

## Изучение электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, заполненных бромидом кобальта

М. В. Харламова<sup>+1)</sup>, А. А. Елисеев<sup>+</sup>, Л. В. Яшина<sup>\*∇</sup>, Д. И. Петухов<sup>+</sup>, Ч. Лиу<sup>□2)</sup>, Ч. Ванг<sup>□2)</sup>, Д. А. Семенов<sup>+∇</sup>,  
А. И. Белогорохов<sup>∇</sup>

<sup>+</sup> Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

<sup>∇</sup> ОАО «ГИРЕДМЕТ», 119017 Москва, Россия

<sup>□</sup> Department of Materials Science and Engineering National Cheng Kung University, 701 Tainan, Taiwan

Поступила в редакцию 17 ноября 2009 г.

После переработки 18 января 2010 г.

Проведено заполнение одностенных углеродных нанотрубок бромидом кобальта. Была изучена микроструктура, оптические свойства и влияние внедренного  $\text{CoBr}_2$  на электронную структуру нанотрубок. Установлено, что в полученных нанокompозитах происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на нанокристаллы бромида кобальта, который является акцептором электронов.

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными структурными, электрическими и механическими характеристиками [1, 2]. Электронные свойства бездефектных ОСНТ зависят от их геометрической структуры и полностью определяются вектором хиральности нанотрубок. В зависимости от структуры углеродные нанотрубки могут проявлять как металлический, так и полупроводниковый характер проводимости [1, 2]. Регулирование проводимости одностенной углеродной нанотрубки путем изменения ее структуры является перспективным подходом для получения новых наноматериалов и наноустройств, для использования их в качестве элементов наноэлектромеханических систем (НЭМС) и наноэлектроники – логических элементов, устройств памяти, передачи данных. Однако эффективных методов получения или выделения ОСНТ, обладающих заданной хиральностью и электронными свойствами, в настоящий момент практически не существует, поэтому большой интерес представляет разработка методов направленного изменения электронных свойств ОСНТ без необходимости их разделения по хиральности [3].

Направленное изменение свойств нанотрубок может быть реализовано путем внедрения в каналы ОСНТ электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков). При этом внедрение материала во внутренний канал

нанотрубки может приводить как к полному изменению зонной структуры нанотрубки (при эффективном взаимодействии внедренного нанокристалла со стенками нанотрубки, как, например, при фторировании трубок), так и приводить лишь к смещению электронной плотности в приближении жесткой зонной структуры [4–8]. В простейшем случае внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках трубок, тогда как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние. При этом электронные свойства композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход позволяет управлять электронной структурой одностенных углеродных нанотрубок. Описанная тенденция была подтверждена экспериментально для ОСНТ, заполненных донором электронов (Ag) и акцепторами электронов ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{C}_{60}$ , CuI) [9–12]. Кроме того, ряд авторов сообщает об изменении интенсивности основных полос поглощения в оптических спектрах полупроводниковых ( $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$ ) и металлических ( $E_{11}^M$ ) одностенных углеродных нанотрубок вплоть до их полного исчезновения при высоких степенях  $p$ - или  $n$ -допирования ОСНТ (например, атомами Li) [13, 14].

Наиболее популярным подходом для заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок является капиллярный метод, заключающийся в капил-

<sup>1)</sup> e-mail: mv.kharlamova@gmail.com

<sup>2)</sup> Chan-Pu Liu, Chen-Yu Wang.

лярном заполнении внутренних каналов одностенных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ [15]. Основными достоинствами этого метода являются его простота, однородность формируемых наноструктур, высокая степень заполнения внутренних каналов ОСНТ и высокая кристалличность получаемых одномерных кристаллов [16]. В данной работе было проведено заполнение одностенных углеродных нанотрубок бромидом кобальта и была изучена микроструктура, оптические свойства и электронная структура синтезированного нанокомпозита.

