

Электронная структура и резонансные рентгеновские эмиссионные спектры углеродных оболочек наночастиц железа

В. Р. Галахов¹⁾, С. Н. Шамин, Е. М. Миронова⁺, М. А. Уймин, А. Е. Ермаков, Д. В. Бухвалов*

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

⁺ Уральский государственный горный университет, 620144 Екатеринбург, Россия

* Korea Institute for Advanced Study (KIAS) Hoegiro 87, Dongdaemun-Gu, Seoul, 130-722, Korean Republic

Поступила в редакцию 17 августа 2012 г.

После переработки 22 октября 2012 г.

Электронная структура углеродных оболочек капсулированных в углерод наночастиц железа Fe@C исследована методами рентгеновской резонансной эмиссионной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Экспериментально измеренные спектры сопоставлены с расчетами электронной структуры графена, выполненными в рамках теории функционала плотности. Показано, что углеродная оболочка Fe@C может быть представлена в виде нескольких слоев графена с дефектами Стоуна–Уэлса. На основании измерений рентгеновских резонансных эмиссионных C K α -спектров исследована дисперсия энергетических зон Fe@C.

Введение. Металлические магнитные наночастицы могут быть использованы во многих технических и биологических областях: для доставки лекарств, диагностики рака, катализа и т. д. Чтобы предотвратить окисление металлических наночастиц и их агломерацию при термической обработке, наночастицы металла покрывают углеродом.

Ранее с помощью рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии мы установили, что ядро в нанокompозитах Fe@C и Ni@C находится в металлическом состоянии [1], которое, как показано на примере Ni@C, сохраняется в течение по крайней мере двух лет [2]. Углеродную оболочку в нанокompозитах в соответствии с первопринципными расчетами электронной структуры и измерениями рентгеновских C 1s-спектров поглощения можно моделировать несколькими слоями графена с дефектами Стоуна–Уэлса (Stone–Wales, SW) [2]. Однако фотоэлектронная спектроскопия и абсорбционная спектроскопия с использованием режима выхода фотоэлектронов являются поверхностно-чувствительными методами. Из-за малой длины свободного пробега электронов они позволяют анализировать лишь один слой наночастиц в компактированном образце. Поверхностный слой образца подвергается внешнему воздействию, в частности взаимодействию с функциональными группами, и может отличаться по составу и структуре от внутренних слоев. Применительно к нанокompозитам Me@C рентгеновская эмиссионная (флуоресцентная) спектроскопия,

являющаяся объемно-чувствительным методом исследования электронной структуры веществ, имеет преимущество перед поверхностно-чувствительным методом фотоэлектронной спектроскопии.

Рентгеновские эмиссионные и абсорбционные спектры обычно рассматриваются как независимые процессы, позволяющие получить данные об электронной энергетической структуре материалов: согласно правилам отбора рентгеновские эмиссионные C K α - и абсорбционные C 1s-спектры отображают, соответственно, занятые и вакантные 2p-состояния углерода. В случае резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей (*Resonant Inelastic X-ray Scattering*, RIXS) происходит когерентный акт поглощения и эмиссии в рамках одноступенчатого процесса. В углероде, который относится к системам со слабыми электронными корреляциями, экспериментальные RIXS-спектры могут быть описаны на основе зонной модели. При возбуждении внутреннего электрона в полосу проводимости возникает рентгеновская эмиссия из валентной полосы из точки зоны Бриллюэна с тем же самым вектором квазиимпульса электрона \mathbf{k} . Сохранение импульса в RIXS-процессах определяет спектральные особенности, отображающие дисперсию электронов полосы проводимости и валентной полосы.

Измерения спектров RIXS на графите были выполнены в работах [3–6]. В работах [7–10] измерены RIXS-спектры углеродных нанотрубок, а в работе [11] – RIXS-спектры графена на Pt. В работах [6, 12] для монокристаллических SiC и графита RIXS-

¹⁾ e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

спектры использовались для построения дисперсионных зависимостей $E(\mathbf{k})$ (*band mapping*).

В настоящей работе мы впервые применили резонансные рентгеновские эмиссионные $C K\alpha$ -спектры для изучения электронной структуры и построения дисперсионных зависимостей энергии от квазиимпульса ($E(\mathbf{k})$) для наночастиц, в частности для Fe@C.

