

Влияние отжига на оптические спектры поглощения одностенных углеродных нанотрубок

© П.Н. Гевко, А.В. Окотруб, Л.Г. Булушева, И.В. Юшина, U. Dettlaff-Weglikowska*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Max-Planck-Institute für Festkörperforschung,
D-70569 Stuttgart, Germany

E-mail: paul@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 21 июля 2005 г.)

Методами оптической абсорбционной спектроскопии и термогравиметрии исследована термическая стабильность исходного и очищенного образцов одностенных углеродных нанотрубок, полученных с помощью газофазного разложения СО по частицам Fe при высоком давлении (HiPCO-методом). Анализ оптических спектров поглощения показал, что термическое окисление исходного материала протекает относительно быстро и однородно вследствие каталитического эффекта, вызванного присутствием частиц Fe. Разрушение нанотрубок, содержащихся в исходном и очищенном образцах, начинается при ~ 250 и $\sim 300^\circ\text{C}$ соответственно. Показано, что окисление металлических одностенных нанотрубок происходит быстрее, чем в случае полупроводниковых нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-03-32286).

PACS: 73.22.-f, 61.46.Fg, 78.67.Ch

1. Введение

Углеродные нанотрубки привлекают большое внимание как совершенно новый класс материалов, которые могут стать важным компонентом будущих наноразмерных устройств. Интересной особенностью одностенных углеродных нанотрубок является зависимость их физико-химических свойств от атомной структуры: диаметра и хиральности [1,2]. Устройство трубок в свою очередь определяется условиями синтеза и последующей обработки материала. Основными методами получения макроскопических количеств одностенных углеродных нанотрубок являются электродуговое испарение графита [3], лазерная абляция графитовой мишени [4] и термолиз углеродсодержащих соединений в присутствии катализатора [5]. Газофазное разложение СО на частицах Fe при высоком давлении (HiPCO-метод) [6] представляется одним из самых перспективных в настоящее время методов синтеза нанотрубок с высоким выходом. Образцы, получаемые разными методами синтеза, обычно содержат связки одностенных нанотрубок, частицы катализатора и аморфный углерод. Для удаления побочных продуктов используется процедура отжига образцов с последующей обработкой в концентрированных кислотах [7,8]. Однако результатом очистки материала может являться образование вакансионных [9] и топологических дефектов [10] в стенках трубок.

Существующие методы синтеза не позволяют получить материал, состоящий только из нанотрубок одного типа. Как правило, материал содержит набор структур различного диаметра и хиральности. Для идентификации нанотрубок, содержащихся в образце, используют ска-

нирующую туннельную микроскопию и сканирующую туннельную спектроскопию (СТС) [11,12], а также методы оптической спектроскопии [13–15]. Из-за ограничений, накладываемых на волновую функцию в радиальном направлении, плотность состояний углеродной трубки вблизи уровня Ферми представляется в виде набора пиков — так называемых особенностей Ван Хофа, проявляющихся в СТС [16]. Электронные переходы между зеркальными относительно уровня Ферми особенностями приводят к появлению максимумов в оптических спектрах одностенных нанотрубок [17,18]. Зависимость энергетического положения особенностей Ван Хофа от диаметра и хиральности трубки позволяет проводить интерпретацию спектров по результатам квантово-химических расчетов трубок.

Термическое окисление материала, содержащего нанотрубки, применяется при очистке образцов от частиц аморфного углерода. Считается, что по сравнению с кислотной обработкой отжиг на воздухе является более контролируемым и дискретным процессом [19]. Анализ оптических спектров одностенных углеродных нанотрубок показал, что при отжиге в первую очередь „сгорают“ более тонкие трубки [20], что может являться способом сужения распределения трубок по диаметру в образце [7]. Данная задача представляется наиболее актуальной для HiPCO-нанотрубок, характеризующихся широким распределением по диаметру (0.8–1.4 nm) [21].

