

Гевко



003052 135

– На правах рукописи

ГЕВКО Павел Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ**

02.00.04 – физическая химия
01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2007

Работа выполнена
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научные руководители:
доктор физико-математических наук Окотруб Александр Владимирович
доктор химических наук Булушева Любовь Геннадьевна

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор
Малиновский Валерий Константинович
кандидат физико-математических наук
Шелудякова Лилия Андреевна

Ведущая организация:
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук

Защита состоится «11» апреля 2007 г. в 10⁰⁰
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: 630090 г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3,

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «27» апреля 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Электронная структура и физико-химические свойства одностенных углеродных нанотруб имеют сильную зависимость от пространственной структуры углеродного каркаса, в первую очередь от его диаметра и хиральности (угла ориентации графитовой полоски относительно оси трубы). В настоящее время разработано несколько синтетических методов, позволяющих получать образцы, содержащие углеродные нанотрубы, различающиеся распределением по диаметру, величиной среднего диаметра и дефектностью. Образцы, синтезированные в рамках каждого метода, содержат набор нанотруб, отличающихся диаметром и хиральностью. Важную роль в понимании зависимости свойств углеродных нанотруб от их строения играют методы структурной характеристики материалов, содержащих углеродные нанотрубы. Для определения атомной структуры углеродной нанотрубы могут быть использованы методы просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции, сканирующей туннельной микроскопии. Эти методы являются чрезвычайно локальными, что не позволяет характеризовать образец в целом. В последние годы значительное развитие получили оптические методы исследования углеродных нанотруб, особенно метод комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия). Однако для получения полной информации о распределении нанотруб в образцах по диаметрам и хиральности данным методом необходимо сканирование энергии возбуждения, что усложняет применение КР-спектроскопии для характеристики образцов вследствие увеличения временных затрат и необходимости использования спектрометров с изменяемой длиной волны возбуждающего излучения. Традиционная спектроскопия оптического поглощения, являясь сравнительно простой и доступной методикой, может дать важную информацию о пространственной структуре углеродных нанотруб. Благодаря квазиодномерности электронной структуры одностенных углеродных нанотруб, электронные переходы между сингулярностями Ван Хофа, симметричными относительно уровня Ферми, приводят к возникновению полос в спектре оптического поглощения. Для интерпретации спектров поглощения необходимо использовать дополнительную информацию, полученную другими методами, например, данные квантово-химических расчетов. Создание и наполнение базы данных по энергиям поглощения нанотрубам различной геометрии является также актуальной задачей. Химическая модификация углеродных нанотруб позволяет значительно расши-

ритель область применения этих структур. В результате взаимодействия углеродной нанотрубки с аддендом изменяется ее электронная структура, что также может быть выявлено из анализа спектра оптического поглощения.

Цели и задачи исследования

Целью работы является развитие методологии спектроскопии оптического поглощения для структурной характеристики образцов углеродных нанотрубок, синтезированных различными методами, а также образцов химически модифицированных углеродных нанотрубок.

В работе решались следующие задачи.

1. Разработка экспериментальной методики, включающей в себя процедуру приготовления образцов углеродных нанотрубок для исследования методом оптической спектроскопии поглощения.

2. Расчет электронной структуры нанотрубок и разработка методики интерпретации спектров оптического поглощения углеродных нанотрубок по данным квантово-химических расчетов.

3. Применение метода спектроскопии оптического поглощения для исследования:

- влияния условий электродугового синтеза на структуру одностенных углеродных нанотрубок;
- температурной стабильности одностенных углеродных нанотрубок при термическом окислении;
- влияния галогенирования на структуру образцов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Научная новизна

1. С помощью метода спектроскопии оптического поглощения показано, что одностенные углеродные нанотрубки в зависимости от типа проводимости обладают различной термической стабильностью.

2. Зарегистрированы спектры оптического поглощения образцов фторированных одностенных и двустенных углеродных нанотрубок, обнаружено наличие полос в спектрах фторированных образцов. Полученные данные указывают, что некоторые нанотрубки остались нефторированными, либо присоединили небольшое количество фтора, не оказывающего заметного воздействия на плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми.

3. Проведено исследование термического окисления образцов фторированных двустенных углеродных нанотрубок методом спектроскопии оптического поглощения. Обнаружено, что удаление фтора из образца происходит начиная с 100°C, полное разложение фторированных

частиц заканчивается при $\sim 500^\circ\text{C}$. Термическое дефторирование образца двустенных углеродных нанотруб практически не имеет воздействия на структуру внутренних оболочек, но заметно изменяет электронное состояние углерода внешних оболочек.

