

Особенности электронного строения фторированных многостенных углеродных нанотрубок в приповерхностной области

© М.М. Бржезинская^{*,**}, Н.А. Виноградов^{*}, В.Е. Мурадян^{***}, Ю.М. Шульга^{***},
R. Püttner^{****}, А.С. Виноградов^{*}, W. Gudat^{**}

^{*} Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

^{**} BESSY, Berlin, Germany

^{***} Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

^{****} Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin,
Berlin, Germany

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

(Поступила в Редакцию 11 декабря 2008 г.)

С помощью оборудования Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY для фторированных многостенных углеродных нанотрубок с различным содержанием фтора измерены рентгеновские $C1s$ - и $F1s$ -фотоэлектронные спектры с варьированием энергии возбуждающих квантов. Установлено, что в приповерхностной области трубок с концентрациями фтора 10–39 wt.% формируются две фторуглеродные фазы, химическое связывание в которых характеризуется различной величиной электронного переноса с атомов углерода на атомы фтора. Преобладающая первая фаза с большим электронным переносом, содержание которой в нанотрубках не изменяется с увеличением глубины зондирования, рассматривается как объемная и идентифицируется как фаза, формирование которой происходит в результате ковалентного присоединения атомов фтора к графеновым слоям углеродного каркаса без разрушения последнего. Вторая фаза с небольшим электронным переносом является приповерхностной фазой, поскольку она в основном локализована в пределах двух-трех верхних графеновых монослоев и ее вклад сильно ослабевает при последующем увеличении глубины зондирования F-MWCNT.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория БЭССИ“ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-16998 и 09-02-01278), Федеральной целевой программы (госконтракт № 02.513.11.3355).

PACS: 61.48.De, 73.22.-f, 78.70.Dm

1. Введение

Углеродные нанотрубки (carbon nanotubes — CNT) рассматриваются в числе наиболее перспективных материалов для нанотехнологий в электронике, сенсорике, водородной энергетике, биотехнологии, медицине [1,2]. Вместе с тем химическая инертность CNT является большим препятствием на пути их практического применения. Понижение химической инертности возможно только при изменении атомного и электронного строения CNT, например путем их фторирования. Для характеристики этого технологического процесса на основе исследований продуктов фторирования были использованы различные экспериментальные методы [3–11] и теоретические расчеты [12–16]. Однако их результаты все еще не дают полного представления о влиянии фторирования на атомное и электронное строение CNT, и, как следствие, в технологии до сих пор не удается сформулировать оптимальные условия процесса фторирования (вид химической реакции, температура проведения реакции и время ее протекания).

В предыдущей работе мы продемонстрировали возможность использования $K(1s)$ -спектров поглощения атомов углерода и фтора для получения информации

об атомном и электронном строении продуктов фторирования многостенных CNT (multi-walled CNT — MWCNT) и характеристики на ее основе процесса фторирования нанотрубок [17]. С использованием синхротронного излучения (СИ) было проведено детальное рентгеноабсорбционное исследование фторированных MWCNT (fluorinated MWCNT, F-MWCNT) с диаметрами 10–30 nm и разным содержанием фтора (5–55 wt.%). В результате сравнительного анализа тонкой структуры спектров поглощения F-MWCNT, полученных методом полного электронного выхода, было установлено, что в пределах глубины зондирования (~ 15 nm) отчетливо проявляется лишь одна фторуглеродная фаза и процесс фторирования происходит в зондируемом слое единообразно вне зависимости от содержания фтора в нанотрубках. При этом взаимодействие атомов фтора с MWCNT осуществляется за счет ковалентного присоединения атомов фтора к графеновым слоям углеродного каркаса без разрушения последнего и сопровождается изменением гибридизации валентных $2s$ - и $2p$ -состояний атомов углерода от треугольной (sp^2) к тетраэдрической (sp^3) вследствие формирования дополнительной $\sigma(F2p-C2s, 2p_z)$ -связи.

Вполне очевидно, что метод полного электронного выхода с глубиной зондирования порядка среднего диаметра MWCNT (несколько десятков графеновых слоев) не позволяет получать информацию о характеристиках исследованных фторированных трубок в их приповерхностной области, где процесс фторирования может протекать иначе, нежели на больших глубинах. Подобная информация для приповерхностной области толщиной всего в несколько графеновых слоев может быть получена, в частности, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (*X-ray photoelectron spectroscopy* — XPS), используемой для получения спектров остовных $1s$ -уровней атомов углерода и фтора в исследуемых F-MWCNT. Метод XPS хорошо известен как эффективный поверхностно-чувствительный метод исследования электронной структуры вещества [18]. В этом методе глубина зондирования определяется глубиной выхода регистрируемых фотоэлектронов, которая зависит от их кинетической энергии и может таким образом изменяться от нескольких десятых нм (двух-трех атомных монослоев) до нанометров при изменении энергии возбуждающих квантов. К настоящему времени известно несколько работ, в которых XPS применялась для характеристики фторированных одностенных CNT [6,10,11], фторированных многослойных наночастиц [19] и F-MWCNT [20]. В работе [20] исследование спектров остовой фотоэмиссии для фторированных нанотрубок было выполнено при использовании только одной энергии возбуждающих квантов — энергии 1486.6 eV рентгеновского AlK_{α} -излучения, которая обеспечивала глубину зондирования немногим более 2 нм (порядка шести-семи графеновых монослоев). На основе анализа спектральных параметров полученных фотоэлектронных $C1s$ - и $F1s$ -линий авторы пришли к выводу о формировании в зондируемом слое всего одной фторуглеродной фазы, что в принципе согласуется с выводами упомянутого выше рентгеноабсорбционного исследования, несмотря на существенное различие глубин зондирования F-MWCNT в сравниваемых методах.

Основной задачей настоящей работы было исследование особенностей электронного строения фторированных MWCNT в приповерхностном слое толщиной < 2 нм методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с варьированием энергии возбуждающих квантов и получение на основе результатов этого исследования дополнительной информации о процессе фторирования многостенных нанотрубок. С этой целью для исходных и фторированных MWCNT с различной концентрацией атомов фтора (10–55 wt.%), охарактеризованных ранее методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии [17], были измерены $C1s$ - и $F1s$ -фотоэлектронные спектры в широком диапазоне энергий фотонов (1130–385 eV), что обеспечивало изменение глубины зондирования образцов в пределах от ~ 2 до ~ 0.5 нм. В результате было обнаружено наличие в зондируемой области F-MWCNT двух фторуглеродных фаз, химическое связывание в которых характеризуется

различным электронным переносом между атомами углерода и фтора, и проанализирована их природа. Кроме того, было установлено, что одна фаза является чисто приповерхностной, тогда как другая является объемной и достаточно равномерно распределяется по всей глубине зондирования.

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 напряжении 23 V [21]. Электронно-микроскопические исследования показали, что длина полученных MWCNT составляет более 1 μm , внешний диаметр 10–30 nm, а внутренний — 2–4 nm. Фторирование порошкообразных образцов MWCNT проводилось в никелевом реакторе при 420°C в токе молекулярного фтора, получаемого электролизом кислого трифторида калия $KF\cdot 2HF$ и содержащего до 3 % 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.