Целью настоящей работы является применение оптической абсорбционной спектроскопии для исследования влияния отжига HiPCO-нанотрубок при различных температурах на их структуру. Измерения проводились на исходном и очищенном образцах для выявления влияния примесей на процесс термического окисления

одностенных углеродных нанотрубок. Для интерпретации изменений в спектрах поглощения используются результаты расчета углеродных трубок методом сильной связи.

2. Экспериментальная часть

Одностенные углеродные нанотрубки были получены диспропорционированием СО на частицах железа при высоком давлении (HiPCO-метод) в Carbon Nanotechnologies Inc. (Houston, USA). Очистка исходного HiPCO-материала от частиц металлического катализатора и аморфного углерода осуществлялась с использованием многостадийной процедуры, включающей окисление на воздухе при определенной температуре и обработку соляной кислотой [8]. На первом этапе образец (0.5 g) помещался в концентрированную кислоту и обрабатывался ультразвуком в течение 15 min. После фильтрации и промывки дистиллированной водой порошок прокаливался 18 h при температуре 225°C. Частицы металла удалялись с помощью HCl. Прогрев образца повторялся в течение 1.5 h при температуре 325°C и в течение 1 h при 350°C. После каждой процедуры окисления на воздухе, позволяющей сжигать аморфный углерод, образец обрабатывался кислотой.

Образцы для измерения оптических спектров поглощения подготавливались следующим образом: порошок, содержащий одностенные углеродные нанотрубки, смешивался с этанолом и подвергался обработке ультразвуком в течение 60 min. Подготовленная таким образом смесь распылялась в газовой струе и наносилась на сапфировую подложку, подогреваемую до температуры 40°C. Толщина и однородность получаемой плен-

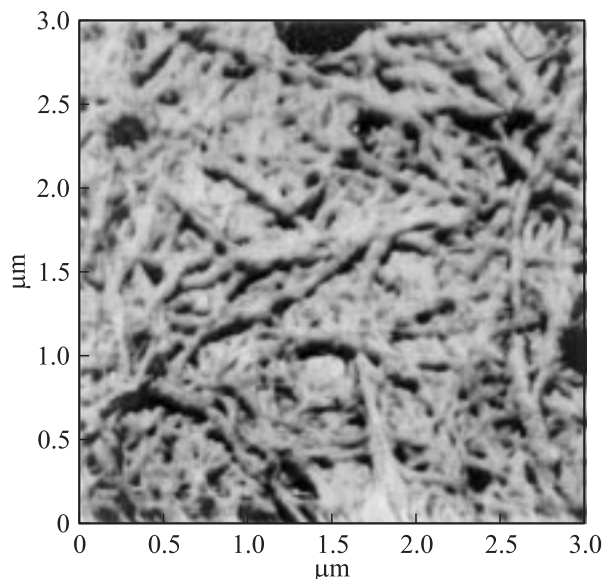


Рис. 1. Изображение фрагмента ($3 \times 3 \mu\text{m}$) поверхности очищенного образца одностенных углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующего зондового микроскопа.

ки контролировались визуально. Отжиг пленок осуществлялся на воздухе при температурах 100, 200, 250, 300, 400 и 500°C в течение 30 min. Оптические спектры поглощения измерялись в диапазоне 190–3200 nm на спектрофотометре Shimadzu UV 3101 PC. С целью снижения влияния на достоверность получаемых результатов случайных погрешностей эксперимента для каждого образца проводилось десять измерений, данные которых усреднялись. Из полученных спектров вычитались вклады поглощения подложки и фона, затем спектры были нормированы при энергии 4 eV, т.е. в области, где отсутствуют пики поглощения нанотрубок.

Морфология поверхности очищенного образца исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме. Для подготовки образцов к измерению применялась описанная выше методика, в качестве подложки использовалась слюда. На рис. 1 приведено изображение фрагмента поверхности очищенного образца. Трубочатые структуры, хорошо различимые на изображении, имеют средний диаметр ~ 83 nm. Средний диаметр HiPCO-нанотрубок составляет ~ 1.1 nm [21], поэтому наблюдаемые объекты являются связками углеродных нанотрубок.