4. Методом спектроскопии оптического поглощения изучено термическое окисление образцов бромированных двустенных углеродных нанотруб. Обнаружено, что отжиг бромированного образца приводит к дальнейшему, по сравнению со спектром исходного образца, разделению полос поглощения. Наиболее заметные изменения в спектре поглощения происходят при температуре отжига $\sim 100^\circ\text{C}$.

5. Анализ спектров оптического поглощения исходных и модифицированных тионилхлоридом одностенных углеродных нанотруб показал, что в основном модифицируются полупроводниковые нанотрубы с диаметрами 0,76 – 1,31 нм.

Практическая значимость

1. Разработано аэрографическое устройство для нанесения углеродных нанотруб на подложку, которое может использоваться для подготовки образцов к исследованию другими методами.

2. Показано, что для получения материала с максимальным содержанием одностенных углеродных нанотруб методом электродугового испарения графита оптимальным является 5 – 10 масс.% содержание Ni/Co катализатора в испаряемом графитовом электроде. При 10 масс.% содержании катализатора отмечается увеличение доли металлических нанотруб в продукте синтеза.

3. Показано, что с помощью отжига одностенных углеродных нанотруб можно получить материал с преимущественным содержанием полупроводниковых нанотруб вследствие различной термической стабильности полупроводниковых и металлических нанотруб. Такой материал может применяться в наноэлектронике.

4. Разработано программное обеспечение для построения теоретического спектра оптического поглощения углеродных нанотруб, которое также может применяться для построения спектров других одномерных объектов.

На защиту выносятся:

- методика подготовки образцов углеродных нанотруб для исследования методом спектроскопии оптического поглощения;
- методика интерпретации спектров оптического поглощения углеродных нанотруб по данным квантово-химических расчетов;

- результаты исследования влияния содержания Ni/Co катализатора на структуру одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом электродугового испарения графита;
- спектры комбинационного рассеяния света и оптического поглощения образцов двустенных углеродных нанотрубок с разным содержанием фтора;
- результаты термической модификации одностенных углеродных нанотрубок, полученных методом NiPco;
- структурные изменения образцов углеродных нанотрубок в результате модификации бромом и тионилхлоридом выявленные методом спектроскопии оптического поглощения.

Личный вклад соискателя. Соискателем разработана методика подготовки образцов углеродных нанотрубок для исследования методом спектроскопии оптического поглощения, произведен расчет зонной электронной структуры ряда одностенных углеродных нанотрубок, разработан и реализован алгоритм программы для построения теоретического спектра поглощения углеродных нанотрубок. Автор работы принимал непосредственное участие в регистрации спектров оптического поглощения, которая проводилась совместно с И.В. Юшиной, научным сотрудником Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. Обработка и интерпретация спектров оптического поглощения углеродных нанотрубок выполнены лично соискателем. Анализ и обобщение результатов выполнены совместно с научными руководителями.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на X тематическом семинаре Азиатско-Тихоокеанской Академии Материаловедения и III конференции «Материалы Сибири – Нанонаука и технология» (2–6 июня, 2003г., Новосибирск, Россия); 6 международной конференции «Фуллерены и атомные кластеры» (30 июня – 4 июля, 2003г., Санкт-Петербург, Россия); II Всероссийской конференции молодых учёных «Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии» (3–6 ноября, 2003 г., Томск, Россия); II конференции Азиатского консорциума по Вычислительному Материаловедению (14–16 июля, 2004г., Новосибирск, Россия); V семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (26–28 сентября, 2005г., Новосибирск, Россия); Международной школе-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (13–16 декабря, 2005г., Томск, Россия); Летней Школе по нанотрубам (3–15 июля, 2006г., Каргез, Франция); V Международной конференции «Уг-

лерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (18–20 октября, 2006г., Москва, Россия).

Публикации. Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 6 статьях и 8 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Общий объем работы составляет 125 страниц, включая 40 иллюстраций и 5 таблиц. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), методической части (гл. 2), основных результатов исследования и их обсуждения (гл. 3), заключения и списка цитируемой литературы из 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, изложены цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость результатов.

В первой главе приведен обзор литературы, посвященной особенностям электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок. Дано краткое описание наиболее распространенных способов синтеза углеродных нанотрубок, рассмотрены возможности методов оптической спектроскопии для структурной характеристики образцов одностенных углеродных нанотрубок. В заключении к главе сформулированы основные задачи и цели диссертации.