Кристалл высокоупорядоченного пирографита (highly oriented pyrolytic graphite — HOPG) со степенью совершенства Grade SPI-1 был приобретен в SPI Supplies. Спектры HOPG были использованы в работе в качестве реперных при обсуждении структуры спектров CNT.

Исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров атомов углерода и фтора для исходных и фторированных MWCNT, а также для кристалла HOPG были выполнены с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации СИ для специализированного электронного накопителя BESSY II (Берлин) [22]. Энергия фотонов варьировалась от 385 до 1130 eV. Энергетическое разрешение ΔE монохроматора при ширине выходной щели 200 μm составляло в этом диапазоне энергий квантов 150–750 meV.

Подготовка образцов для фотоэлектронных измерений осуществлялась на воздухе. Порошки исследуемых MWCNT и F-MWCNT втирались в рифленую поверхность подложки (полоски металлического индия размером $7 \times 7 \text{ mm}$) так, чтобы обеспечить однородное покрытие поверхности подложки без заметных пропусков. Подробно детали подготовки образцов описаны в нашей предыдущей работе [17].

Фотоэлектронные спектры для всех образцов были измерены в режиме регистрации нормальной фотоэмиссии с использованием измерительной камеры Mustang со 180° полусферическим анализатором Phoibos 150 (фирма-производитель Specs), разрешение которого во время записи спектров составляло 200 meV. Калибровка анализатора по энергии была осуществлена по фотоэлектронным спектрам $4f_{7/2,5/2}$ -электронов атомов золота. Калибровка монохроматора производилась путем

записи основных фотоэлектронных линий $C1s$ -спектров, возбуждаемых излучением, которое отражалось от дифракционной решетки в первом и втором порядках дифракции.

В процессе измерений заметных эффектов зарядки образцов, облучаемых интенсивным пучком монохроматизированного СИ ультрамягкого рентгеновского диапазона, не наблюдалось. Все измерения фотоэлектронных спектров были выполнены в сверхвысоком вакууме при давлении в измерительной камере не хуже $2 \cdot 10^{-10}$ Торр. Образец располагался под углом $\sim 45^\circ$ к падающему пучку монохроматического излучения. Для всех образцов с целью контроля их химического состава записывались обзорные фотоэлектронные спектры при энергии возбуждения 1030 eV в диапазоне энергий связи 0–900 eV. Они показали наличие небольшого (менее 1%) количества кислорода в образцах, которое частично связано с наличием оксида на поверхности используемой индиевой подложки.

3. Результаты и обсуждение

Рентгеновские фотоэлектронные спектры для НОРГ, МWCNT и F-MWCNT были измерены с использованием для их возбуждения фотонов с энергиями в диапазоне 385–1130 eV. Поскольку все измерения были выполнены в одинаковых экспериментальных условиях, обсуждение полученных спектров для исходных и фторированных нанотрубок может быть проведено на основе их сравнения с достаточно хорошо известным из литературы спектром графита. На рис. 1 рентгеновские фотоэлектронные $C1s$ -спектры НОРГ и исходных МWCNT, измеренные при энергии возбуждающих фотонов 485 eV с полным энергетическим разрешением ~ 400 meV, приведены в диапазонах энергий связи (binding energy — BE) 282–291 eV (рис. 1, *a*) и 278–302 eV (рис. 1, *b*). Спектр НОРГ представляет собой одиночную $C1s$ -линию А, которая сопровождается со стороны больших BE сателлитной структурой — тремя достаточно узкими линиями и четвертой широкой полосой (последняя не показана на рис. 1), отстоящими от основного пика на 4.4, 6.7, 10.1 и ~ 27 eV соответственно. Линия А в $C1s$ -спектре НОРГ — это узкий пик при BE = 284.8 eV, имеющий асимметричную форму со стороны больших BE и ширину на половине высоты (full-width at half maximum — FWHM) 0.6 eV. Эту линию принято описывать с помощью функции Doniach-Sunjic [23], вклад в которую вносят лоренциан с FWHM Γ_L , обратно пропорциональной времени жизни дырки в $1s$ -оболочке атома углерода, и гауссиан с шириной Γ_G , характеризующей аппаратное и тепловое (фононное) уширение основной фотоэлектронной линии. Асимметрия фотоэлектронной линии количественно описывается коэффициентом асимметрии α . Отличие этого коэффициента от нуля связано с ненулевой плотностью электронных состояний на уровне Ферми и отражает таким образом

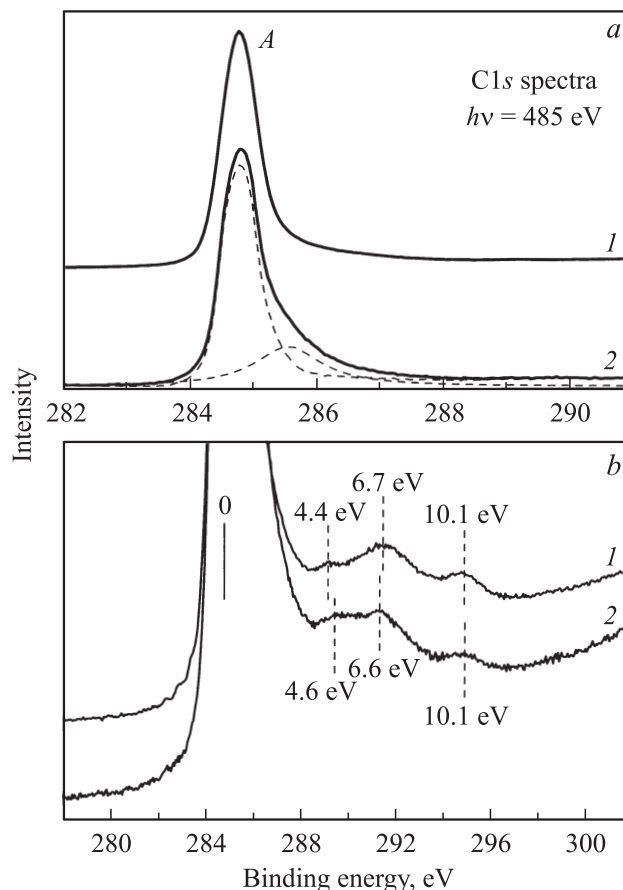


Рис. 1. $C1s$ -фотоэлектронные спектры кристалла НОРГ (1) и исходных МWCNT (2) вблизи $C1s$ -пика (*a*) и в широком интервале энергий связи (*b*). Тонкими штриховыми линиями показано разложение основной $C1s$ -линии в спектре МWCNT на компоненты.

квазиметаллический характер графита. Используя программу FitXPS [24] для аппроксимации фотоэлектронной $C1s$ -линии, измеренной в нашем эксперименте, мы получили, что $\Gamma_L = 200$ meV, $\Gamma_G = 400$ meV и $\alpha = 0.100$. Следует подчеркнуть, что собственные параметры E_B , Γ_L и α для $C1s$ -линии НОРГ, полученные в данном эксперименте, в целом неплохо согласуются с известными из литературы данными [25].