3. Расчет электронной структуры нанотрубок

Квантово-химические расчеты углеродных нанотрубок проводились эмпирическим методом сильной связи [22]. Были рассчитаны углеродные трубки, имеющие диаметр от 7 до 16 nm и принадлежащие к $(n, 0)$ и (n, n) номенклатурным сериям, где n — целое число. Данные трубки формируются в результате сворачивания графитовой полоски вдоль ее зигзагообразной и креслообразной границы соответственно [1]. Расстояния между атомами углерода принимались равными 1.42 Å. Поскольку $\sigma^*-\pi^*$ -гибридизация оказывает значительное влияние на плотность электронных состояний трубок малого диаметра [23], оба типа электронов учитывались при расчете. Чтобы учесть изменения в электронной структуре углеродных нанотрубок, сопровождающие процессы межзонных оптических переходов, был проведен подбор параметра $V_{pp\pi}$, описывающего взаимодействия π -электронов. Наилучшее воспроизведение результатов СТС-спектров трубок $(9,0)$, $(12,0)$, $(15,0)$ [24] было достигнуто при $V_{pp\pi} = -2.4$ eV. Значения остальных параметров ($E_s = -3.65$ eV, $E_p = 3.65$ eV, $V_{ss\sigma} = -3.63$ eV, $V_{s\rho\sigma} = 4.2$ eV, $V_{pp\sigma} = 5.38$ eV) были взяты из [25]. Расчет электронной структуры трубок выполнялся по 500 k -точкам в одномерной зоне Бриллюэна. Плотность электронных состояний нанотрубки строилась гистограммным методом; энергетические расстояния рассчитывались между пиками в плотности состояний, расположенными симметрично относительно уровня Ферми.

4. Результаты и обсуждение

Чтобы проследить изменение интенсивностей отдельных особенностей оптического спектра при отжиге, было выполнено разложение полос спектра на составляющие. На первом этапе разложения каждая полоса поглощения была разделена на несколько составляющих, имеющих форму гауссиана с шириной $w = 0.06$. Отправной точкой для выбора энергетических позиций пиков являлась работа [26], авторами которой был получен оптический спектр поглощения мицеллы NiPCO-нанотрубок. На втором этапе производилось варьирование интенсивности гауссианов так, чтобы суммарная кривая максимально совпадала с экспериментальным спектром. Результаты разложения оптического спектра поглощения неочищенного материала представлены на рис. 2. Для удобства дальнейшего описания спектральные особенности пронумерованы. Разложение было выполнено для спектров образцов, отожженных при температурах 200, 300 и 400 °C.

Оптические спектры поглощения исходного материала и образцов, отожженных при температурах 100, 200, 250, 300 и 400 °C, сравниваются на рис. 3, *a*. Спектр исходного образца практически совпадает со спектрами NiPCO-нанотрубок, приведенными в [8,19]. Энергия выделенных составляющих экспериментального спектра была сопоставлена с энергетическими расстояниями между максимумами в плотности состояний углеродных трубок, полученной в результате квантово-химического расчета. Особенности оптического спектра, расположенные в энергетических диапазонах 0.6–1.3 и 1.3–2.0 eV, относятся соответственно к разрешенным переходам между первыми S_{11} и вторыми S_{22} парами сингулярностей Ван Хова в полупроводниковых нанотрубках. Кроме того, в области 1.3–2.0 eV наблюдаются первые M_{11} -переходы в некоторых металлических нанотрубках, таких как (11,11), (10,10), (15,0), (18,0). Пики поглощения в области 2.0–3.0 eV преимущественно

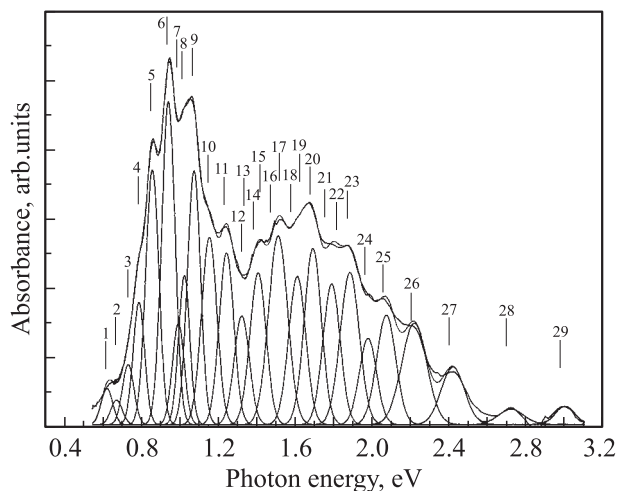


Рис. 2. Разложение оптического спектра поглощения неочищенного NiPCO-материала на линии гауссовой формы.

