЭС-спектры регистрировались при энергии фотонов 850 eV. РФЭС-спектры основных линий углерода и азота были измерены при энергии возбуждающих фотонов 400 и 500 eV соответственно. При измерении спектров валентной зоны использовались фотоны с энергией 125 eV. Согласно расчетам Тапшта и др. [9] глубина выхода фотоэлектронов с уровней C 1s и N 1s при возбуждении с указанными энергиями составляет не более 2 nm.

XANES-спектры C–K края поглощения углерода регистрировались в режиме измерения тока утечки при энергетическом разрешении монохроматора не хуже  $\sim 0.1$  eV. Для нормировки XANES-спектров применялась процедура деления регистрируемого сигнала на ток, измеренный с пластинки чистого золота. Глубина анализа данным методом составляла  $\sim 10$  nm [10]. Измерения РФЭС и XANES-спектров проводились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере  $\sim 10^{-10}$  Торр.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены обзорные РФЭС-спектры исходного и облученного аргоном массивов N-МУНТ, измеренные в широком диапазоне энергий связи (650–0 eV). В спектрах наблюдаются фотоэлектронные линии кислорода O 1s (энергия связи  $\sim 533$  eV), углерода C 1s (энергия связи  $\sim 285$  eV) и азота N 1s (энергия связи  $\sim 401$  eV), а также линии Оже-переходов C KLL (энергия связи  $\sim 590$  eV) O KLL (энергия связи  $\sim 343$  eV). Видно, что в спектре облученного массива N-МУНТ наблюдается значительное увеличение интенсивности кислородных линий (рис. 1, кривая 2). Результаты количественного анализа, проведенного по данным спектрам, показывают, что после облучения содержание кислорода на поверхности N-МУНТ увеличивается с 2 до 10 at.% (таблица). При этом концентрация углерода и азота несколько снижается. Высокое содержание кислорода, по-видимому, связано с формированием структурных дефектов в стенках N-МУНТ в результате облучения с их последующим окислением на воздухе [11].

Детальный анализ изменения электронной структуры и химического состояния углерода и азота в исходных и облученных N-МУНТ был проведен по спектрам остовных линий C 1s и N 1s.

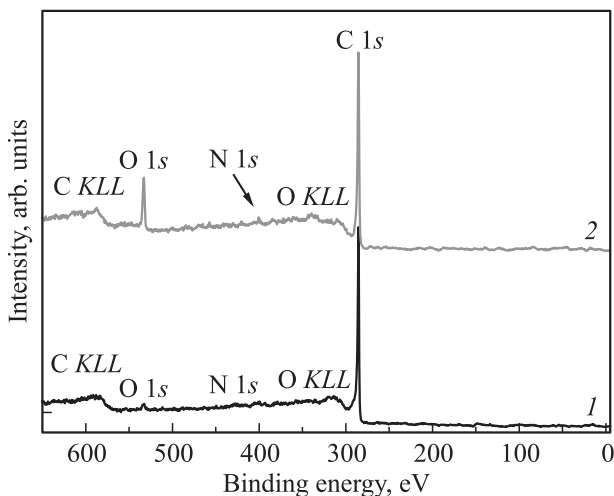


Рис. 1. Обзорные РФЭС-спектры исходных (1) и облученных N-МУНТ (2).