$C1s$ -фотоэлектронная линия исходных МWCNT, как и в случае НОРГ, располагается при энергии связи 284.8 eV, но имеет еще более асимметричную форму с высокоэнергетической стороны. В этом случае в отличие от НОРГ в $C1s$ -линии можно выделить две компоненты (штриховые линии на рис. 1, *a*). Основная линия соответствует графитовой фазе с sp^2 -гибридизацией валентных электронных состояний атома углерода, вторую же компоненту в некоторых работах без достаточного обоснования рассматривают как вклад от алмазной аллотропной модификации углерода с sp^3 -гибридизацией [10]. В нашем случае относительные интенсивности компонентов разложения, оцененные путем сравнения площа-

дей под пиками, составляют 100:7, что соответствует результатам разложения в других работах.

Основной пик в XPS $C1s$ -спектре MWCNT сопровождается четырьмя высокоэнергетическими сателлитами, энергетические положения которых относительно основного $C1s$ -пика — 4.6, 6.6, 10.1 и ~ 26.5 eV (последний не показан на рис. 1) — практически совпадают с их положениями в спектре монокристалла графита. Это позволяет предполагать, что сателлиты в спектрах трубок и НОРГ имеют одинаковое происхождение и связаны с дискретными потерями энергии выходящих $C1s$ -фотоэлектронов (shake up-процессы, межзонные переходы, возбуждение плазмонов) [18]. Далее, энергетическое расстояние от второго сателлита до основной $C1s$ -линии близко к энергии π -плазмона, наблюдаемого для CNT в процессах характеристических потерь энергии электронами [26], поэтому появление этого сателлита можно рассматривать как результат потери энергии $C1s$ -фотоэлектронами на возбуждение коллективного колебания валентных π -электронов.

Продолжая сравнение сателлитной структуры, необходимо отметить заметное уменьшение ее контрастности при переходе от спектра НОРГ к спектру MWCNT. Подчеркнем, что подобный эффект наблюдается при сравнении соответствующих спектров, измеренных для нанотрубок и графита при всех использованных энергиях возбуждающих квантов в диапазоне 385–1130 eV. Более того, первые три сателлита при сохранении своего энергетического положения в $C1s$ -фотоэлектронном спектре MWCNT наблюдаются достаточно отчетливо только в интервале энергий возбуждающих квантов 385–685 eV, при больших энергиях квантов первый сателлит „заплывает“ на фоне второго, который вместе с третьим сателлитом наблюдается без энергетического сдвига вплоть до энергий возбуждающих квантов 1130 eV. Последнее невозможно связать с ухудшением полного разрешения в результате уменьшения разрешения монохроматора от 405 к 860 meV при переходе от энергий фотонов 685 к 1130 eV, поскольку ничего подобного не наблюдается в соответствующих спектрах графита, полученных в тех же экспериментальных условиях. Поэтому представляется вполне логичным связывать наблюдаемое уменьшение контрастности сателлитной структуры в спектрах нанотрубок с увеличением ширины сателлитных линий и изменением их относительных интенсивностей, что в свою очередь обусловлено, по-видимому, небольшими различиями в электронной структуре плоского и свернутого в трубку графенового слоя [27].

Структура фотоэлектронного $C1s$ -спектра изменяется кардинальным образом при переходе от исходных нанотрубок к фторированным (рис. 2): у основной линии A появляется высокоэнергетическое плечо A_1 при энергии 285.7 eV, и при еще больших энергиях связи (~ 288.8 eV) формируется вторая линия B . С увеличением концентрации атомов фтора в F-MWCNT интенсивности новых деталей спектра возрастают при

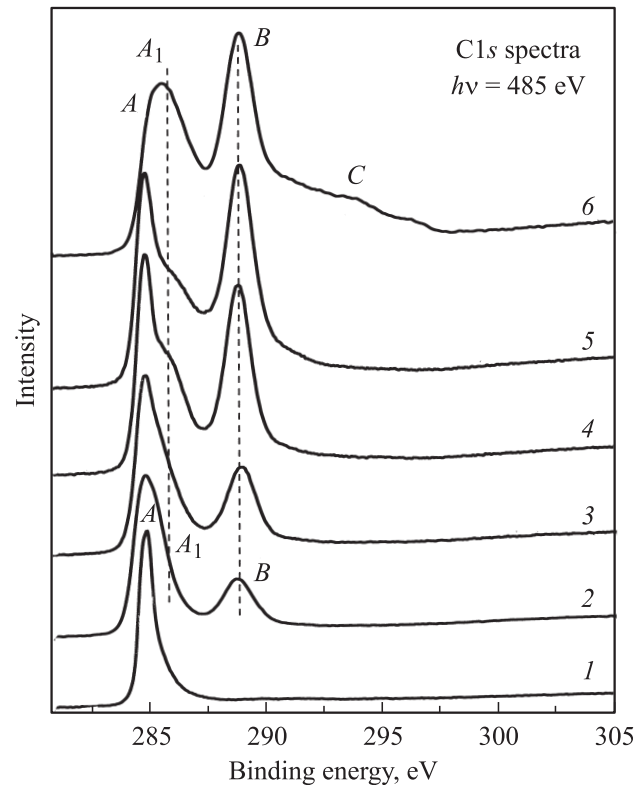


Рис. 2. Сравнение $C1s$ -фотоэлектронных спектров исходных (1) и фторированных MWCNT с содержанием фтора 10 (2), 15 (3), 25 (4), 39 (5), 55 wt.% (6). Все спектры получены при использовании возбуждающих квантов с энергией 485 eV.

сохранении их энергетического положения. При достижении концентрации фтора 39 wt.% интенсивность компоненты B сравнивается с интенсивностью основной $C1s$ -линии A . При максимальной же концентрации фтора (55 wt.%) измеренный спектр вообще сильно отличается от остальных спектров: полоса A практически исчезает на фоне мощной полосы, сформировавшейся из плеча A_1 , а полоса B становится наиболее интенсивной деталью спектра, у которой в свою очередь с высокоэнергетической стороны появляется достаточно интенсивный, протяженный и слабоструктурированный „хвост“ C .

Ограничимся пока рассмотрением спектров F-MWCNT с концентрацией фтора не более 39 wt.%. Появление новых деталей в структуре $C1s$ -спектров этих F-MWCNT по сравнению с MWCNT, очевидно, связано с фторированием нанотрубок и потому должно рассматриваться как следствие химического связывания между атомами углерода и фтора. Это взаимодействие приводит к образованию фторуглеродных соединений (фаз) и сопровождается передачей заряда с атомов углерода на атомы фтора в силу большей электроотрицательности последних. Зарядовое (химическое) состояние атомов углерода, определяющее их степень окисления в этих двух фторуглеродных фазах, различно

и может быть охарактеризовано химическими сдвигами из $C1s$ -фотоэлектронных линий (полосы A_1 и B) относительно энергетического положения этой линии в спектре исходной трубки (полоса A). Энергетические положения полос A_1 и B относительно пика A существенно различны — 0.9 и 4.0 eV соответственно. Такая значительная разница (> 3 eV) в энергиях связи $1s$ -электронов для двух фторуглеродных фаз указывает на существенные различия в характере взаимодействия атомов фтора и углерода в сравниваемых фторуглеродных соединениях, которые формируются в нанотрубках.