Одностенные углеродные нанотрубки были синтезированы методом каталитического электродугового синтеза с использованием графитовых стержней диаметром 0.8 см и иттрий-никелевого катализатора при давлении гелия 550 торр (73.3 кПа) и токе 100–110 А. Очистку ОСНТ проводили с помощью многоступенчатой процедуры, включающей несколько последовательных этапов окисления продукта на воздухе при 350–400 °С (2, 3 этапа) и 500–550 °С (1, 2 этапа), а также стадии промывки продукта соляной кислотой для удаления металлов-катализаторов. Полученные нанотрубки содержали не более 0.15 масс.% катализатора и 80–95 масс.% ОСНТ. Очищенные нанотрубки были открыты с помощью температурной обработки при 500 °С в токе сухого воздуха в течение 30 мин. Навеску (0.025 г) открытых одностенных углеродных нанотрубок перетирала в агатовой ступке с навеской (0.456 г) бромида кобальта. Ввиду гигроскопичности соли, эту стадию эксперимента проводили в сухом боксе. Полученную смесь вакуумировали при  $10^{-4}$  мбар в течение 4 ч и запаивали в кварцевую ампулу. Образец нагревали со скоростью 1 °С/мин до температуры, на 100 °С превышающей точку плавления соли (778 °С), и выдерживали в течение 10 ч. Затем систему медленно охлаждали со скоростью 0.1 °С/мин до комнатной температуры.

Изучение микроструктуры образца  $\text{CoBr}_2@$ ОСНТ проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 300 кВ. Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния осуществляли на рамановском микроскопе Renishaw InVia с использованием лазеров с длинами волн 514 нм (Ar, 20 мВт), 633 нм (HeNe, 17 мВт) и 785 нм (NIR, 300 мВт) с помощью ND (neutral density) фильтров с варьируемой мощностью в интервале 0.00005–100%. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали с использованием монохроматического  $\text{AlK}_\alpha$  излучения на спектрометре Axis

Ultra (Kratos) при энергии пропускания анализатора 5 эВ с энергетическим разрешением не хуже 0.38 эВ. Образцы для съемки помещали на свежеччищенную поверхность металлического индия. Размер анализируемой области составлял  $300 \times 700$  мкм. Калибровка шкалы энергии, проведенная предварительно, отвечала следующим значениям энергии пиков стандартов (очищенные ионным распылением поверхности металлов) Au  $4f_{5/2}$ –83.96 эВ, Cu  $2p_{3/2}$ –932.62 эВ, Ag – 368.21 эВ с точностью  $\pm 0.03$  эВ. Трансмиссионная функция анализатора была калибрована по стандартной методике. Спектры обрабатывались сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона. Асимметрия описывалась при помощи DS-функции.

На рис.1 представлены микрофотографии ПЭМ высокого разрешения, полученные для образца

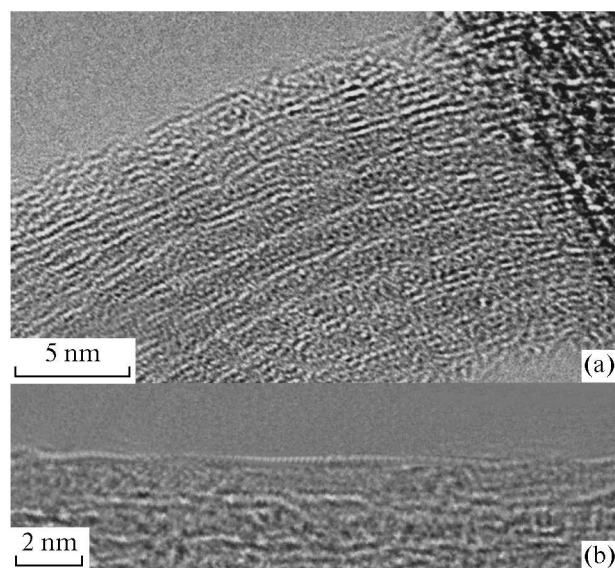


Рис.1. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения образца  $\text{CoBr}_2@$ ОСНТ

$\text{CoBr}_2@$ ОСНТ. Из этих данных следует, что каналы нанотрубок заполнены и внутри каналов ОСНТ наблюдается формирование 1D кристаллов с упорядоченной структурой (рис.1а,б).