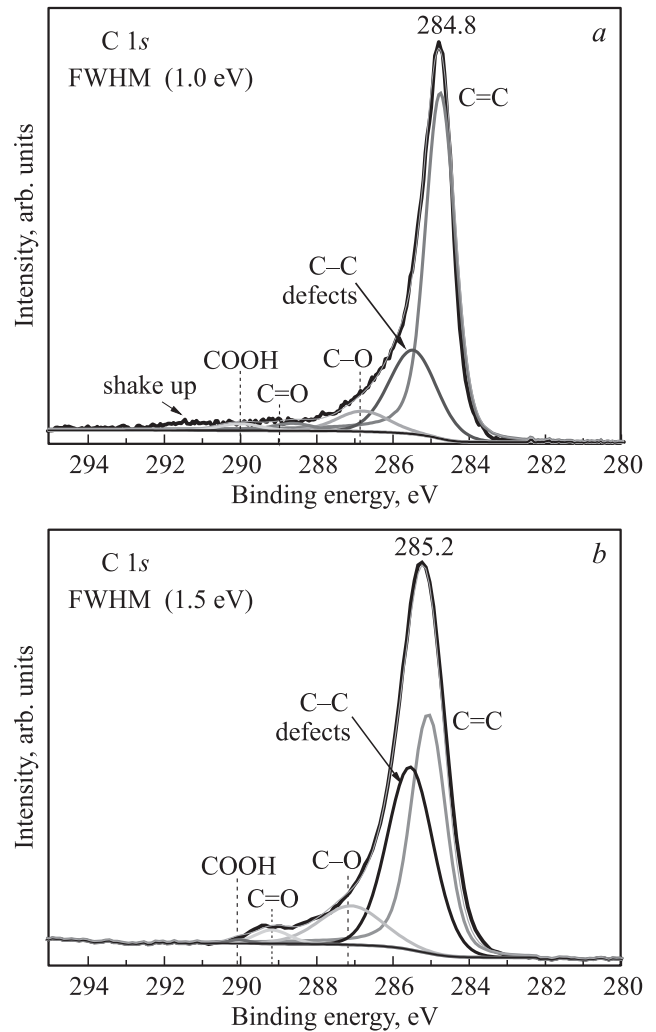
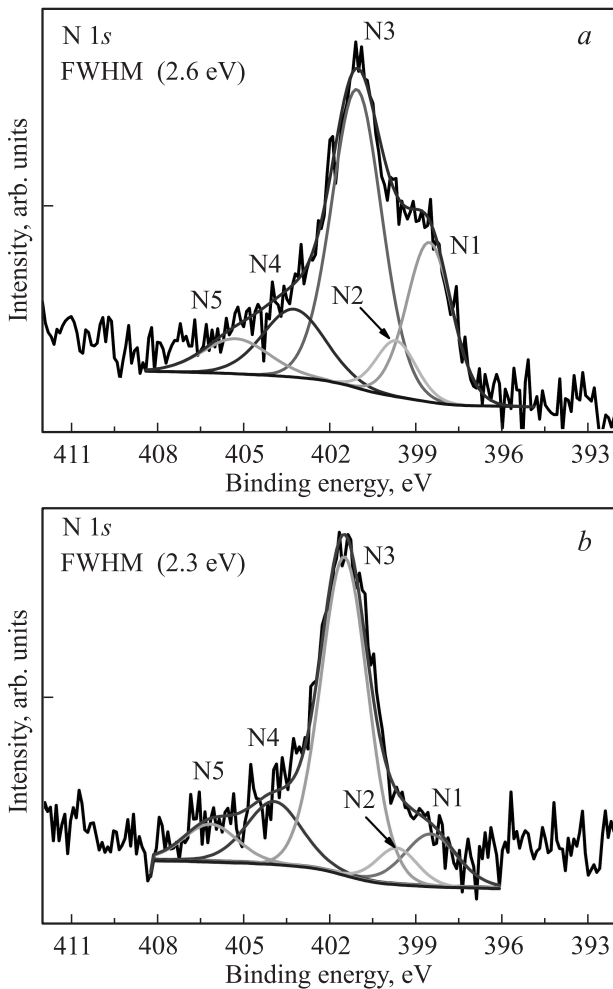


Рис. 2. РФЭС-спектры углерода (C 1s) исходных (a) и облученных N-МУНТ (b).

На рис. 2 приведены РФЭС-спектры линий углерода (C 1s) исходного и облученного N-МУНТ с разложением на компоненты. Наиболее интенсивный компонент углеродного спектра исходных N-МУНТ (рис. 2, a) с максимумом на энергии связи 284.8 eV соответствует углероду в составе C=C связей ( $sp^2$ ). Компонент с максимумом на энергии связи 285.4 eV связан с наличием структурных дефектов в стенках N-МУНТ (аморфный углерод, межслоевые атомы, углерод в C–C связях

Результаты количественного РФЭС-анализа концентрации элементов и спектральные характеристики линии C 1s для исходных и облученных N-МУНТ

Режим обработки	Концентрация at. %			C 1s	
	[C]	[O]	[N]	Position, eV	FWHM, eV
Исходный	96.5	1.3	2.2	284.8	1.0
Облученный	88.8	9.7	1.5	285.2	1.5