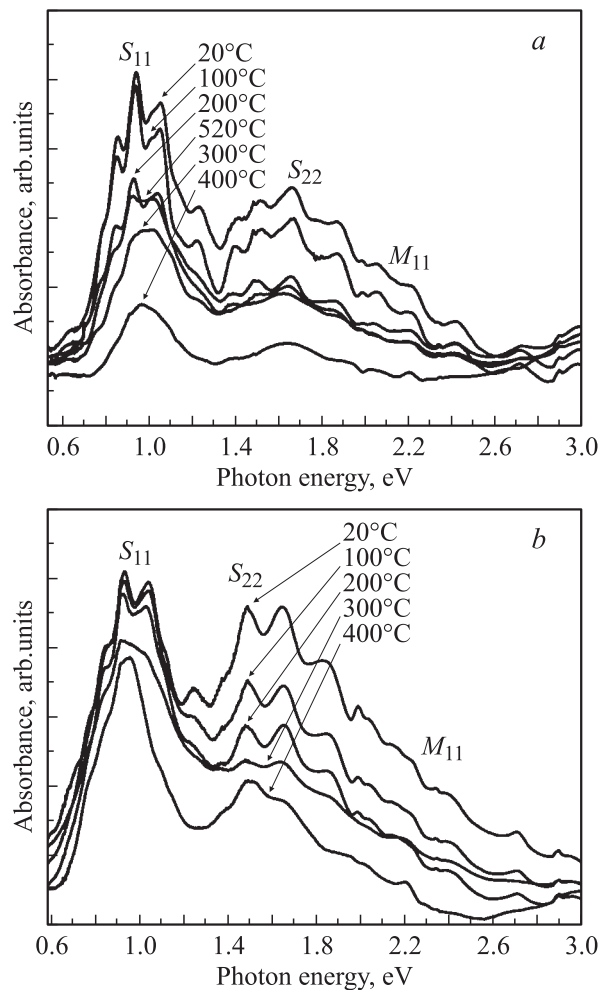


Рис. 3. Оптические спектры поглощения исходного (*a*) и очищенного (*b*) образцов, содержащих одностенные углеродные нанотрубки.

связаны с первыми переходами Ван Хова в углеродных нанотрубках, имеющих металлическую проводимость. Также обнаружено, что в исследуемом материале присутствуют нанотрубки с диаметрами от 8.6 до 14.9 Å, средний диаметр составляет ~ 1.1 Å, что согласуется с литературными данными. С ростом температуры отжига происходит снижение интенсивности полос поглощения 1, 2, 4, 6–9, 11, 13–18, 21–23 вплоть до полного исчезновения особенностей 1–5, 7, 8, 10, 18, 19, 21, 22 при температуре ~ 250 °C. При дальнейшем увеличении температуры происходит сглаживание спектра поглощения: исчезает его тонкая структура. При достижении температуры отжига 500 °C в спектре поглощения образца присутствуют только пики, соответствующие материалу подложки и Fe_2O_3 .