Первая фторуглеродная фаза, отражаемая в $C1s$ -фотоэлектронных спектрах пиком B с химическим сдвигом 4 eV, характеризуется наиболее сильным переносом электронной плотности с атомов углерода на атомы фтора и образуется, по всей видимости, за счет ковалентного присоединения атомов фтора к графеновому слою. Как показано далее, эта фаза в отличие от второй (приповерхностной) фазы, связанной с пиком A_1 , не исчезает при увеличении глубины зондирования; следовательно, ее логично рассматривать как ту единственную фторуглеродную фазу, которая наблюдалась нами в $C1s$ -спектрах поглощения фторированных нанотрубок при больших глубинах зондирования [17]. В этом случае атомы фтора не заменяют атомы углерода в графеновом слое и соответственно не разрушают его, а присоединяются к нему по нормали, используя для связи с атомом углерода его $2p_z$ -состояния и формируя таким образом для последнего вместо плоской (sp^2) координации пространственную (sp^3) с дополнительной $\sigma(F2p-C2s, 2p_z)$ -связью. Вывод о связи фотоэлектронного сигнала B с фторуглеродной фазой, которая наблюдалась ранее в спектрах поглощения [17], вполне согласуется с наблюдаемой близостью химических сдвигов в фотоэлектронном и абсорбционном $C1s$ -спектрах F-MWCNT: 4.0 и 4.45 eV соответственно (под химическим сдвигом в спектре поглощения понимается энергетическое расстояние между началом $C1s$ -поглощения в спектрах исходных и фторированных трубок).

Как уже отмечалось, химический сдвиг энергии связи $1s$ -электронов атомов углерода для второй фазы (0.9 eV) много меньше, нежели для первой (4.0 eV). Поэтому формирование второй фторуглеродной фазы по сравнению с первой сопровождается значительно меньшим по величине переносом электронной плотности с атомов углерода на атомы фтора и, следовательно, образованием более слабой химической связи. Понятно, что это различие химического состояния атомов углерода в сравниваемых фторуглеродных фазах должно проявляться в различии их пространственного строения, в частности в увеличении межатомного расстояния фторуглерод при переходе от первой фазы ко второй. К сожалению, из-за недостатка экспериментальной информации пока не представляется возможным установить конкретные структурные различия между сравниваемыми фторуглеродными фазами.

Здесь необходимо заметить, что если принять во внимание делокализованный характер π -связей в графене, то полосе A_1 , вообще говоря, можно дать другое объяснение, не требующее наличия второй фторуглеродной фазы. Достаточно очевидно, что сильное ковалентное связывание атомов фтора и углерода за счет формирования $\sigma(F2p-C2p_z)$ -связей будет приводить к изменению (уменьшению) электронной плотности не только на атомах углерода, непосредственно взаимодействующих с атомами фтора, но и на соседних атомах углерода. Такой электронный перенос будет приводить также к уменьшению энергий связи $1s$ -электронов атомов углерода, не связанных с атомами фтора, что обеспечит появление в $C1s$ -фотоэлектронных спектрах дополнительной полосы A_1 наряду с основными сигналами от исходных и фторированных нанотрубок — полосами A и B соответственно. На возможность такой идентификации полосы A_1 указывает, в частности, рассмотрение $C1s$ -фотоэлектронных спектров молекул фторбензолов $C_6H_{6-n}F_n$: в спектрах фторированных молекул $C1s$ -сигналы от связанных и не связанных с фтором атомов углерода наблюдаются с различными химическими сдвигами относительно $C1s$ -линии молекулы бензола [28,29]. При таком описании полосы A_1 очевидно, что ее относительная интенсивность в сравнении с интенсивностью основной полосы B , связанной с взаимодействующими с фтором атомами углерода, не должна заметно изменяться при варьировании глубины зондирования фторированного образца. Однако последующий анализ экспериментальных данных обнаруживает сильное уменьшение относительной интенсивности полосы A_1 при увеличении глубины зондирования, свидетельствуя таким образом в пользу формирования второй (приповерхностной) фторуглеродной фазы в F-MWCNT.

Как отмечалось выше, важнейшие отличия $C1s$ -фотоэлектронного спектра нанотрубок с максимальным содержанием фтора (55 wt.%) от спектров нанотрубок с меньшим содержанием фтора — это низкая интенсивность полосы A ($C1s$ -сигнала от исходных MWCNT) относительно интенсивности полос A_1 и B ($C1s$ -фотоэлектронных линий для двух фторуглеродных фаз) и высокоэнергетический протяженный и слабоструктурированный „хвост“ C . Первый экспериментальный факт с очевидностью свидетельствует о том, что при максимальной концентрации фтора в приповерхностной области трубок толщиной около 0.6 nm, которая зондируется при энергии квантов 485 eV, количество атомов углерода, не связанных с атомами фтора, значительно меньше числа атомов, связанных с фтором.

В свою очередь наличие высокоэнергетического „хвоста“ C у полосы B указывает на присутствие в максимально фторированном образце большого числа атомов углерода в более высоких степенях окисления, чем степени окисления атомов углерода в упомянутых выше фазах. Действительно, химические состояния атомов углерода характеризуются в этом случае еще большим переносом электронной плотности с атомов углерода на

атомы фтора, нежели в случае фторуглеродной фазы с ковалентным присоединением одного атома фтора к атому углерода в плоской sp^2 -графеновой сетке и формированием тетраэдрической sp^3 -координации для атомов углерода, поскольку химический сдвиг для $C1s$ -сигналов в области хвоста C значительно больше (6–11 eV), чем для полосы B (4 eV). Принципиальная возможность таких больших химических сдвигов для $1s$ -уровней атомов углерода в соединениях очевидна, в частности из рассмотрения спектров молекул фторметанов $CH_{4-n}F_n$ ($n = 0-4$), для которых энергия связи $C1s$ -электронов увеличивается на 11 eV по мере возрастания числа атомов фтора в молекуле [29]. Данное сопоставление спектров F-MWCNT и молекул фторметанов позволяет утверждать, что наличие атомов углерода в высоких степенях окисления в зондируемой области максимально фторированных трубок связано, по всей видимости, с образованием в этом случае при фторировании разнообразных фторуглеродных кластеров C_mF_n ($n > m$). Необходимо подчеркнуть, что эти кластеры в отличие от рассмотренных выше фторуглеродных структур вследствие различий в химическом состоянии атомов углерода не могут формировать единую структурно упорядоченную фазу и, следовательно, соответствуют некоторому квазиаморфному образованию. Другими словами, наблюдаемые особенности в фотоэлектронном $C1s$ -спектре трубок с наибольшим содержанием (55 wt.%) фтора указывают, по-видимому, на наличие заметной аморфизации внешних слоев нанотрубок.

Сравним теперь $C1s$ -фотоэлектронные спектры, полученные при 485 eV, со спектрами, зарегистрированными при энергии возбуждающих квантов 1030 eV (рис. 3). Эта энергия обеспечивает для нанотрубок глубину зондирования около 2 nm, что заметно превышает величину ~ 0.6 nm, достигаемую при энергии возбуждающих квантов 485 eV. Прежде всего отметим, что спектр образца с максимальным содержанием фтора (55 wt.%), как и в случае возбуждения с энергией квантов 485 eV, сильно отличается от спектров остальных образцов с меньшим содержанием фтора. Поэтому, ограничиваясь пока сравнением спектров менее фторированных образцов между собой и со спектрами, полученными при энергии возбуждающих квантов 485 eV, замечаем, что относительные интенсивности полос A и B мало изменяются при увеличении энергии возбуждающих квантов до 1030 eV, тогда как интенсивность полосы A_1 заметно ослабевает и соответствующее плечо становится малозаметным на фоне полосы A .