Во второй главе описывается методология применения оптической спектроскопии поглощения и квантово-химического моделирования для определения структуры углеродных нанотрубок.

Малый диаметр (порядка нанометра) и большая длина углеродной нанотрубки позволяют рассматривать этот объект как квазиодномерную периодическую систему. Из-за радиального ограничения волновой функции плотность электронных состояний в нанотрубе представлена набором пиков, симметричных относительно уровня Ферми – особенностей Ван Хофа (рис.1, а). Количество и положение этих особенностей зависит от геометрии трубы: диаметра и хиральности.

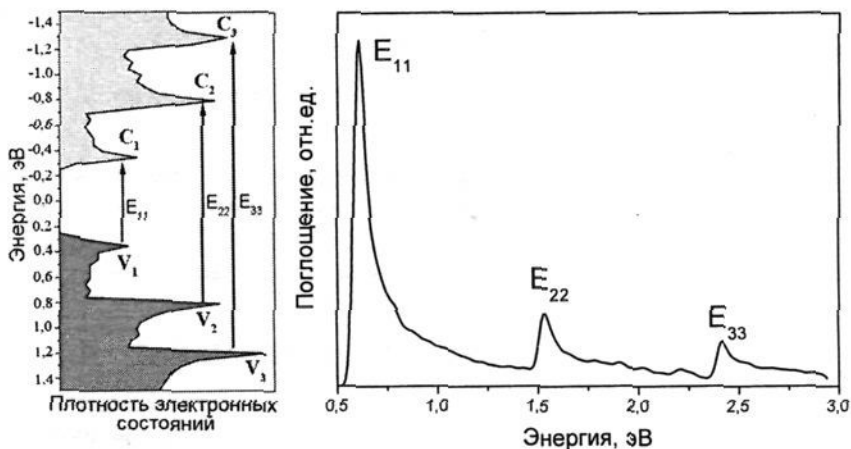


Рис. 1. Плотность электронных состояний (а) и оптический спектр поглощения (б), рассчитанные для нанотрубы (13,0).

Таким образом, каждая одностенная углеродная нанотруба обладает индивидуальной электронной структурой, особенности которой зависят от ее пространственной структуры. Электронные переходы между симметричными сингулярностями Ван Хова приводят к возникновению полос в оптическом спектре поглощения (рис. 1, б), анализ которых позволяет определить структуру углеродных нанотрубок, присутствующих в исследуемом материале. Необходимо отметить, что наблюдаемые в экспериментальном спектре полосы поглощения являются суперпозицией переходов Ван Хова всех присутствующих в образце нанотрубок. Это является одной из основных причин уширения полос экспериментального спектра поглощения. Оптические спектры поглощения углеродных нанотрубок, синтезированных разными методами, различаются числом и положением полос, однако в спектрах одностенных углеродных нанотрубок всегда имеются три характерные широкие полосы при $\sim 0,7$ эВ, $\sim 1,3$ эВ и ~ 2 эВ. Полосы поглощения, лежащие в энергетических диапазонах $0,6-1,3$ эВ и $1,3-2,0$ эВ, соответственно, относятся к разрешённым переходам между первыми (S_{11}) и вторыми (S_{22}) парами сингулярностей Ван Хова в полупроводниковых нанотрубках. Полосы в области $2,0-3,0$ эВ преимущественно связаны с первыми переходами Ван Хова в углеродных нанотрубках, имеющих металлическую проводимость.

В главе описывается методика подготовки образцов углеродных нанотрубок для исследования методом оптической спектроскопии поглощения. При разработке методики решался ряд задач, связанных с выбо-

ром материала подложки, дисперсионной среды для получения суспензии углеродных нанотрубок, разработкой устройства для нанесения полученной суспензии на подложку, а также разработкой подложкодержателя. В результате сформировалась следующая методика подготовки образцов для исследования методом оптической спектроскопии поглощения. Порошок, содержащий углеродный материал, смешивается с этанолом или гептаном (в случае модифицированных образцов) и подвергается обработке ультразвуком. Подготовленная суспензия наносится при помощи аэрографического устройства с принудительным впрыском на подогреваемую подложку. Среднее время нанесения составляет около 90 минут. Скорость подачи суспензии зависит от степени её дисперсности.