Особенности эксперимента и расчета. Наночастицы железа, капсулированные в углерод, были получены бесконтактной левитационной плавкой в высокочастотном поле и испарением расплавленного металла в потоке инертного газа, содержащего углеводороды [1, 13, 14]. Размер полученных частиц Fe@C составлял примерно 10 нм.

Измерения рентгеновских абсорбционных и эмиссионных спектров были проведены на линии I511-3 накопительного кольца MAX-lab II (Лунд, Швеция). При этом $C 1s$ -спектры поглощения измерялись в режиме выхода флуоресценции. Расчеты электронной структуры наночастиц Fe@C выполнялись с помощью теории функционала плотности с использованием кода QUANTUM-ESPRESSO [15] в рамках приближения GGA-PBE + vdW [16], примененного для описания параметров кристаллической решетки железа с учетом слабых сил Ван-дер-Ваальса [17]. Использование приближения GGA-PBE + vdW позволяет корректно описывать атомную структуру ГЦК-железа и его взаимодействие с углеродом [18]. Учет слабых взаимодействий необходим для более точного расчета дистанции металл-графен [19]. Три слоя графена с дефектами были взяты нами в качестве минимальной модели, позволяющей описывать углеродное покрытие металлических наночастиц. Подобная модель была опробована на системе Ni@C [2]. Для сравнения мы приводим результаты расчета слоя графена на поверхности (111) железа и слоя графена с SW-дефектами.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 $C K\alpha$ -эмиссионные и $C 1s$ -абсорбционные спектры Fe@C сравниваются с $C 2p$ -плотностями состояний, вычисленными для слоя графена на поверхности (111) железа (1), слоя графена с SW-дефектами (2) и трех слоев графена (3). Тем самым мы выделили наиболее важные характеристики капсулированных частиц (порядок – по степени возрастания важности): вклад металла в плотность состояний углеродного слоя, наличие дефектов Стоуна-Уэлса, многослойность покрытия. Здесь не упоминается вклад от загрязнений углеродного слоя функциональными группами, который зависит от времени хранения материала. Кроме того, сигнал от функциональных групп, находящихся на поверхности углеродного слоя, различен для

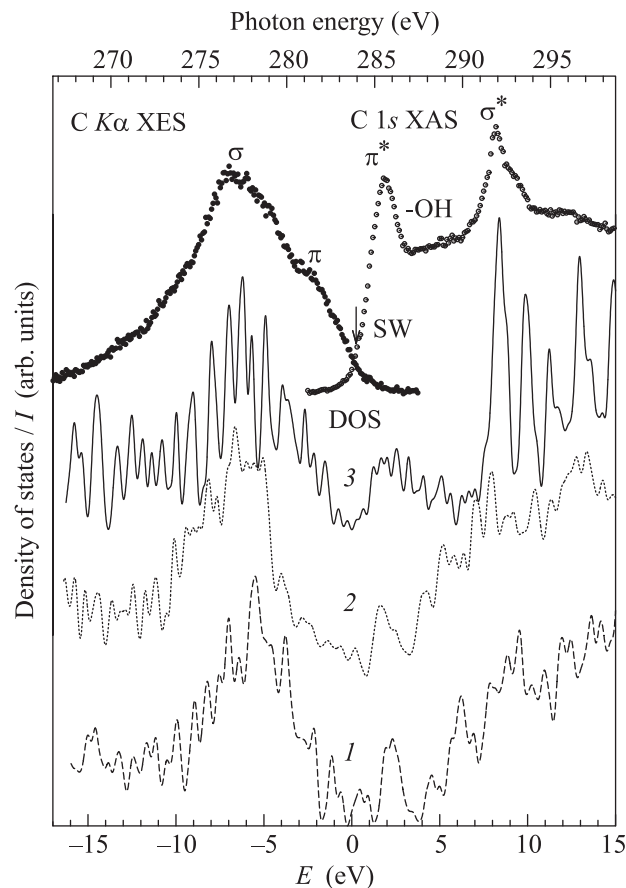


Рис. 1. Рентгеновский эмиссионный $C K\alpha$ -спектр (XES, нормальная эмиссия, энергия возбуждения $h\nu_{exc} = 300$ эВ) и рентгеновский абсорбционный $C 1s$ -спектр (XAS), измеренный для наночастиц Fe@C, в сопоставлении с плотностями электронных состояний, рассчитанными для слоя графена на поверхности (111) железа (1), слоя графена с SW-дефектами (2) и трех слоев графена (3). Экспериментальные спектры и вычисленная плотность состояний совмещены по форме

рентгеновских абсорбционных спектров, измеренных в режимах выхода фотоэлектронов (поверхностно-чувствительном) и выхода флуоресценции (объемно-чувствительном, используемом в настоящей работе).