Эти экспериментальные наблюдения при увеличении энергии возбуждающих квантов от 485 до 1030 eV логично связывать с возрастанием глубины зондирования примерно от 0.6 nm (двух графеновых слоев) до 2 nm (пяти-шести слоев). Слабая зависимость относительных интенсивностей фотоэлектронных сигналов A и B означает, что соотношение между исходной и профторированной MWCNT-фазами, содержание которых характеризуется интенсивностью фотоэлектронных $C1s$ -полос A

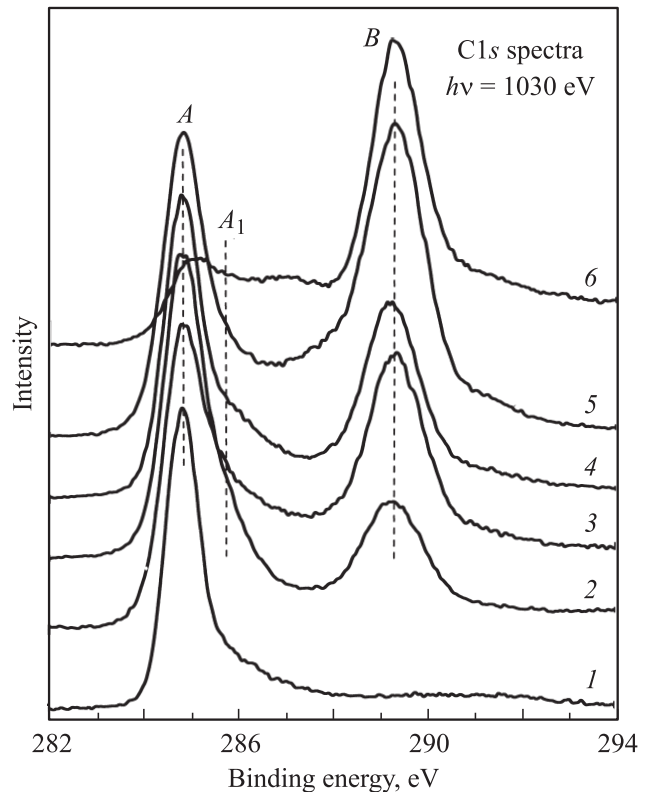


Рис. 3. $C1s$ -фотоэлектронные спектры атомов углерода в исходных (1) и фторированных MWCNT с содержанием фтора 10 (2), 15 (3), 25 (4), 39 (5), 55 wt.% (6). Энергия квантов, использованных для возбуждения спектров, равна 1030 eV.

и B , для образцов с содержанием фтора 10–39 wt.% мало изменяется с глубиной в пределах нескольких графеновых слоев. Данное утверждение вполне согласуется с выводом об однородности и единообразии процесса фторирования рассматриваемых MWCNT в пределах глубины зондирования ~ 15 nm, который был сделан нами ранее на основе анализа экспериментальных данных по рентгеновскому поглощению [17].

С другой стороны, существенное уменьшение интенсивности полосы A_1 при увеличении глубины зондирования с 0.6 до 2 nm однозначно свидетельствует о том, что характеризуемая этим сигналом вторая фторуглеродная фаза является приповерхностной и связана с фторированием лишь нескольких внешних графеновых слоев. Этот вывод согласуется и с особой формой фотоэлектронного $C1s$ -спектра для образца с максимальным содержанием фтора (55 wt.%). Из рис. 3 хорошо видно, что значительное увеличение в этом спектре сигнала объемной фторуглеродной фазы (полоса B) относительно сигнала исходных MWCNT (полоса A) не сопровождается увеличением интенсивности полосы A_1 , подобным наблюдаемому при энергии возбуждающих квантов 485 eV.

Сравнивая спектры при двух энергиях возбуждающих квантов, также отметим, что при обсуждаемом уве-

личении глубины зондирования в спектре F-MWCNT с 55 wt.% фтора также происходит ослабление интенсивности высокоэнергетического „хвоста“ *C*. Это наблюдение с очевидностью указывает на то, что отмеченная выше квазиаморфизация нанотрубок, характеризуемая высокими степенями окисления атомов углерода, также происходит только в приповерхностном слое максимально профторированных нанотрубок.

И наконец, необходимо обратить внимание на то, что взаимное энергетическое расстояние между полосами *A* и *B* увеличивается примерно на 0.5 eV при переходе от энергии возбуждающих квантов 485 eV к энергии 1030 eV. Другими словами, это означает увеличение химического сдвига *C*1s-уровня с 4.0 до 4.5 eV для объемной фторуглеродной фазы при увеличении глубины зондирования. Заметим, что нам представляются маловероятными экспериментальные ошибки, поскольку ничего подобного не наблюдалось при регистрации реперных $Au4f_{7/2,5/2}$ -линий с использованием подобных энергий возбуждающих квантов. Как показано далее, такое увеличение химического сдвига наблюдается только при энергиях квантов, больших 700 eV. Вполне возможно, что оно отражает небольшое изменение химического состояния углеродных атомов фторуглеродной фазы по мере увеличения глубины их залегания. Следует подчеркнуть, что величина химического сдвига в 4.5 eV для *C*1s-уровня в этом случае практически совпадает с величиной сдвига 4.45 eV в *C*1s-спектрах поглощения [17] и в пределах экспериментальной точности равна сдвигу 4.7–4.8 eV, который был зарегистрирован ранее для подобных образцов при измерении их фотоэлектронных спектров с рентгеновским AlK_{α} -излучением ($h\nu = 1486.6$ eV) [20]. Однако окончательную причину такого изменения химического сдвига еще предстоит выяснить.

Сильное ослабление плеча A_1 , обнаруженное при переходе от энергии возбуждающих квантов 485 eV к энергии 1030 eV, дополнительно подтверждается спектрами, полученными при использовании для их возбуждения квантов с различной энергией в диапазоне 385–1130 eV и соответственно при последовательном увеличении глубины зондирования от 0.5 до 2 nm. Поведение этой структурной детали подобно в спектрах всех исследованных F-MWCNT и иллюстрируется на примере спектров MWCNT + 39 wt.% F, представленных на рис. 4. Хорошо видно, что интенсивность полосы A_1 постепенно уменьшается по мере увеличения глубины зондирования: полоса A_1 , представляющая собой отчетливое и интенсивное плечо полосы *A* при энергиях возбуждающих квантов 385, 485 и 630 eV, превращается в слабоинтенсивный „хвост“ полосы *A* при энергии 785 eV, который становится еще менее интенсивным при 1130 eV. Заметим, что наблюдаемое поведение полосы A_1 не может быть обусловлено „замазыванием“ этой структурной детали вследствие ухудшения полного энергетического разрешения в спектрах при увеличении энергии возбуждающих квантов: из спектров хорошо видно, что