Регистрация оптических спектров поглощения проводилась на спектрофотометре Shimadzu UV 3101 PC в диапазоне 190 – 3200 нм. Для получения репрезентативной выборки каждый образец исследовался в 5 различных точках поверхности, затем производилось суммирование спектров и корректировка результирующего спектра вычитанием вкладов поглощения подложки и фона. Возникновение монотонного нелинейного фона (рис. 2, а) в спектре образца углеродных нанотрубок в дополнение к полосам поглощения вызвано присутствием частиц графита, металла и аморфного углерода, что подтверждается характером спектра поглощения графита (рис. 2, б). Спектр оптического поглощения графита может служить еще одним доказательством того, что рассматриваемые полосы относятся только к углеродным нанотрубам. Очевидно, что аппроксимация фона прямой линией, как предлагается в ряде работ, является грубой и может привести к значительным ошибкам при определении относительного содержания одностенных углеродных нанотрубок, особенно при их малом содержании и низкой интенсивности спектра поглощения. Поэтому, в нашем случае фон аппроксимировался затухающей экспонентой. После обработки спектра поглощения вышеуказанным способом, проводилось

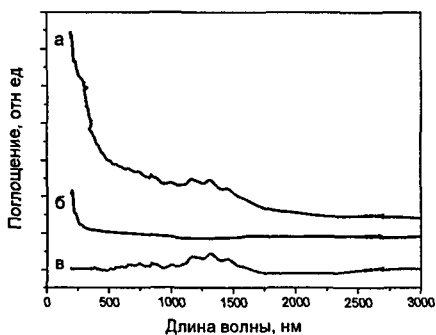


Рис. 2. Спектры оптического поглощения одностенных NiPco нанотрубок без коррекции (а) и с коррекцией фона (в) и спектр графита (б).

отнесение полос поглощения к электронным переходам в углеродных нанотрубках.

В главе кратко описаны приближения квантово-химического метода, используемого для расчета зонной структуры углеродных нанотрубок. Приведена методика подбора параметров эмпирического метода сильной связи по данным сканирующей туннельной спектроскопии. Описана методика построения плотности электронных состояний и теоретического спектра поглощения углеродной нанотрубки. Проводится обоснование выбора ряда одностенных нанотрубок для последующего расчета их электронной структуры. В этот ряд вошли нанотрубки с диаметрами в пределах диапазона 8–16 Å.

В третьей главе представлены результаты применения оптической спектроскопии поглощения для структурной характеристики образцов углеродных нанотрубок, полученных различными методами, а также исследования влияния химической

модификации на структуру образцов углеродных нанотрубок. Кроме оптической спектроскопии поглощения для характеристики образцов также использовались методы атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеноэлектронной спектроскопии и термогравиметрический анализ.

В разделе 1 приводятся результаты исследования влияния концентрации Ni/Co катализатора в испаряемом графитовом стержне на структуру электродуговых одностенных углеродных нанотрубок. Добавление металла-катализатора к испаряемому графитовому электроду является обязательным условием синтеза одностенных углеродных нанотрубок и позволяет получать нанотрубки, выход и структура которых зависит от состава и концентрации катализатора. Анализ оптической

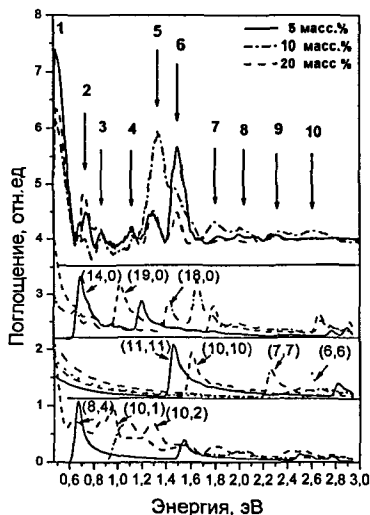


Рис. 3 Оптические спектры поглощения одностенных нанотрубок, синтезированных при 5, 10 и 20 масс.% содержании Ni/Co катализатора. Теоретические спектры, рассчитанные для зигзагообразных (19,0), (18,0), (14,0); креслообразных – (11,11), (10,10), (7,7), (6,6) и спиральных – (10,2), (10,1), (8,4) нанотрубок.

ских спектров поглощения образцов, полученных при 5, 10 и 20 масс.% содержании катализатора, показал, что для получения материала с максимальным содержанием одностенных углеродных нанотруб оптимальным является 5 и 10 масс.% содержание катализатора. Причем при 10 масс.% содержании катализатора отмечается увеличение в продуктах синтеза доли нанотруб с металлической проводимостью.