**Рис. 3.** РФЭ-спектры азота ( $N\ 1s$ ) исходных (а) и облученных N-МУНТ (b).

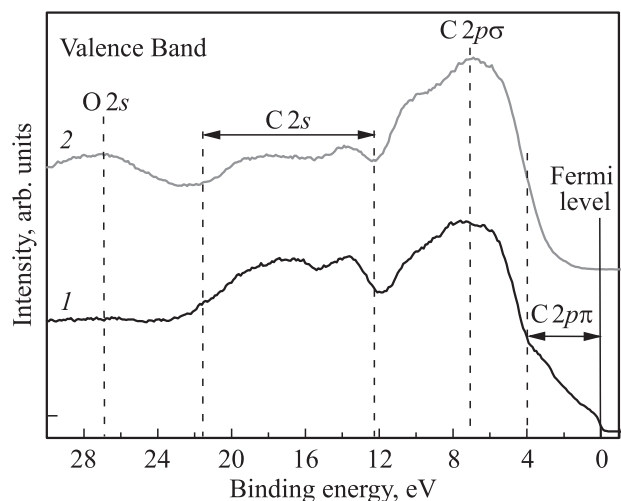
( $sp^3$ ) и др.). Компоненты спектра с максимумами на энергиях связи  $\sim 287$ ,  $289$ ,  $290\text{ eV}$  отвечают углероду в составе эпоксидных и фенольных групп ( $C-O$ ,  $C-O-C$ ,  $C-OH$ ), карбонильных групп ( $C=O$ ), а также карбоксильных групп ( $COOH$ ), соответственно [12,13]. Наиболее высокоэнергетический компонент спектра с максимумом на энергии связи  $\sim 292\text{ eV}$  соответствует „shake up“ сателлиту, характерному для упорядоченных графитизированных углеродных материалов [14].

Как видно (рис. 2, b), в спектре  $C\ 1s$  облученных N-МУНТ наблюдается значительное увеличение полуширины линии и отсутствие „shake up“ сателлита, что указывает на значительное изменение структуры и химического состояния углерода. Результаты разложения линии показывают увеличение интенсивности компонентов спектра  $C\ 1s$  с максимумами на энергиях связи  $\sim 285$  и  $\sim 287$ ,  $\sim 289\text{ eV}$ , отвечающих структурным дефектам и углерод-кислородным химическим связям соответственно. Кроме того, положение основного максимума линии  $C\ 1s$  сдвигается в область высоких энергий связи на значение  $285.2\text{ eV}$ , что,

вероятно, связано с формированием  $p$ -типа дефектов на поверхности N-МУНТ в результате облучения [15]. Согласно работам [16,17] максимальный положительный сдвиг линии  $C\ 1s$  наблюдается при формировании кислород-углеродных групп, закрепленных на вакансионных дефектах.

На рис. 3 приведены РФЭ-спектры линий азота ( $N\ 1s$ ) исходного и облученного N-МУНТ с разложением на компоненты. В спектре исходного массива (рис. 3, a) наблюдаются компоненты на энергиях связи  $\sim 398\text{ eV}$  (N1),  $\sim 400\text{ eV}$  (N2),  $\sim 401\text{ eV}$  (N3),  $\sim 404\text{ eV}$  (N4),  $\sim 405\text{ eV}$  (N5), отвечающих азоту в различных химических состояниях. Компоненты N1–N4 соответствуют азоту, встроенному в структуру стенок N-МУНТ в пиридиновой (N1), пирольной (N2), замещающей 3-х координированной (N3) конфигурациях, а также окисленному азоту (N4). Компонент N5 отвечает молекулярному азоту, присутствующему в межстеночном пространстве и полостях N-МУНТ [18,19]. Как видно (рис. 3, b), в спектре  $N\ 1s$  облученных углеродных нанотрубок наблюдается значительное уменьшение интенсивности компонента N1 и рост интенсивности компонента N3. Это свидетельствует о том, что в стенках облученных N-МУНТ основная часть азота находится в замещающей конфигурации. Как было показано в [19,20] 3-х координированный азот в структуре N-МУНТ является наиболее устойчивым при термических и ионных обработках. Известно [21], что замещающий азот в структуре  $sp^2$ -углерода имеет наиболее выраженный легирующий эффект среди различных типов примесей. Следовательно, увеличение количества азота в замещающей конфигурации должно приводить к росту количества свободных носителей заряда в облученных N-МУНТ.