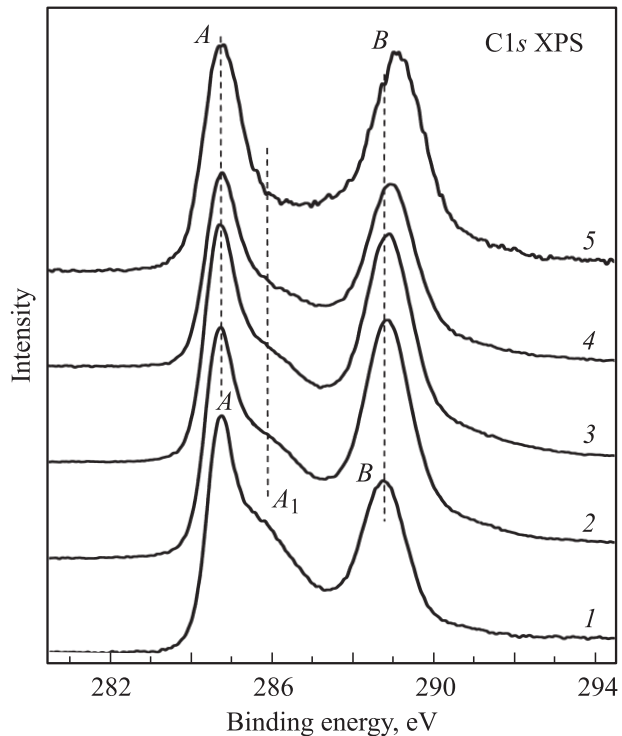


Рис. 4. *C*1s-фотоэлектронные спектры MWCNT + 39 wt.% F, полученные при энергиях возбуждающих квантов 385 (1), 485 (2), 630 (3), 785 (4) и 1130 eV (5).

небольшое уширение основных полос *A* и *B*, связанное с ухудшением разрешения, недостаточно для ее „замазывания“. Таким образом, монотонное ослабление полосы A_1 при увеличении глубины зондирования F-MWCNT логично связывать с формированием фторуглеродной фазы, характеризуемой полосой A_1 в *C*1s-фотоэлектронном спектре, в самом приповерхностном слое трубок. Толщина этого слоя невелика и составляет, по всей видимости, один-два графеновых монослоя, поскольку именно с такой глубины (0.5–0.8 nm) могут выходить без потерь *C*1s-фотоэлектроны с кинетическими энергиями 100–345 eV, которые образуются при поглощении квантов с энергиями 385–630 eV [18,30,31].

Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что в приповерхностном слое MWCNT наряду с основной фторуглеродной фазой, образующейся в результате сильного ковалентного присоединения атомов фтора к атомам углерода на боковой поверхности трубок, присутствуют фторуглеродные образования с заметно более слабым химическим связыванием между атомами фтора и углерода. Поскольку в данный момент не представляется возможным конкретизировать различия в атомном и электронном строении для обсуждаемых фторуглеродных фаз, ограничимся следующим предположением. Вполне возможно, что в приповерхностном слое, непосредственно контактирующим с молекулярным фтором, имеются области с не полностью завершенным фторированием, в которых

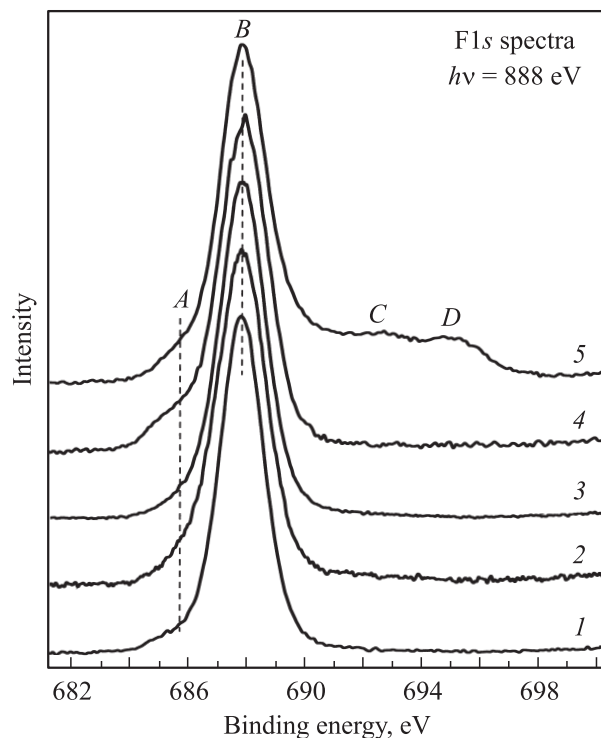


Рис. 5. F1s-фотоэлектронные спектры фторированных MWCNT с содержанием фтора 10 (1), 15 (2), 25 (3), 39 (4), 55 wt.% (5), полученные при энергии возбуждения 888 eV.

атомы углерода и фтора формируют некоторые метастабильные группы со слабой химической связью и большими межатомными (фтор–углерод) расстояниями. Тогда атомы углерода в этих группах будут обеспечивать появление плеча A_1 в C1s-фотоэлектронных спектрах фторированных нанотрубок.

В рамках данного исследования для F-MWCNT с различным содержанием фтора мы получили также фотоэлектронные F1s-спектры, используя для их возбуждения кванты с энергиями в диапазоне 788–1088 eV. К сожалению, при таких энергиях возбуждающих квантов глубина зондирования нанотрубок варьировалась только в небольших пределах: ~ 0.5 – 1.0 nm, которые определяются кинетической энергией генерируемых F1s-фотоэлектронов (~ 100 – 400 eV) [18,30]. На рис. 5 представлены фотоэлектронные спектры, измеренные с использованием квантов с энергией 888 eV. Они состоят из основного пика B при энергии 687.9 eV и плеча A, расположенного на расстоянии ~ 2 eV от основного пика со стороны меньших энергий связи. Кроме того, в спектрах присутствует также высокоэнергетический сателлит в форме широкой полосы, отстоящей от основного пика на ~ 32 eV (не показан на рисунке). Как хорошо видно из рисунка, F1s-фотоэлектронные спектры исследуемых F-MWCNT сохраняют энергетические положения деталей структуры и в отличие от спектров атомов углерода не обнаруживают заметных изменений в своей форме при увеличении концентрации фтора

вплоть до 39 wt.%. Подчеркнем, что эти закономерности характерны для спектров фторированных нанотрубок, зарегистрированных и при других энергиях квантов в диапазоне 788–1088 eV, и отмечались ранее при использовании более высокоэнергетических квантов рентгеновского AlK_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ eV) [20]. Интересно, что подобное отсутствие заметной зависимости от содержания фтора в нанотрубках наблюдалось ранее и для ближней тонкой структуры 1s-спектров поглощения атомов фтора в F-MWCNT [17].