В разделе 2 рассматривается влияние отжига на структуру одностенных углеродных нанотруб, полученных диспропорционированием оксида углерода на частицах железа при высоком давлении (метод NiPco). Образцы, получаемые разными методами синтеза, обычно содержат не только связи одностенных нанотруб, но также частицы катализатора и аморфный углерод. Для удаления этих побочных продуктов, используются процедуры отжига образцов и обработки их в концентрированных кислотах. Термическое окисление материала, содержащего нанотрубы, применяется для очистки образцов от частиц аморфного углерода. Такая очистка может рассматриваться как термическая модификация материала. Методами оптической спектроскопии поглощения и термогравиметрии исследовано изменение структуры образцов одностенных углеродных нанотруб при отжиге в температурном интервале 100°C – 400°C. Анализ оптических спектров поглощения (рис. 4, а) показал, что разрушение нанотруб в исходном образце начинается при $T \sim 250^\circ\text{C}$. При отжиге очищенного материала, разрушение нанотруб происходит при чуть более высоких температурах $\sim 300^\circ\text{C}$. Полученные результаты согласуются с данными термогравиметрического анализа. Также показано, что углеродные нанотрубы в зависимости от типа проводи-

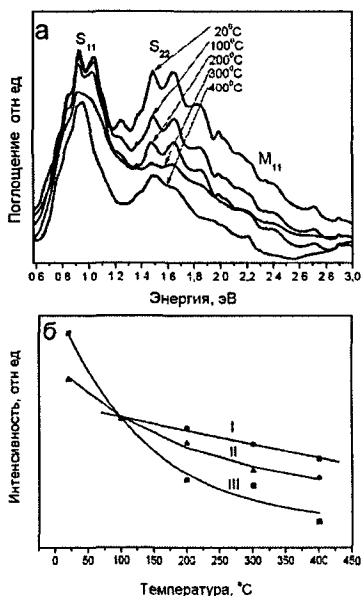


Рис. 4. а) Оптические спектры поглощения очищенного образца одностенных углеродных нанотруб, отожженного на воздухе при температурах от 100°C до 400°C в течение 30 минут. б) Зависимость интегральной интенсивности полос поглощения S₁₁ (кривая I), S₂₂ (кривая II) и M₁₁ (кривая III) оптических спектров очищенных нанотруб от температуры прогрева образца.

мости обладают различной термической стабильностью (рис. 4, б): повышение температуры нагрева образца приводит к постепенному разрушению полупроводниковых труб, в то время как большая часть металлических труб разрушается при температурах менее 250°C.

Из отношения интегральных интенсивностей полос поглощения, отвечающих электронным переходам в полупроводниковых и металлических нанотрубках, установлено относительное содержание нанотрубок с тем и другим характером проводимости, которое составило 87% и 13%, соответственно.

Раздел 3 посвящен исследованию влияния фторирования и дефторирования на структуру одностенных и двустенных углеродных нанотрубок. Фторирование является одним из наиболее эффективных способов химического преобразования углеродных нанотрубок – способом изменения их свойств, и, следовательно, дает перспективы более широкого применения материала.

Показано, что в результате фторирования образцов углеродных нанотрубок интенсивность линий поглощения существенно уменьшается (рис. 5), однако ряд полос проявляется более четко. Наличие полос в

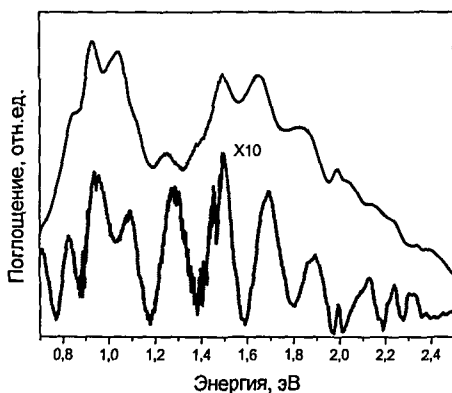


Рис. 5 Оптические спектры поглощения исходного (верхняя линия) и фторированного (нижняя линия) образцов одностенных углеродных нанотрубок.

нанотрубок относятся к (n,n-1) серии, т.е. их структура близка к креслообразным трубам, характеризующимся максимальным углом спиральности 30°.

Для проверки предположения об инертности данного типа нанотрубок к фторированию были проведены квантово-химические расчеты

в оптических спектрах поглощения фторированных образцов указывает на то, что некоторые нанотрубки остались нефторированными, либо присоединили небольшое количество фтора, не оказывающего заметного воздействия на плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Отнесение этих полос к оптическим переходам в одностенных углеродных нанотрубках указывает на то, что большинство нефторированных нанотрубок относятся к (n,n-1) серии, т.е. их структура близка к креслообразным трубам, характеризующимся максимальным углом спиральности 30°.