Для исследования изменения плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми был проведен анализ РФЭ-спектров валентной зоны исходных и облученных N-МУНТ (рис. 4). В РФЭ-спектре валентной зоны



**Рис. 4.** РФЭ-спектры валентной зоны исходных (1) и облученных N-МУНТ (2).

исходных углеродных нанотрубок наблюдаются спектральные особенности на энергиях  $\sim 19$  eV и  $\sim 13$  eV, которые отвечают C  $2s$ -состояниям углерода (рис. 4, кривая 1) [22,23]. Основным максимум спектра валентной зоны исходных N-МУНТ в диапазоне энергий связи  $\sim 10$ – $0$  eV сформирован гибридами C  $2p$ -состояниями углерода [22,24]. При этом на энергиях связи от 10 до 4 eV расположены C  $2p$   $\sigma$ -состояния углерода, а в диапазоне энергий связи от 4 до 0 eV — C  $2p$   $\pi$ -состояния углерода [22–24]. Наличие интенсивной особенности, отвечающей C  $2p$   $\pi$ -состояниям в спектре валентной зоны исходных N-МУНТ свидетельствует о высокой степени кристалличности структуры стенок углеродных нанотрубок. Кроме того, вклад в интенсивность данной спектральной особенности вносят также дополнительные  $\pi$ -электроны электрически активных азотных дефектов (в замещающей и пиридиновой конфигурации). В спектре валентной зоны облученных N-МУНТ (рис. 4, кривая 2) наблюдается наличие максимума на энергиях связи  $\sim 26$  eV, отвечающего O  $2s$ -состояниям кислорода [23]. В диапазоне энергий связи  $\sim 12$ – $20$  eV наблюдается снижение интенсивности и тонкой структуры спектра. Кроме того, в низкоэнергетической области спектра вблизи уровня Ферми отсутствует особенность, отвечающая C  $2p$ -состояниям. Указанные изменения, наблюдаемые в спектре валентной зоны облученных углеродных нанотрубок, свидетельствуют о повышении дефектности стенок N-МУНТ, их окислении и снижении концентрации свободных электронов. Облучение ионами аргона создает радиационные дефекты, приводящие к разрушению системы  $\pi$ -электронов  $sp^2$ -углерода [25]. При этом, появление 2-х координированных атомов углерода в составе вакансионных дефектов, которые обладают высокой реакционной способностью [26], приводит к закреплению кислорода к стенкам N-МУНТ в виде различных функциональных групп. В результате этого снижается количество свободных носителей заряда на поверхности углеродных нанотрубок. Следовательно, увеличение количества электрически активной формы азота в замещающей конфигурации (как было показано выше), на фоне увеличения дефектности, окисления углерода и понижения общей концентрации азота, по видимому, незначительно влияет на концентрацию свободных электронов.

Дополнительный анализ структуры, химического состояния углерода и кислородсодержащих функциональных групп, присутствующих на поверхности облученных N-МУНТ, и влияющих на их электронную структуру был осуществлен с использованием метода XANES из спектров К-края поглощения углерода. Данный метод позволяет исследовать свободные состояния в зоне проводимости материала и является более чувствительным к изменению химического состояния поверхностных атомов углерода, чем метод РФЭС.

На рис. 5 представлены XANES-спектры К-края углерода исходных и облученных N-МУНТ. Спектр погло-

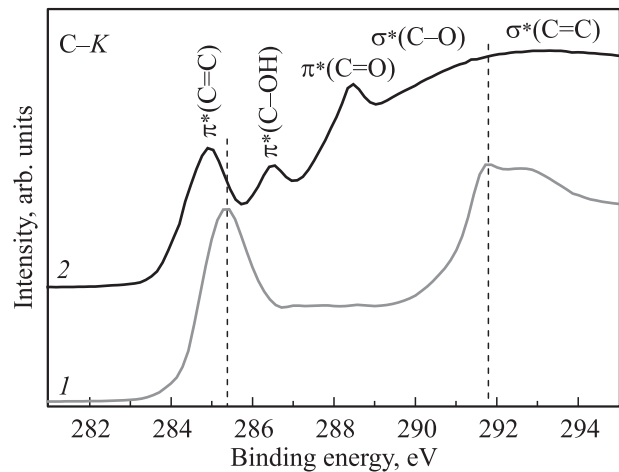


Рис. 5. XANES-спектры углерода (C–K края поглощения) исходных (1) и облученных N-МУНТ (2).