Слабую чувствительность структуры F1s-фотоэлектронных спектров к концентрации фтора в нанотрубках можно понять исходя из следующих соображений. Прежде всего необходимо учесть, что 1s-фотоэлектронные спектры атомов фтора менее информативны по сравнению со спектрами углерода. Эффективный заряд на атоме фтора в F-MWCNT, как и в большинстве других соединений, отрицательный и при изменении химического состояния атома изменяется в небольших пределах между 0 и -1 . Небольшое изменение плотности валентных электронов на атоме фтора вследствие его участия в химическом связывании с атомами углерода сопровождается слабым изменением экранировки остовных F1s-электронов валентными, что в свою очередь проявляется в небольших величинах химических сдвигов энергий связи 1s-электронов атомов фтора. Так, например, в случае молекул фторбензолов $C_6H_6-nF_n$ ($n = 1$ – 6) энергия связи F1s-электронов возрастает на 0.2 – 0.3 eV при последовательном добавлении по одному атому фтора к углеродному гексагону [29]. В свою очередь при присоединении к молекуле бензола C_6H_6 одного атома фтора (C_6H_5F) энергия 1s-электронов атомов углерода, непосредственно связанных с атомом фтора, возрастает на 2.2 eV [29]. Малая величина химического сдвига для F1s-фотоэлектронных линий и их большая ширина (FWHM ~ 2.3 eV) по сравнению с шириной C1s-линий (порядка 1.3 eV) существенно ограничивают аналитические возможности F1s-фотоэлектронных спектров при характеристике химического состояния атомов фтора фторуглеродных образований в F-MWCNT.

Принимая во внимание эти соображения, дадим возможную интерпретацию структуры полученных F1s-фотоэлектронных спектров. Поскольку при энергии квантов 888 eV глубина зондирования не превышает 0.6 nm, с учетом результатов анализа C1s-фотоэлектронных спектров ясно, что в спектре фтора наряду с основным пиком B от 1s-электронов атомов фтора, ковалентно связанных с атомами углерода, должна наблюдаться дополнительная, менее интенсивная структура, подобная плечу A_1 в спектрах углерода (рис. 2) и отражающая наличие в приповерхностном слое F-MWCNT более слабо связанного фторуглеродного соединения. Поскольку в случае этого соединения электронный перенос между атомами углерода и фтора существенно меньше, чем в ковалентном соединении, величина отрицательного заряда на атомах фтора в приповерхностном соединении

будет меньше и, следовательно, структура A_1 должна располагаться при большей энергии связи, нежели основная линия B . Однако в измеренных $F1s$ -спектрах для F-MWCNT с содержанием фтора менее 55 wt.% (рис. 5) явные указания на наличие подобной детали отсутствуют.

Энергетический сдвиг между $C1s$ -фотоэлектронными сигналами объемной и приповерхностной фторуглеродных фаз в F-MWCNT составляет около 3 eV (энергетическое расстояние между полосами B и A_1 на рис. 2). Учитывая приведенные выше величины сдвигов для молекул фторбензолов, естественно считать, что разница между $1s$ -энергиями связи для атомов фтора в объемной и приповерхностной фторуглеродных фазах не превышает 1 eV; вследствие этого фотоэлектронные сигналы от этих фаз наблюдаются в $F1s$ -спектрах в виде одной широкой линии B .

Необходимо заметить, что при идентификации сигналов объемной и приповерхностной фторуглеродных фаз в F-MWCNT невозможно использование плеча A . Его низкоэнергетическое расположение относительно B позволяет связывать полосы A и B только с сигналами от объемной и приповерхностной фаз соответственно. При таком рассмотрении число атомов фтора, слабо связанных с атомами углерода, оказывается в зондируемой области значительно больше числа сильно связанных атомов фтора, поскольку интенсивность полосы B существенно превышает интенсивность плеча A . Однако данный вывод полностью противоречит однозначным результатам проведенного выше анализа $C1s$ -фотоэлектронных спектров F-MWCNT, согласно которым это соотношение противоположно.

Расположение плеча A с низкоэнергетической стороны от основной линии B однозначно указывает на то, что величина отрицательного заряда на атомах фтора, определяющих это плечо, заметно больше величины заряда на атомах фтора, ковалентно связанных с атомами углерода в F-MWCNT. Вместе с тем в соответствующих $C1s$ -спектрах (рис. 2) с высокоэнергетической стороны B отсутствует какая-либо структура, которую можно было бы приписать атомам углерода, передающим атомам фтора большой электронный заряд, нежели в случае ковалентного связывания между атомами фтора и углерода. Таким образом, плечо A отражает, по всей видимости, наличие в исследованных F-MWCNT небольшого количества фторида металлической примеси с сильно ионной связью.

Рассмотрим теперь $F1s$ -фотоэлектронный спектр нанотрубок с максимальным (55 wt.%) содержанием фтора. Из рис. 5 хорошо видно, что спектр этого образца отличается от спектров менее фторированных трубок наличием протяженного слабоструктурированного плеча $C-D$, расположенного с высокоэнергетической стороны от основного пика B . Большой положительный сдвиг (на 3–7 eV) энергии связи $F1s$ -электронов в этом случае указывает на существенное уменьшение величины отрицательного заряда на атоме фтора по сравнению

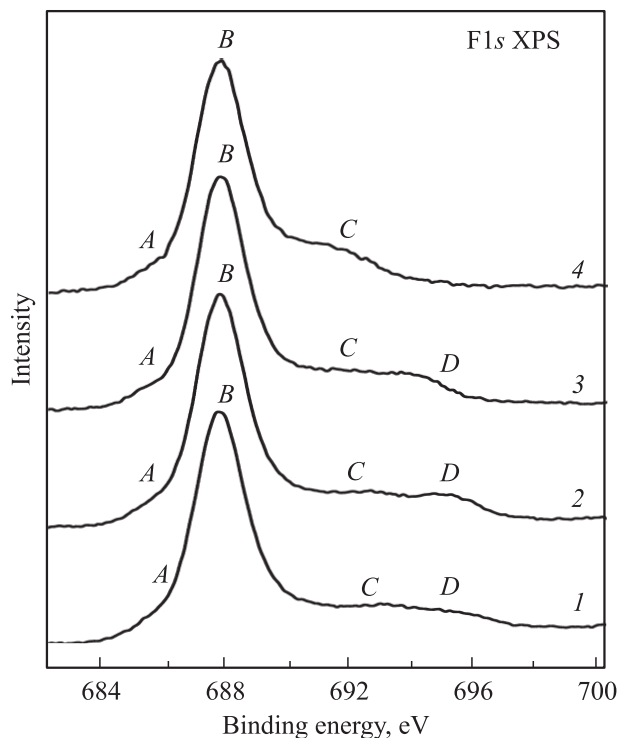


Рис. 6. Сравнение $F1s$ -фотоэлектронных спектров MWCNT + 55 wt.% F, полученных при использовании возбуждающих квантов с энергиями 788 (1), 888 (2), 988 (3) и 1088 eV (4).

с зарядом в случае его ковалентного присоединения к атомам углерода. Вполне возможно также, что заряд на атоме фтора изменяет свой знак на положительный. Экспериментально наблюдаемый большой сдвиг прежде всего позволяет предполагать, что высокоэнергетическая структура $C-D$ в рассматриваемом спектре обусловлена $F1s$ -фотоэлектронами молекулы фтора и ее осколков, физически адсорбированных нанотрубками в процессе их фторирования молекулярным фтором. Кроме того, можно ожидать также, что определенный вклад в эту структуру будут вносить $1s$ -фотоэлектроны атомов фтора в разнообразных фторуглеродных кластерах C_mF_n ($n > m$), которые, как было установлено выше при анализе $C1s$ -спектров, могут образовываться в приповерхностной области максимально фторированных нанотрубок.