Изменение спектров поглощения очищенного NiPCO-материала в результате прогрева образца представлено на рис. 3, *b*. Эволюция кривых поглощения материала, прошедшего очистку, аналогична описанным выше изменениям в спектрах исходного образца. Однако

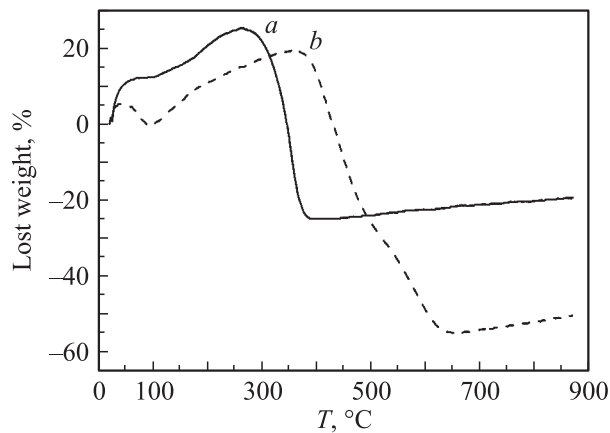


Рис. 4. Термограмма окисления исходного (а) и очищенного (б) образцов однослойных углеродных нанотрубок в потоке кислорода.

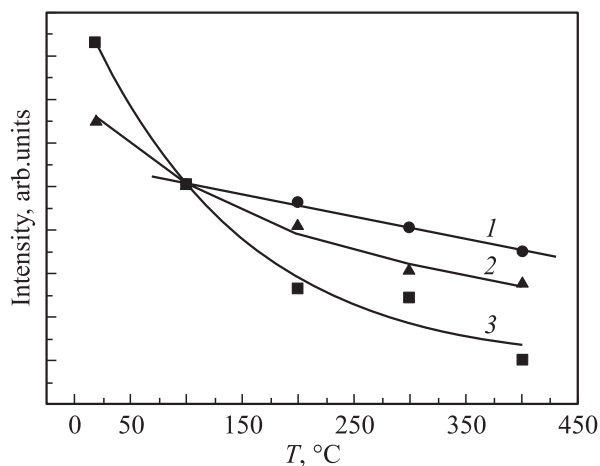


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности полос поглощения S_{11} (1), S_{22} (2) и M_{11} (3) оптических спектров очищенных нанотрубок от температуры прогрева образца.

спектральные изменения начинаются при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$. Окисление неочищенного материала при более низкой температуре может быть обусловлено каталитическим эффектом, вызванным содержанием в образце частиц Fe, которые приводят к локальному повышению температуры. Разная термическая стабильность исходного и очищенного HiPCO-материалов подтверждается результатами термогравиметрического исследования (рис. 4). Образцы нагревались со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{min}$ в потоке кислорода $100\text{ ml}/\text{min}$. Видно, что неочищенные нанотрубки начинают „сгорать“ при 270°C и полностью разрушаться при 390°C , в то время как очищенные нанотрубки стабильны до 370°C и полностью разрушаются при температуре 640°C . Оптическая абсорбционная спектроскопия и термогравиметрический анализ дают близкие значения разности температур начала термического окисления очищенного и неочищенного образцов HiPCO-нанотрубок.

Кривые, характеризующие зависимость интегральной интенсивности полос поглощения S_{11} , S_{22} и M_{11} образца, содержащего очищенные нанотрубки, от температуры, представлены на рис. 5. Данные кривые позволяют сравнить термическую стабильность нанотрубок, различающихся характером проводимости. Видно, что кривые имеют различный наклон и температурную зависимость. Кривая 1, соответствующая полупроводниковым нанотрубкам, хорошо аппроксимируется линейной зависимостью с коэффициентом корреляции $R = 0.989$. Кривая 3, отвечающая металлическим нанотрубкам, описывается экспоненциальной зависимостью первого порядка с $R = 0.984$. Кривая 2 наилучшим образом аппроксимируется зависимостью, представляющей собой сумму экспоненциального и линейного законов. Данный результат подтверждает, что в области $1.3\text{--}2.0\text{ eV}$ наблюдаются не только переходы между вторыми особенностями Ван Хофа в полупроводниковых нанотрубках, но и первые переходы в некоторых металлических нанотрубках. Вклад экспоненциальной и линейной зависимостей в кривую 2 может быть отнесен к процентному содержанию полупроводниковых и металлических углеродных нанотрубок, проявляющихся в интервале $1.3\text{--}2.0\text{ eV}$ оптического спектра поглощения. Для исследованного HiPCO-образца содержание соответствующих трубок составляет 60 и 40%. Анализ интегральной интенсивности всех трех полос поглощения выявил, что общее содержание полупроводниковых и металлических нанотрубок в очищенном образце ~ 86.7 и $\sim 13.3\%$ соответственно. Различный характер поведения кривых 1–3 указывает на то, что в зависимости от типа проводимости углеродные нанотрубки проявляют различную кинетику термического окисления. Повышение температуры нагрева образца приводит к постепенному разрушению полупроводниковых трубок, в то время как большая часть металлических трубок „сгорает“ при температурах $< 250^\circ\text{C}$.