щения К-края углерода отражает переходы электронов с отцовского C  $1s$  на незанятые C  $2s$ ,  $2p$ -состояния в зоне проводимости [27]. В спектре исходных N-МУНТ (рис. 5, кривая 1) наблюдается интенсивный и узкий  $\pi^*(C=C)$ -резонанс на энергии фотонов 285.3 eV, а также  $\sigma^*(C=C)$ -резонанс, обладающий двумя локальными максимумами на энергии фотонов 291.7 и 292.8 eV. Это свидетельствует о достаточно высокой степени графитизации стенок исходных N-МУНТ.

В XANES-спектре облученных N-МУНТ (рис. 5, кривая 2) наблюдаются снижение интенсивности  $\pi^*(C=C)$ -резонанса и сдвиг его максимума в низкоэнергетическую область на энергию фотонов  $\sim 284.9$  eV. Кроме этого, фиксируется снижение тонкой структуры  $\sigma^*(C=C)$ -резонанса и наличие дополнительных состояний на энергиях фотонов  $\sim 286.4$  eV,  $\sim 288.5$  eV,  $\sim 290.5$  eV, отвечающих  $\pi^*(C-OH)$ ,  $\pi^*(C=O)$ ,  $\sigma^*(C-O)$  состояниям углерода в составе углерод-кислородных химических связей соответственно [13,28,29]. Указанные особенности спектра свидетельствуют о значительном увеличении дефектности кристаллической структуры и окислении углерода в стенках N-МУНТ. Высокая интенсивность максимумов  $\pi^*(C-OH)$  и  $\pi^*(C=O)$ , отвечающих углероду в составе фенольных/ гидроксильных групп и карбонильных/карбоксильных групп, в XANES-спектре углерода облученных N-МУНТ обусловлена окислением 2-координированных атомов углерода в составе вакансионных кластеров, формируемых в процессе облучения углеродных нанотрубок при последующем контакте с атмосферой. При этом высокая интенсивность сигнала в диапазоне энергий фотонов 289–290.5 eV при отсутствии локальных особенностей, позволяет предположить наличие в стенках углеродных нанотрубок углерода в составе различных  $\sigma(C-O)$  связей, таких как: C–O, C–O–C, O–C–O, CO<sub>2</sub> [13,29]. Формирование данных связей на поверхности облученных N-МУНТ приводит к уменьшению количества неспаренных электронов уг-

лерода, что проявляется в снижении плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми, наблюдаемом в РФЭ-спектре валентной зоны (рис. 4) и положительному сдвигу линии C 1s (рис. 2).

#### 4. Заключение

С использованием методов РФЭС и XANES проведен детальный анализ структуры и химического состояния N-МУНТ, облученных ионами  $Ag^+$  с энергией 5 keV. Полученные результаты показали, что облучение приводит к увеличению степени дефектности структуры N-МУНТ и окислению углерода с образованием различных кислородсодержащих групп (C–OH, C=O/COOH, C–O–C/O–C–O, CO<sub>3</sub>). Наличие углерод-кислородных связей на поверхности углеродных нанотрубок связано с формированием радиационных дефектов, в том числе 2-координированных атомов углерода, обусловленных вакансиями и вакансионными кластерами в стенках N-МУНТ. Было показано, что увеличение дефектности структуры и окисление стенок углеродных нанотрубок приводит к снижению плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми и положительному сдвигу остовой линии углерода. Это дает основание предположить, что дефекты, формируемые в структуре стенок N-МУНТ в результате облучения, являются дефектами *p*-типа. При этом увеличение в результате облучения доли атомов азота в замещающей конфигурации, которые являются донорами, не приводит к повышению плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми на фоне увеличения дефектности, окисления углерода и понижения общей концентрации азота.

Таким образом, полученные результаты показывают, что облучение N-МУНТ ионами аргона позволяет эффективно функционализировать их поверхность. В частности, формирование в результате облучения гидроксильных, эпоксидных, эфирных и карбонатных групп может повышать вероятность закрепления на поверхности МУНТ наночастиц металлов и нестехиометрических оксидов металлов.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину за подготовку образцов для исследований, а также администрации российско-германского канала синхротронного накопителя BESSY II (Берлин, Германия).