Рентгеновский эмиссионный (флуоресцентный) $C K\alpha$ -спектр был измерен при энергии возбуждения приблизительно в 300 эВ, что соответствует нормальной эмиссии. Следуя интерпретации, представленной в [3, 20], можно отнести главный максимум и высокоэнергетическое плечо в эмиссионном спектре к σ - и π -орбиталиям соответственно. Можно убедиться в том, что $C 1s$ -спектры поглощения Fe@C очень похожи на спектры графита с явно выраженными π^* - и σ^* -полосами, но с некоторыми незначительными отличиями. Отмеченная стрелкой особенность SW

ниже π^* -резонанса обусловлена дефектами Стоуна-Уэлса [2]. Она отсутствует в спектре графита и наблюдается в С 1s-спектрах поглощения дефектного графена и углеродных нанотрубок [21–25]. В энергетической области 287–289 эВ могут иметь место сигналы, обусловленные загрязнениями углеродной оболочки Fe@C –COOH- и/или –СН-группами [2, 26]. На рисунке вклад сигналов от функциональных групп обозначен как –ОН. Сигнал от подобных загрязнений был зарегистрирован в рентгеновских абсорбционных С 1s-спектрах наночастиц Ni@C, измеренных в режиме полного выхода фотоэффекта спустя два года после синтеза [2].

Хотя при расчете плотности состояний в модели, предполагающей слой графена на поверхности (111) железа, число атомов металла является таким же, что и число атомов углерода, а количество слоев – вдвое больше, вклад от железа в электронную структуру оболочки Fe@C весьма незначителен. Вклад, обусловленный смешиванием вакантных Fe 3d- и С 2p-состояний, наблюдается в рассчитанной плотности состояний (кривая 1) вблизи уровня Ферми (в области от 0 до 1 эВ). В экспериментальном спектре этот вклад незаметен. Энергетическая щель между занятыми и свободными С 2p-состояниями Fe@C отсутствует. Вычисленные плотности электронных состояний хорошо согласуются с экспериментально измеренными спектрами Fe@C. Далее для анализа резонансных рентгеновских эмиссионных спектров мы будем использовать плотность электронных состояний, рассчитанную для трех слоев графена.

На рис. 2 представлены рентгеновские резонансные С K α -спектры (RIXS) для Fe@C, измеренные при различных энергиях возбуждения. Энергии возбуждения выбраны на основе соответствующих спектров поглощения. На рисунке они отмечены стрелками. В спектрах эмиссии наблюдаются упругий пик, по энергии точно соответствующий энергии возбуждения, и неупругая часть, иногда называемая рамановским рассеянием. Вероятности упругого и неупругого рассеяния зависят от времен жизни основной дырки и возбужденного электрона. Для электронов, находящихся в делокализованных состояниях, вероятность неупругого рассеяния выше. Локализованные состояния в полосе проводимости приводят к формированию упругой линии. Энергия высокоэнергетического максимума (так называемого упругого пика) равна энергии возбуждения. Спектры, представленные на рис. 2, нормированы на максимум интенсивности неупругой части.

Видно, что С K α -спектры Fe@C подобны спектрам графита, углеродных нанотрубок и графена