Изучение образца  $\text{CoBr}_2@$ ОСНТ методом спектроскопии оптического поглощения выявило значительные изменения в электронной структуре нанотрубок в результате заполнения их каналов одномерными кристаллами  $\text{CoBr}_2$  (рис.2). Согласно полученным данным, в спектрах происходит полное угасание оптических переходов  $E_{11}^S$  между первыми сингулярностями Ван-Хова полупроводниковых нанотрубок ( $S_1$  на рис.2). Такое поведение системы может быть связано с переносом электронов между ОСНТ

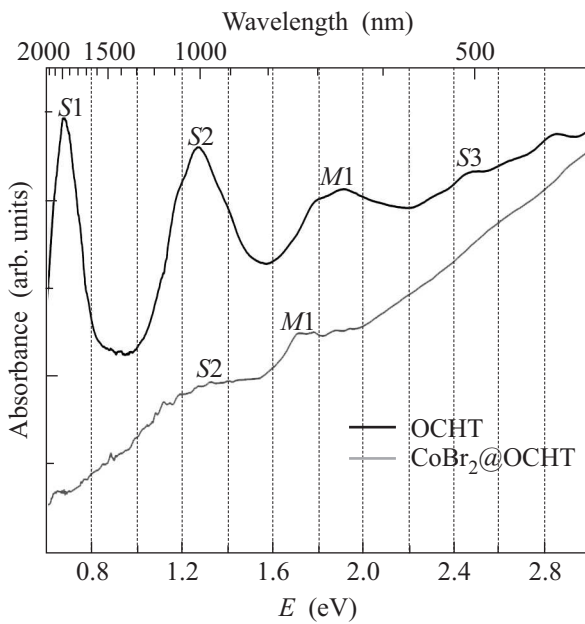


Рис.2. Спектры оптического поглощения чистых нанотрубок и композита  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$

и нанокристаллом с освобождением или, напротив, заполнением первых сингулярностей Ван-Хова электронной плотностью, что наблюдалось ранее в ряде работ [13, 14]. Кроме того, в спектре образца  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$  по сравнению с исходными нанотрубками наблюдается значительное уменьшение (в 3–4 раза) интенсивности переходов  $E_{11}^M$ ,  $E_{22}^S$  и  $E_{33}^S$  ( $M1$ ,  $S2$  и  $S3$  на рис.2) и одновременно происходит сильный сдвиг всех пиков по сравнению с CNT в низкоэнергетическую область (на 0.05–0.20 эВ), что соответствует сужению энергетических зазоров между сингулярностями Ван-Хова в заполненных нанотрубках.

На рис.3 представлены характеристические G-области спектров комбинационного рассеяния CNT и композита  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$ , измеренные с помощью лазерного возбуждения с энергиями 1.58 эВ, 1.96 эВ и 2.41 эВ ( $\lambda_{ex} = 785$  нм, 633 нм и 514 нм соответственно) в частотной области 1470–1700  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно этим данным, в G-области спектров комбинационного рассеяния композита  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$  происходит значительный сдвиг G-полос ( $G^+$  и  $G^-$ ) на 5–18  $\text{cm}^{-1}$  в высокочастотную область по сравнению с незаполненными CNT (рис.3), что может быть объяснено эффективным переносом электронов со стенок CNT на нанокристаллы бромида кобальта и, как следствие, изменением электронной структуры нанотрубок в композите  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$ . Отметим, что величина этого сдвига зависит от энергии возбуждающего лазера (например, положение  $G^+$ -моды изменяется на