#### Список литературы

- [1] П. Харрис. Углеродные нано-трубки. Синтез, свойства и применение. ОФСЕТ-ТМ, Новосибирск (2016). 220 с.
- [2] S. van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K.P. de Jong, J.H. Bitter. *Carbon* **46**, 138 (2008).
- [3] S. Mallakpour, S. Soltanian. *RSC Adv.* **6**, 109916 (2016).
- [4] A.G. Osorio, I.C.L. Silveira, V.L. Bueno, C.P. Bergmann. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2485 (2008).
- [5] V.T. Le, C.L. Ngo, Q.T. Le, T.T. Ngo, D.N. Nguyen, M.T. Vu. *Adv. Nature Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 035017 (2013).
- [6] Y. Zhang, L. Chen, Z. Xu, Y. Li, M. Shan, L. Liu, Q. Guo, G. Chen, Z. Wang, C. Wang. *Int. J. Mater. Product Technology* **45**, 1 (2012).
- [7] A. Ishaq, A.R. Sobia, L. Yan. *J. Exp. Nanosci.* **5**, 213 (2010).
- [8] A. Ishaq, Z. Ni, L. Yan, J. Gong, D. Zhu. *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 687 (2010).
- [9] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.* **43**, 689 (2011).
- [10] N. Isomura, T. Murai, T. Nomoto, Y. Kimoto. *J. Synchrotron Rad.* **24**, 1 (2017).
- [11] M. Sun, G. Wang, X. Li, C. Li. *J. Power Sources* **245**, 436 (2014).
- [12] Y.V. Fedoseeva, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, M.A. Kanygin, D.V. Gorodetskiy, I.P. Asanov, D.V. Vyalikh, A.P. Puzyr, V.S. Bondar. *Scientific Rep.* **5**, 9379 (2015).
- [13] X. Zhang, J. Zhou, H. Song, X. Chen, Yu.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17236 (2014).
- [14] C.K. Chua, M. Pumera. *J. Mater. Chem.* **22**, 23227 (2012).
- [15] G. Yang, B. Kim, K. Kim, J.W. Han, J. Kim. *RSC Adv.* **5**, 31861 (2015).
- [16] A. Barinov, O.B. Malcioglu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, M. Kiskinova. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9009 (2009).
- [17] T. Susi, M. Kaukonen, P. Havu, M.P. Ljungberg, P. Ayala, E.I. Kauppinen. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 121 (2014).
- [18] N.A. Davletkildееv, D.V. Stetsko, V.V. Bolotov, Y.A. Stenkin, P.M. Korusenko, S.N. Nesov. *Mater. Lett.* **161**, 534 (2015).
- [19] P.M. Korusenko, V.V. Bolotov, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, I.P. Khailov. *Nucl. Instrum. Meth. B* **358**, 131 (2015).
- [20] K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, A.L. Elias, S.M. Vega-Diaz, F. Tristan-Lopez, J.H. Kim, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endo, M. Terrones. *Nanoscale* **3**, 4359 (2011).
- [21] D. Usachov, O. Vilkov, A. Gr€uneis, D. Haberer, A. Fedorov, V.K. Adamchuk, A.B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, D.V. Vyalikh. *Nano Lett.* **11**, 5401 (2011).
- [22] V.V. Bolotov, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, S.N. Povoroznyuk, E.V. Knyazev. *Nucl. Instrum. Meth. B* **337**, 1 (2014).
- [23] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton. *J. Phys. Chem. C* **115**, 17009 (2011).
- [24] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворозняк. *ФТТ* **56**, 802 (2014).
- [25] Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Соколов, В.В. Болотов, И.А. Лобов. *ПЖТФ* **43**, 47 (2017).
- [26] L.G. Bulusheva, Yu.V. Fedoseeva, A.G. Kurenina, D.V. Vyalikh, A.V. Okotrub. *J. Phys. Chem. C* **119**, 25898 (2015).
- [27] В.В. Болотов, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворозняк. *ФТТ* **56**, 1834 (2014).
- [28] Yu.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, E.A. Maksimovskiy, B.V. Senkovskiy, Yu.M. Borzdov, Yu.N. Palyanov. *Diam. Relat. Mater.* **70**, 46 (2016).
- [29] С.Н. Несов, В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворозняк, О.Ю. Вилков. *ФТТ* **58**, 966 (2016).