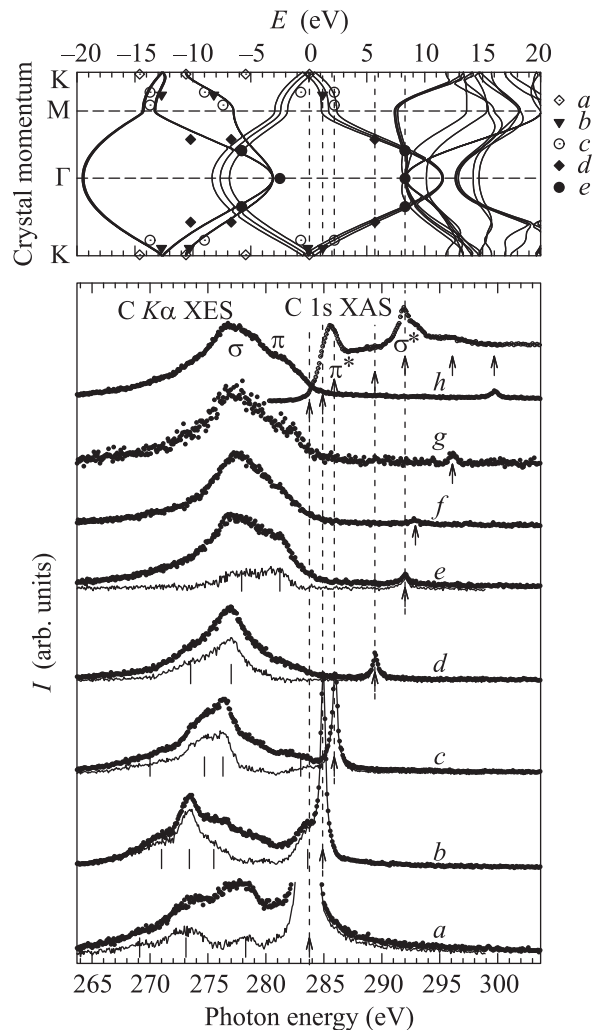


Рис. 2. Нижняя панель – рентгеновский С 1s-спектр поглощения (XAS) Fe@C, измеренный в режиме выхода флуоресценции, эмиссионные (RIXS) С K α -спектры Fe@C, измеренные при различных энергиях возбуждения (точки), и вклады когерентной составляющей в RIXS-спектры (сплошные линии). Стрелками отмечены энергии возбуждения. Вертикальными линиями выделены особенности спектра, используемые для нанесения на дисперсионные кривые. Верхняя панель – вычисленные для трех слоев графена дисперсионные кривые $E(\mathbf{k})$ с нанесенными на них экспериментальными точками. Разные энергии возбуждения обозначены разными символами. Нижняя шкала относится к экспериментальным спектрам, верхняя – к результатам зонных расчетов

[7, 11]. При энергиях возбуждения 284–286 эВ (спектры a–c), когда электроны возбуждаются в локализованные π -состояния, интенсивность упругого пика превышает интенсивность неупругой части спектра. Интенсивность упругого пика резко уменьшает

ся при энергиях возбуждения, достаточных для возбуждения основного электрона в σ -полосу. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения интенсивность упругого пика плавно уменьшается. Спектр h , полученный возбуждением фотонами с энергией 300 эВ, значительно превышает энергию края поглощения, представляет собой нормальную эмиссию и отображает парциальную плотность электронных $C 2p$ -состояний, интегрированную по всей зоне Бриллюэна.

Для построения дисперсионной кривой $E(\mathbf{k})$ по спектрам RIXS необходимо выделить когерентную часть спектров, сформированную процессами поглощения–эмиссии с сохранением \mathbf{k} . Мы воспользовались процедурой, предложенной в [12]: некогерентная составляющая спектров должна быть подобна спектру нормальной эмиссии (спектру h , полученному при энергии возбуждения 300 эВ). Вклад некогерентной части был взят максимально возможным при выполнении требования положительности разностного спектра во всем энергетическом промежутке вплоть до области упругой линии вычитаемого спектра. Хотя процедура вычитания произвольна, с помощью разностных спектров удалось выделить пики и особенности (отмеченные на рисунке вертикальными линиями), которые были использованы для построения дисперсионных кривых. Расчеты $E(\mathbf{k})$ для дефектных слоев графена, а также слоев графена на поверхности железа за счет использования суперячейки не позволяют выполнить сопоставления с экспериментом из-за высокой плотности дисперсионных кривых.

Вычисленные для трех слоев графена дисперсионные кривые совмещены со спектрами RIXS так же, как и на рис. 1. Вертикальные линии на рис. 2 проведены от упругих линий, соответствующих энергиям возбуждения и представленных на нижней панели. От точек пресечения вертикальных линий с дисперсионными кривыми проведены горизонтальные линии (с тем же самым вектором \mathbf{k}) на длину, соответствующую энергетическому расстоянию от упругих линий до характерных особенностей RIXS-спектров, отмеченных на нижней панели рисунка короткими сплошными линиями.