электронной структуры ряда углеродных нанотрубок, различающихся углом спиральности и имеющих близкий диаметр, полуэмпирическим методом AM1. Результаты расчета показывают, что энергия C-F связи увеличивается с уменьшением диаметра одностенной нанотрубки, монотонной зависимости от угла спиральности не наблюдается. Следовательно, причиной того, что углеродные нанотрубки (n, n-1) серии не фторируются, может являться их недоступность для фторирующего агента. Сохранение связок в результате фторирования, наблюдаемое с помощью просвечивающей электронной микроскопии, является косвенным подтверждением этого предположения. Кроме того, тот факт, что в спектре фторированного образца одностенных углеродных нанотрубок наблюдаются полосы, соответствующие нанотрубам (n, n-1) серии, может указывать на предпочтительность формирования в условиях газофазного синтеза тонких одностенных углеродных нанотрубок с большим углом спиральности.

Исследование исходных и фторированных образцов двустенных углеродных нанотрубок методами КР-спектроскопии и оптической спектроскопии поглощения выявило присоединение атомов фтора, главным образом, к внешним оболочкам нанотрубок. Фторирование приводит к проявлению тонкой структуры оптического спектра поглощения двустенных углеродных нанотрубок (рис. 6), что позволяет определить конфигурации внутренних углеродных нанотрубок. Оптические спектры поглощения образцов двустенных нанотрубок с разным содержанием фтора различаются числом полос, что указывает на различную реакционную способность нанотрубок к фтору. Термогравиметрическое и рентгенофотоэлектронное исследования показали, что удаление фтора из образца происходит начиная с 100°C, полное разложение фторированных частиц заканчивается при ~500°C. Термическое дефторирование образца двустенных

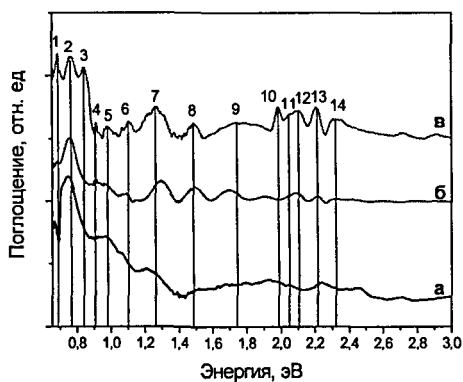


Рис. 6. Оптические спектры поглощения образца исходных двухстенных углеродных нанотрубок (а), а также образцов, фторированных в насыщенных (б) и ненасыщенных (в) парах BrF_3 . Состав образцов, оцененный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, составил $\text{CF}_{0,29}$ и $\text{CF}_{0,20}$ соответственно

углеродных нанотрубок практически не имеет воздействия на структуру внутренних оболочек, но заметно изменяет электронное состояние углерода внешних оболочек.

В разделе 4 приводятся результаты исследования взаимодействия молекулярного брома с образцами двустенных углеродных нанотрубок, полученными методом химического осаждения из газовой фазы. Сравнительное исследование исходного и бромированного образцов методом КР-спектроскопии показало значительное уменьшение интенсивности «дышащих» мод, относящихся к внешним оболочкам двустенных нанотрубок, что свидетельствует об их химической модификации. Рентгеноэлектронная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения зафиксировали изменения в электронном состоянии углерода образца, связанные с образованием ковалентных связей с кислородсодержащими группами и, возможно, с атомами брома. Квантово-химические расчеты энергии связи молекулы брома с поверхностью идеальной углеродной трубы показали предпочтительность образования молекуляр-

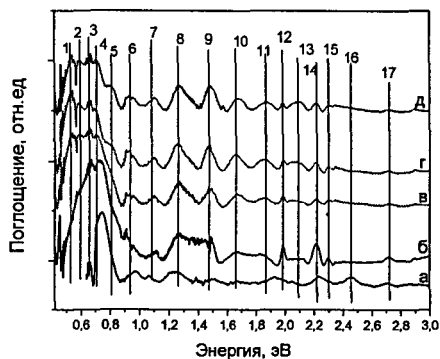


Рис. 7. Оптические спектры поглощения исходного (а) и модифицированного бромом (б) образцов. Изменение кривых поглощения модифицированного образца в процессе отжига при температурах 100°C (в), 200°C (г) и 400°C (д) в течение 30 минут на воздухе.