Таблица 1

Положение G-полос в спектрах комбинационного рассеяния для CNT и композита  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$  для энергий возбуждения 1.58–2.41 эВ (в скобках указаны величины сдвигов характеристических мод в спектрах образца  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$  по сравнению с незаполненными CNT, погрешность измерений  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ )

Образец	$E_{\text{лазера}}$ , эВ	G-область, $\text{cm}^{-1}$		
		$G_{\text{металлич.}}^-$	$G_{\text{п/п}}^-$	$G^+$
CNT	2.41	1554	1572	1592
$\text{CoBr}_2@\text{CNT}$		1563 (+9)	1578 (+6)	1600 (+8)
CNT	1.96	1547	1563	1591
$\text{CoBr}_2@\text{CNT}$		1559 (+12)	1581 (+18)	1605 (+14)
CNT	1.58	1557	1571	1593
$\text{CoBr}_2@\text{CNT}$		1562 (+5)	1576 (+5)	1602 (+9)

8  $\text{cm}^{-1}$  при возбуждении лазером с энергией 2.41 эВ, и на 14  $\text{cm}^{-1}$  при возбуждении лазером с энергией 1.96 эВ, одновременно происходит изменение положения  $G^-$ -моды на 5  $\text{cm}^{-1}$  при возбуждении лазером с энергией 1.58 эВ, и на 18  $\text{cm}^{-1}$  при возбуждении лазером с энергией 1.96 эВ) (таблица 1). Учитывая различие в резонансных условиях возбуждения для нанотрубок различной хиральности, несоответствия в энергиях сдвигов при возбуждении на энергиях 1.58 эВ, 1.96 эВ и 2.41 эВ, по-видимому, определяются некоторым различием в эффективности взаимодействия внедренных нанокристаллов с нанотрубками, обладающими различной структурой.

Помимо существенных сдвигов G-полос в спектрах комбинационного рассеяния композита  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$ , свидетельствующих об электронном взаимодействии стенок CNT с внедренными нанокристаллами, происходит изменение профиля G-моды, особенно четко проявляющееся при возбуждении лазерами с длинами волн 633 нм и 785 нм (1.96 эВ и 1.58 эВ) (рис.3b,c). Профиль G-моды теряет характерный для металлических нанотрубок вид и переходит к G-моды, характерной для CNT с полупроводниковым типом проводимости. Объяснением данного явления может служить потеря резонансных условий возбуждения металлических нанотрубок при их заполнении или непосредственный переход металлических CNT в полупроводниковое состояние. В пользу второго варианта свидетельствуют лишь незначительные изменения в положении и интенсивности полос RBM-моды (для возбуждения энергией 1.58 эВ) при внедрении материала, что говорит о возбуждении CNT и  $\text{CoBr}_2@\text{CNT}$