Определенные таким образом особые точки нанесены на дисперсионные кривые на верхней панели рис. 2. Различные символы отвечают спектрам, измеренным при разных энергиях возбуждения. Экспериментальные точки хорошо соответствуют вычисленным дисперсионным кривым, за исключением точки при энергии около -5 эВ, определенной из спектра a и лежащей между кривыми дисперсии. Эта

точка, по-видимому, связана с наличием дефектов Стоуна–Уэлса, поскольку спектр a получен при возбуждении электрона в область вакантных состояний, определяемых дефектами (см., например, [2]). На спектре поглощения SW-дефекты проявляются в виде небольшого наплыва, в то время как в эмиссионном спектре a наличие дефекта отображается достаточно интенсивным пиком. Таким образом, спектры RIXS оказались более чувствительными к проявлению SW-дефектов, чем спектры поглощения.

Заключение. На основании рентгеноспектральных исследований и расчетов электронной структуры в рамках теории функционала плотности мы показали, что углеродная оболочка капсулированных в углерод наночастиц железа может быть представлена несколькими слоями графена с дефектами Стоуна–Уэлса. Мы впервые продемонстрировали возможности RIXS-спектроскопии для построения дисперсионной зависимости $E(\mathbf{k})$ энергии электронов от квазиимпульса углеродных оболочек наночастиц железа, капсулированных в углерод. Наличие дефектов Стоуна–Уэлса проявилось как в $C 1s$ -спектре поглощения, так и (более явно) в RIXS-спектре, возбужденном при энергии, меньшей, чем энергия $C 1s$ -края поглощения графена.

Авторы благодарны д-ру Аннете Питч²⁾ за помощь при проведении экспериментов на линии I511-3 накопительного кольца MAX-lab II. Д. В. Б. благодарит за поддержку компьютерный центр Корейского института перспективных исследований (САС KIAS). Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 11-02-00166 и 10-02-00323).

1. V. R. Galakhov, A. S. Shkvarin, A. S. Semenova et al., J. Phys. Chem. C **114**, 22413 (2010).
2. V. R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann et al., J. Phys. Chem. C **115**, 24615 (2011).
3. P. Skytt, P. Glans, C. Mancini et al., Phys. Rev. B **50**, 10457 (1994).
4. J. A. Carlisle, E. L. Shirley, E. A. Hudson et al., Phys. Rev. Lett. **74**, 1234 (1995).
5. J. A. Carlisle, E. L. Shirley, L. J. Terminello et al., Phys. Rev. B **59**, 7433 (1999).
6. A. V. Sokolov, E. Z. Kurmaev, J. MacNaughton et al., JETP Lett. **77**, 108 (2003).
7. S. Eisebitt, A. Karl, W. Eberhardt et al., Appl. Phys. A **67**, 89 (1998).
8. B. Gao, J. Jiang, Z. Wu, and Y. Luo, J. Chem. Phys. **128**, 084704 (2008).

²⁾Annette Pietzsch

9. J. Zhong, J. Chiou, C. Dong et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 023107 (2008).
10. J. Zhong, L. Song, J. Chiou et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 213112 (2010).
11. S. Rajasekaran, S. Kaya, T. Anniyev et al., *Phys. Rev. B* **85**, 045419 (2012).
12. J. Lüning, J.-R. Rubensson, C. Ellmers et al., *Phys. Rev. B* **56**, 13147 (1997).
13. E. S. Lokteva, S. A. Kachevskii, A. O. Turakulova et al., *Russian J. Phys. Chem. A* **83**, 1300 (2009).
14. A. E. Ermakov, M. A. Uimin, E. S. Lokteva et al., *Russian J. Phys. Chem. A* **83**, 1187 (2009).
15. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 395502 (2009).
16. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
17. V. Barone, M. Casarin, D. Forrer et al., *J. Comput. Chem.* **30**, 934 (2008).
18. D. W. Boukhvalov, Yu. N. Gornostyrev, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247205 (2007).
19. G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008).
20. Y. Muramatsu, S. Hirono, S. Umemura et al., *Carbon* **39**, 1403 (2001).
21. S. Entani, S. Ikeda, M. Kiguchi, and K. Saiki, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153126 (2006).
22. D. Pacilé, M. Papagno, A. F. Rodríguez et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 066806 (2008).
23. V. A. Coleman, R. Knut, O. Karis et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 062001 (2008).
24. Yu. S. Dedkov, M. Sicot, and M. Fonin, *J. Appl. Phys.* **107**, 09E121 (2010).
25. W. Hua, B. Gao, S. Li et al., *Phys. Rev. B* **82**, 155433 (2010).
26. H.-K. Jeong, H.-J. Noh, J.-Y. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 099701 (2009).