ных комплексов. Однако для дефектной трубы обнаружен большой выигрыш по энергии в результате распада молекулы брома и образования ковалентных связей с атомами, находящимися на зигзагообразных краях вакансии. Наличие адсорбированных и ковалентносвязанных форм брома в бромированном образце двустенных углеродных нанотрубок подтверждается характером термического разложения образца. По данным оптической спектроскопии поглощения (рис.7) электронная структура внутренних оболочек бромированных двустенных углеродных нанотрубок остается практически неизменной. В спектре поглощения модифицированного образца, как и в случае использования фтора, проявляется тонкая структура. Анализ оптических спектров поглощения показывает более высокую активность металлических нанотрубок по отношению к бром, что подтверждается литературными данными. Срав-

нение спектров поглощения отожженных модифицированных образцов со спектрами исходного бромированного и небромированного образцов показывает, что отжиг приводит к дальнейшему разделению полос.

Раздел 5 посвящен исследованию изменения структуры образцов одностенных углеродных нанотрубок в результате взаимодействия с тионилхлоридом, которое проведено на примере двух типов материалов, полученных методом лазерной абляции графита и методом NiPco. Взаимодействие углеродных нанотрубок с тионилхлоридом позволяет присоединить атомы хлора к атомам углерода, составляющим границы открытых концов нанотрубок или вакансий. Кроме того, в литературе показано, что такая модификация приводит к увеличению проводимости образцов одностенных углеродных нанотрубок.

На рисунке 8 представлены оптические спектры поглощения исходных NiPco-нанотрубок (вверху) и модифицированных (внизу). Видно, что модификация NiPco-материала тионилхлоридом, так же как и в случае применения других галогенов, приводит к проявлению тонкой структуры спектра поглощения. Чтобы проследить изменение спектра в результате модификации образца, было выполнено разложение полос спектра на составляющие. Анализ оптических спектров поглощения исходных и модифицированных тионилхлоридом образцов одностенных нанотрубок показал, что в результате модификации исчезают пики поглощения, относящиеся к электронным переходам в полупроводниковых нанотрубках с диаметрами 0,76 – 1,31 нм.

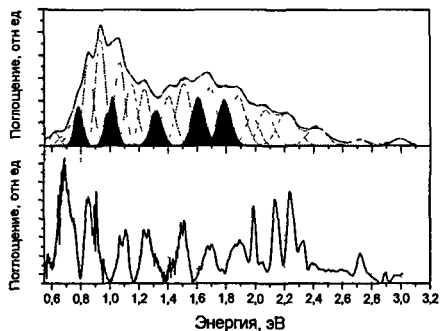


Рис. 8. Оптические спектры поглощения образцов NiPco-нанотрубок: очищенного (вверху) и модифицированного тионилхлоридом (внизу). Спектр исходного образца разложен на компоненты гауссовой формы, выделены полосы, которые исчезли в результате модификации нанотрубок.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика аэрографического нанесения одностенных и двустенных углеродных нанотрубок на подложку для исследования методом оптической спектроскопии поглощения.

2. Проведена оптимизация параметров эмпирического метода сильной связи для расчета энергий электронных переходов в углеродных нанотрубках, рассчитаны зонная электронная структура и оптические спектры поглощения ряда углеродных нанотрубок с диаметрами от 8 до 16 Å.

3. Обнаружено изменение оптического спектра поглощения образца одностенных углеродных нанотрубок в зависимости от содержания катализатора в испаряемом электроде. При 10 масс.% содержания Ni/Co катализатора отмечается увеличение в продуктах синтеза доли нанотрубок с металлической проводимостью.

4. Исследование влияния отжига на структуру образцов одностенных углеродных нанотрубок методом оптической спектроскопии поглощения показало, что в зависимости от типа проводимости углеродные нанотрубки обладают различной термической стабильностью. Нанотрубки с металлической проводимостью разрушаются при меньших температурах, чем полупроводниковые. Показано, что относительное содержание в образце нанотрубок с разным типом проводимости может быть оценено из отношения интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения.

5. Галогенирование образцов углеродных нанотрубок приводит к проявлению тонкой структуры оптического спектра поглощения, что указывает на то, что некоторые нанотрубки остались немодифицированными, либо присоединили небольшое количество атомов галогена, не оказывающее заметного воздействия на плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми.

6. Показано, что в двустенных углеродных нанотрубках химически модифицируются преимущественно внешние оболочки. Отжиг модифицированных образцов практически не оказывает воздействия на структуру внутренних оболочек, но заметно изменяет электронное состояние углерода внешних оболочек.