5. Заключение

Проведено исследование термической стабильности исходного и очищенного образцов одностенных углеродных нанотрубок, полученных HiPCO-методом, с использованием спектроскопии оптического поглощения и термогравиметрии. Показано, что окисление исходного материала происходит при более низких температурах, что связано с присутствием в образце примесей в виде частиц железа и аморфного углерода. Анализ изменения интенсивностей оптического спектра поглощения в результате отжига очищенного образца выявил разную кинетику окисления углеродных нанотрубок, различающихся характером проводимости. „Сгорание“ металлических нанотрубок начинается на первых этапах отжига и протекает с более высокой скоростью, чем окисление полупроводниковых нанотрубок.

Список литературы

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. *Solid State Commun.* **84**, 1/2, 201 (1992).
- [2] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker. *Nature* **391**, 59 (1998).
- [3] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer. *Nature* **388**, 756 (1997).
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley. *Science* **273**, 483 (1996).
- [5] J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **296**, 195 (1998).
- [6] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- [7] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W. Pompe, R.J. Kalenczuk, J. Fink. *Chem. Phys. Lett.* **363**, 567 (2002).
- [8] I.W. Chiang, B.E. Brinson, A.Y. Huang, P.A. Willis, M.J. Bronikowski, J.L. Margrave, R.E. Smalley, R.H. Hauge. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1157 (2001).
- [9] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, A.V. Guesel'nikov, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth. *Molecular Nanostructures. XVII Int. Winterschool/Euroconf. on Electronic Properties of Novel Materials / Eds H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. AIP Conf. Proc.* **685**, 108 (2003).
- [10] L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, M.I. Heggie. *Carbon* **42**, 1095 (2004).
- [11] T.W. Odom, J.H. Hafner, C.M. Lieber. *Appl. Phys.* **80**, 173 (2001).
- [12] T.W. Odom, J.-L. Huang, C.M. Lieber. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 145 (2002).
- [13] O. Jost, A.A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H.-D. Bauer, L. Dunsch, M.S. Golden, J. Fink. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 15, 2217 (1999).
- [14] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman. *Science* **298**, 2361 (2002).
- [15] P.M. Rafailov, H. Jantoljak, C. Thomsen. *Phys. Rev. B* **61**, 23 (2000).
- [16] T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2794 (2000).
- [17] R. Saito, A. Grüneis, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cançado, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho. *Appl. Phys. A* **78**, 1099 (2004).
- [18] M.E. Itkis, D.E. Perea, S. Niyogi, S.M. Rickard, M.A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, R.C. Haddon. *Nano Lett.* **3**, 309 (2003).
- [19] J.G. Wiltshire, A.N. Khlobystov, L.J. Li, S.G. Lyapin, G.A.D. Briggs, R.J. Nicholas. *Chem. Phys. Lett.* **386**, 239 (2004).
- [20] S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.* **328**, 374 (2002).
- [21] W. Zhou, Y.H. Ooi, R. Russo, P. Papnek, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, M.J. Bronikowski, P.A. Willis, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **350**, 1–2, 6 (2001).
- [22] C.H. Xu, C.Z. Wang, C.T. Chan, K.M. Ho. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 6047 (1992).
- [23] X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley, S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878 (1994).
- [24] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber. *Science* **292**, 702 (2001).
- [25] D. Tomanek, M.A. Schluter. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2331 (1991).
- [26] A. Hagen, G. Moos, V. Talalaev, T. Hertel. *Appl. Phys. A* **78**, 1137 (2004).