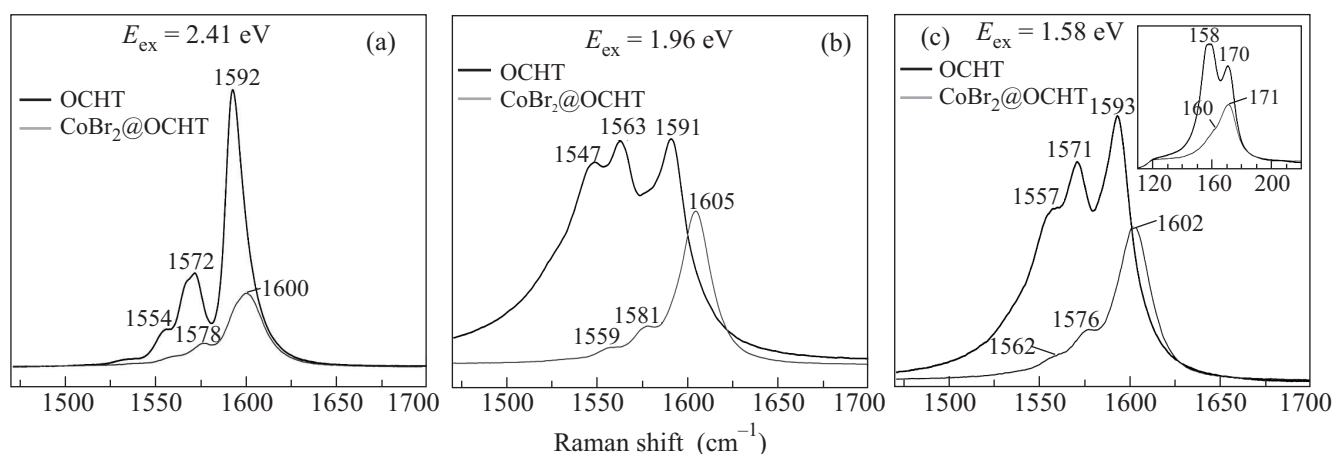


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния для OCHT и нанокompозита CoBr<sub>2</sub>@OCHT в G-области, измеренные при энергиях лазера 2.41 эВ (а), 1.96 эВ (б) и 1.58 эВ (с). На врезке показаны RBM-области спектров комбинационного рассеяния OCHT и CoBr<sub>2</sub>@OCHT

Таблица 2

Спектральные параметры компонент рентгеновских фотоэлектронных спектров

Пик	Образец	Отнесение	Относительная интенсивность	Спектральные параметры			
				положение пика, эВ	гауссова ширина, эВ	лоренцева ширина, эВ	асимметрия
I	OCHT	sp <sup>2</sup>	0.91	284.503	0.3227	0.257	0.1004
		C-O	0.03	286.03			
II	OCHT	плазмон	0.06	290.773			
I	CoBr <sub>2</sub> @OCHT	sp <sup>2</sup> OCHT	0.60	284.34	0.323	0.257	0.1004
		sp <sup>2</sup> CoBr <sub>2</sub> @OCHT	0.40	283.96	0.340	0.231	0.1004

одинаковой или близкой хиральности (см. врезку на рис.3с).

На рис.4 показан рентгеновский фотоэлектронный спектр уровня C1s для нанокompозита CoBr<sub>2</sub>@OCHT по сравнению со спектром исходных OCHT. В спектре для образца нанокompозита заметно плечо, кроме того, пик существенно уширен. Можно предположить, что спектр содержит два максимума, один из которых относится к незаполненным трубкам, а второй – к заполненным. Пик, лежащий при большей энергии связи, можно отнести к исходному материалу, при меньших – к нанокompозиту. При обработке спектра нанокompозита CoBr<sub>2</sub>@OCHT двумя пиками с фиксированными спектральными параметрами, характерными для незаполненных OCHT, разница в положении пиков составляет 0.38 эВ, причем параметры формы пиков (гауссова и лоренцева полуширины, асимметрия) оказываются весьма схожими (см. табл.2). Эффект уменьшения энергии связи для интеркалированных нанотрубок можно интерпретировать как изменение работы выхода в результате понижения уровня Ферми вследствие “легирования”,

когда одномерный кристалл бромида кобальта выступает в качестве акцептора электронов для OCHT. Такой вывод сделан по аналогии с выводами работ [17,18]. Он подтверждается наличием положительного сдвига высокочастотной G-полосы в спектрах комбинационного рассеяния и исчезновением перехода E<sub>11</sub> между первыми сингулярностями Ван-Хова в спектрах оптического поглощения. Химической связи ни кобальт, ни бром с атомами углерода не образуют, что подтверждается идентичностью спектров Co2p и Br3d для нанокompозита и CoBr<sub>2</sub>.