7. Сопоставление оптических спектров поглощения исходных и модифицированных бромом образцов углеродных нанотрубок показало преимущественное бромирование нанотрубок с металлической проводимостью, в то время как при взаимодействии образцов с тионилхлоридом модифицируются полупроводниковые нанотрубки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Gevko P.N., Okotrub A.V., Duda T.A., Khamidullina G.Z., Bulusheva L.G., Belavin V.V., Yushina I.V. Optical Absorption of Single-Wall Carbon Nanotubes Produced by Arc-Discharge Method with Different Concentration of Ni/Co Catalyst // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2004. – Vol. 12. – P. 287–292.

2. Bulusheva L.G., Gevko P.N., Okotrub A.V., Yudanov N.F., Yushina I.V., Flahaut E., Dettlaff-Weglikowska U, Roth S. Inertness of near-armchair carbon nanotubes towards fluorination // Electronic properties of novel nanostructures, XIX International Winterschool/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials, AIP Conference Proceedings – 2005. – Vol. 786. – P. 228–231.

3. Гевко П.Н., Окоотруб А.В., Булушева Л.Г., Юшина И.В., Dettlaff-Weglikowska U. Влияние отжига на оптические спектры поглощения одностенных углеродных нанотрубок // Физика твердого тела – 2006. – Т. 48, № 5. – С. 947–951

4. Булушева Л.Г., Окоотруб А.В., Гевко П.Н., Юданов Н.Ф. Влияние диаметра углеродной нанотрубки на характер C-F связи // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 106–109.

5. Gevko P.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Yudanov N.F., Yushina I.V., Grachev K.A., Pugachev A.M., Surovtsev N.V., Flahaut E. Optical absorption and Raman spectroscopy study of the fluorinated double-wall carbon nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures – 2006. – Vol. 14. – P. 233–238.

6. Bulusheva L.G., Gevko P.N., Okotrub A.V., Lavskaya Yu.V., Yudanov N.F., Yudanov L.I., Abrosimov O.G., Pazhetnov E.M., Boronin A.I., Flahaut E. Thermal behavior of the fluorinated double-walled carbon nanotubes // Chem. Mater. 2006. – Vol. 18. – P. 4967–4971.

7. Gevko P.N., Yushina I.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Annealing effect on the optical absorption of single-wall carbon nanotubes synthesized by HiPCO method // Proceedings. X APAM Topical Seminar and III Conference «Materials of Siberia» «Nanoscience and technology», Novosibirsk, Russia, June 2–6, 2003, P. 335 – 336.

8. Gevko P.N., Okotrub A.V., Duda T.A., Khamidullina G.Z., Bulusheva L.G. Optical absorption spectra of single-wall carbon nanotubes // Book of abstracts. 6th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», St.Petersburg, Russia, June 30 – July 4, 2003, P. 174.

9. Гевко П.Н., Окотруб А.В., Дуда Т.А., Хамидулина Г.З., Булушева Л.Г., Юшина И.В. Исследование структуры одностенных углеродных нанотруб методом оптической абсорбционной спектроскопии // Материалы II Всероссийской конференции молодых учёных «Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии», Томск, Россия, 3 – 6 ноября, 2003, С. 140 –141.

10. Gevko P.N., Okotrub A.V., Belavin V.V., Bulusheva L.G. Tight-binding simulation of optical absorption spectra for single-wall carbon nanotubes // Abstracts. Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science, Novosibirsk, Russia, July 14 – 16, 2004, P. 101.

11. Гевко П.Н., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Юшина И.В. Селективное окисление НРСО-нанотруб // Тезисы докладов Пятого семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, Россия, 26 – 28 сентября, 2005, С. 93

12. Гевко П.Н., Булушева Л.Г., Окотруб А.В., Юданов Н.Ф., Юшина И.В. Влияние фторирования на структуру двухстенных углеродных нанотруб // Сборник материалов Международной школы-конференции молодых ученых «Физика и химия наноматериалов», Томск, Россия, 13 – 16 декабря, 2005, С. 556 – 559

13. Gevko P.N., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Yudanov N.F., Flahaut E. Influence of fluorination on structure of double-wall carbon nanotubes // Abstracts. International school «NanoSciencesTech» – Summer school on nanotubes, Cargèse, Corsica, France, July 3 – 5, 2006, P. 82

14. Гевко П.Н., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Оптические спектры поглощения модифицированных двухслойных углеродных нанотруб // Материалы V Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Россия, 18 – 20 октября, 2006, С. 71

Изд. лиц ИД № 04060 от 20 02 2001

Подписано к печати и в свет 15.02.2007.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать офсетная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0 Тираж 100. Заказ №.11

Институт неорганической химии СО РАН.

Просп. Акад Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.