$F1s$ -фотоэлектронные спектры для F-MWCNT с наибольшим (55 wt.%) содержанием фтора были дополнительно измерены с использованием квантов с энергиями в диапазоне 788–1088 eV. Сравнение полученных спектров на рис. 6 дает прямое подтверждение того, что высокоэнергетическое плечо $C-D$ связано с $1s$ -фотоэлектронами атомов фтора, которые дополнительно имеются в приповерхностной области трубок наряду с атомами фтора двух фторуглеродных фаз — объемной фазы с сильным ковалентным связыванием и чисто приповерхностной фазой, характеризуемой небольшим

электронным переносом между атомами углерода и фтора. Хорошо видно, что при увеличении энергии квантов и соответственно глубины зондирования трубок от ~ 0.5 до ~ 1.0 nm происходит постепенное исчезновение части высокоэнергетического плеча $C-D$. Этот результат прекрасно согласуется с экспериментальным фактом полного отсутствия подобной структуры в $F1s$ -фотоэлектронном спектре, зарегистрированном для F-MWCNT с 55 wt.% содержанием фтора при использовании более высокоэнергетических квантов рентгеновского AlK_{α} -излучения ($h\nu = 1486.6$ eV) [20] и, следовательно, еще большей глубиной зондирования трубок.

4. Заключение

С целью получения информации об электронном строении и особенностях химического связывания между атомами углерода и фтора в приповерхностной области F-MWCNT для образцов с различным содержанием фтора от 10 до 55 wt.%, приготовленных фторированием исходных трубок молекулярным фтором при температуре $420^{\circ}C$, были измерены рентгеновские $1s$ -фотоэлектронные спектры атомов углерода и фтора с использованием для их возбуждения квантов с различными энергиями. Варьирование энергии возбуждающих квантов и соответственно кинетической энергии генерируемых фотоэлектронов обеспечивало изменение глубины зондирования приповерхностной области F-MWCNT в пределах от ~ 0.5 до ~ 2.0 nm в случае $C1s$ -спектров и до ~ 1.0 nm в случае $F1s$ -спектров. Полученные спектры и их изменения в зависимости от концентрации фтора в F-MWCNT и глубины зондирования были детально проанализированы на основе сравнения спектров между собой и с соответствующими спектрами реперных соединений: HOPG, исходных MWCNT, молекул фторбензолов и фторметанов.

В результате было установлено, что в F-MWCNT с концентрациями фтора 10–39 wt.% в приповерхностной области формируется две фторуглеродные фазы, химическое связывание в которых характеризуется различной величиной электронного переноса с атомов углерода на атомы фтора. Преобладающая первая фаза с большим электронным переносом, содержание которой в нанотрубках не изменяется с увеличением глубины зондирования, рассматривается как объемная. На основании результатов предыдущего рентгеноабсорбционного исследования этих наноструктур она идентифицируется как фторуглеродная фаза, формирование которой происходит в результате 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). Вторая фаза с небольшим электронным переносом является приповерхностной фазой, поскольку она в основ-

ном локализована в пределах одного-двух графеновых монослоев и ее вклад сильно ослабевает при последующем увеличении глубины зондирования F-MWCNT. Эти выводы, сделанные на основе анализа $C1s$ -спектров, в основном не противоречат результатам рассмотрения менее информативных $F1s$ -спектров. В случае нанотрубок с максимально возможной степенью фторирования (55 wt.% фтора) в приповерхностном слое F-MWCNT, по-видимому, дополнительно образуются разнообразные фторуглеродные кластеры C_mF_n ($n > m$) и адсорбируются молекулы фтора и их производные.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. Варыхалову (БЭССИ) за предоставление кристалла HOPG, Н.В. Поляковой (НИИ электроугольных изделий) за содействие в подготовке образцов и Л. Маховой (Университет г. Лейпцига) за помощь при проведении экспериментов. Один из авторов (Н.А.В.) благодарен программе Леонарда Эйлера (Германия) за предоставленную возможность участия в измерениях.

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] Young-Seak Lee. J. Fluorine Chem. **128**, 392 (2007).
- [7] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin. Carbon **35**, 723 (1997).
- [8] 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).
- [9] T. Hayashi, M. Terrones, C. Scheu, Y.A. Kim, M. Rühle, T. Nakajima, M. Endo. Nano Lett. **2**, 491 (2002).
- [10] Y.S. Lee, T.H. Cho, B.K. Lee, J.S. Rho, K.H. An, Y.H. Lee. J. Fluorine Chem. **120**, 99 (2003).
- [11] K.H. An, J.G. Heo, K.G. Jeon, D.J. Bae, C. Jo, C.W. Yang, C.-Y. Park, Y.H. Lee. Appl. Phys. Lett. **80**, 4235 (2002).
- [12] K.N. Kudin, H.F. Bettinger, G.E. Scuseria. Phys. Rev. B **63**, 045413 (2001).
- [13] K.A. Park, Y.S. Choi, Y.H. Lee. Phys. Rev. B **68**, 045429 (2003).
- [14] N.G. Lebedev, I.V. Zaporotskova, L.A. Chernozatonskii. Microelectron. Eng. **69**, 511 (2003).
- [15] G.V. Lier, Ch.P. Ewels, F. Zuliani, A. De Vita, J.-Ch. Charlier. J. Phys. Chem. **109**, 6153 (2005).
- [16] Ch.P. Ewels, G.V. Lier, J.-Ch. Charlier, M.I. Heggie, P.R. Briddon. Phys. Rev. Lett. **96**, 216103 (2006).
- [17] М.М. Бржезинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Н.В. Полякова, А.С. Виноградов. ФТТ **50**, 565 (2008).
- [18] S. Huefner. Photoelectron spectroscopy. Springer, Berlin (1996).

- [19] A.V. Okotrub, N.F. Yudanov, A.L. Chuvilin, I.P. Asanov, Yu.V. Shubin, L.G. Bulusheva, A.V. Gusel'nikov, I.S. Fyodorov. *Chem. Phys. Lett.* **322**, 231 (2000).
- [20] Y.M. Shulga, T.-C. Tien, C.-C. Huang, S.-C. Lo, V.E. Muradyan, N.V. Polyakova, Y.-C. Ling, R.O. Loufty, A.P. Moravsky. *J. Elect. Spectr. Rel. Phen.* **160**, 22 (2007).
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] S. Doniach, M. Sunjic. *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
- [24] D.L. Adams. *FitXPS* (Version 2.12); <http://www.sljus.lu.se/download.html>.
- [25] F. Sette, G.K. Wertheim, Y. Ma, G. Meigs, S. Modesti, C.T. Chen. *Phys. Rev. B* **41**, 9766 (1990).
- [26] М.М. Brzhezinskaya, Е.М. Baitinger. In: *Trends in carbon nanotube research*. Nova Science Publ., Inc., N.Y. (2005). P. 235.
- [27] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Topics in applied physics*. Springer-Verlag, Berlin (2001). V. 80. 447 p.
- [28] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. *J. Phys. Chem.* **91**, 531 (1987).
- [29] A.A. Bakke, H.-W. Chen, W.L. Jolly. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **20**, 333 (1980).
- [30] J.G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1 (1997).
- [31] C. Martin, E.T. Arakawa, T.A. Callcott, J.C. Ashley. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **35**, 307 (1985).