Таким образом, в данной работе путем заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавом бромида кобальта был синтезирован нанокompозит CoBr<sub>2</sub>@OCHT. Была исследована электронная структура нанотрубок после их заполнения и установлено, что в композите происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на внедренный нанокристалл, то есть бромид кобальта является акцептором электронов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кад-

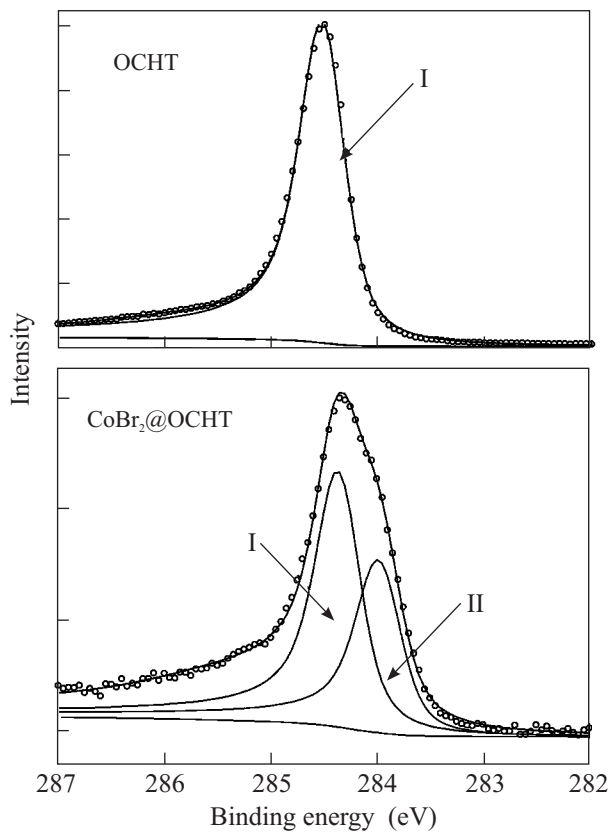


Рис. 4.  $C1s$  рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных ОЧНТ и нанокompозита  $CoBr_2@OCHT$

ры инновационной России на 2009–2013 годы” (государственный контракт # П2307 от 16 ноября 2009 г.).

1. А. В. Елецкий, УФН **167**, 945 (1997).
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avourius (Eds.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure,*

*Properties and Applications*, Topics in applied physics, V.80, Springer-Verlag Berlin, 2001.

3. M. Monthieux, E. Flahaut, and J-P. Cleuziou, *Mater. Res.* **21**, 2774 (2006).
4. E. G. Galpern, I. V. Stankevich, A. L. Chistyakov et al., *Chem. Phys. Lett.* **214**, 345 (1993).
5. L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang et al., *Phys. Rev. Lett.* **80** 5560 (1998).
6. K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5384 (2000).
7. H. Hongo, F. Nihey, M. Yudasaka et al., *Physica B* **323**, 244 (2002).
8. B. W. Smith, D. E. Luzzi, and Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 137 (2000).
9. P. Corio, A. P. Santos, P. S. Santos et al., *Chem. Phys. Lett.* **383**, 475 (2004).
10. S. B. Fagan, A. G. S. Filho, J. M. Filho et al., *Chem. Phys. Lett.* **406**, 54 (2005).
11. H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe et al., *Appl. Phys. A* **74**, 349 (2002).
12. M. V. Chernysheva, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin et al., *Physica E* **37**, 62 (2007).
13. L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard et al., *Chem. Phys. Lett.* **316**, 186 (2000).
14. U. Venkateswaran, A. Rao, E. Richter et al., *Phys. Rev. B* **59**, 10928 (1999).
15. J. Sloan, D. M. Wright, H.-G. Woo et al., *Chem. Commun.* **23**, 699 (1999).
16. А. А. Елисеев, М. В. Харламова, М. В. Чернышева и др., *Успехи химии* **78**, 901 (2009).
17. S. H. Lim, *Phys. Rev. B* **73**, 045402 (2006).
18. М. В. Харламова, М. М. Бржезинская, А. С. Виноградов и др., *Российские нанотехнологии* **4**, 28 (2009).