

ФУЛЛЕРЕНЫ, НАНОТРУБКИ И ОДНОМЕРНЫЕ НАНООБЪЕКТЫ

УДК 544.16

Я.В. Зауличный, Ю.М. Солонин, С.С. Петровская

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКИХ ПОЛОС И ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОЛУКОВИЦАХ

Ключевые слова: углеродные нанолуковицы, электронная структура, рентгеновский эмиссионный спектр, валентная зона, гибридизация

Особенности электронной структуры углеродных нанолуковиц исследованы методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и проанализированы в сравнении с наноалмазами, терморасширенным графитом и фуллеренами. Показано, что электронная структура углеродных нанолуковиц занимает промежуточное положение между электронными структурами графита и фуллерена. Выявлено, что значительный вклад в энергетическое распределение валентных электронов, принадлежащих разорванным связям вырожденных Sp -состояний частичек нанолуковиц, приводит к сужению SK_{α} -полосы эмиссии. Установлено, что расщепление вершины SK_{α} нанолуковиц связано с образованием $(\pi+\sigma)$ -подполосы в их валентной зоне за счет перекрытия πp_z - и σsp^2 -орбиталей внутри сферических атомных поверхностей.

Углеродные нанолуковицы обладают рядом уникальных свойств, которые преимущественно определяются электронной структурой. Так, нанолуковицы являются химически инертными материалами и могут использоваться в качестве смазок [1], но в то же время демонстрируют каталитическую активность в ряде химических реакций [2]. Широкий спектр уникальных свойств данных объектов обуславливает повышенное внимание к изучению особенностей их структуры и электронного строения. Однако если структурные характеристики углеродных нанолуковиц довольно подробно изучены, то исследованию их электронного строения уделялось значительно меньше внимания. Так, исследования нанолуковиц методами электронного спин-резонанса и спектроскопии характеристических потерь электронов [3, 4] позволили выявить особенности, характерные для вклада π -электронов, что дало возможность сделать вывод об их локализации в узких энергетических областях с

© Я.В. ЗАУЛИЧНЫЙ, Ю.М. СОЛОНИН,
С.С. ПЕТРОВСКАЯ, 2009

большим количеством разорванных связей, а это, по мнению авторов работ [3, 4], свидетельствует о том, что частички нанолуковиц не состоят из сплошных sp^2 -слоев. Исследование с помощью рентгеновской эмиссионной спектроскопии электронной структуры углеродных нанолуковиц [5] помогло обнаружить их отличие от структуры наноалмазов и углерода и показать, что значительная локализация слабосвязанных электронов в нанолуковицах является, по мнению авторов упомянутой работы, результатом наличия дефектов в графеновой сетке, а именно вакансий, которые появляются из-за дефицита поверхностных атомов алмаза во время отжига. Исследование $СК_\alpha$ -эмиссионных полос углеродных нанолуковиц [6] показало, что их электронные состояния на последней стадии превращения наноалмазов подобны графитным, в то время как спектры нанолуковиц, сформированных на промежуточной стадии отжига наноалмазов, характеризовались значительными отличиями от эмиссионной полосы графита. Однако тот факт, что спектры [6] получены с невысокой разрешающей способностью ($\sim 0,5$ эВ), в довольно узком диапазоне (275–285 эВ) и не исключают вероятности наложения в спектрах нанолуковиц полос $СК_\alpha$ от углеродных загрязнений, не позволяет проанализировать ширину и низкоэнергетическую часть спектров. Поэтому следует изучить $СК_\alpha$ -эмиссионные полосы нанолуковиц при большей разрешающей способности и в более широком энергетическом диапазоне.

Поскольку в модификациях углерода основной вклад в межатомное взаимодействие вносят электронные состояния p -типа, важно изучить характер энергетического распределения валентных электронов в углеродных нанолуковицах. Такие исследования целесообразно проводить с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Экспериментальная часть

Были исследованы углеродные нанолуковицы, синтезированные из наноалмазов, полученных в процессе детонационного синтеза [7].

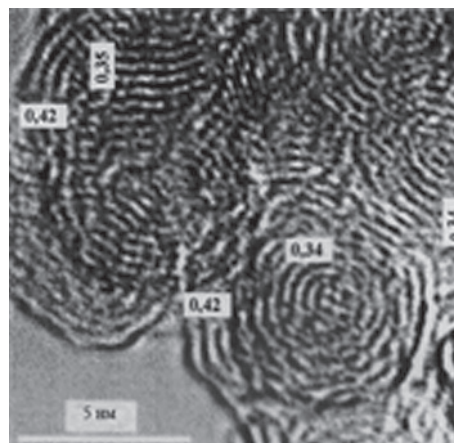


Рис. 1. Изображение углеродных нанолуковиц, полученное с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии

Частички наноалмазов со средним размером 5 нм отжигали в высоком вакууме (10^{-5} Па), как в работе [8], при 1230 К в течение 10 мин. Сформированные частички нанолуковиц характеризовались средним размером 5 нм и различными расстояниями между слоями, формирующими наночастичку. Внутренние слои частичек находились на значительно меньших (0,34 нм) расстояниях друг от друга, чем отдаленные от центра нанолуковицы (0,42 нм) (рис. 1).

$СК_\alpha$ -полосы эмиссии, исследованные в данной работе, были получены с помощью рентгеновского спектрометра РСМ-500 с аппаратурными искажениями 0,2 эВ при безмасляной откатке магниторазрядными насосами НОРД-250 до 10^{-4} Па. Дополнительное наложение $СК_\alpha$ -полос от паров углеводородов предотвращалось использованием азотной ловушки для вымораживания этих паров около анода.

Обсуждение результатов

Сравнение исследуемых $СК_\alpha$ -эмиссионных полос углеродных нанолуковиц с результатами, представленными в работе [6], показало (рис. 2), что форма полученных спектров подобна зарегистрированной авторами упомянутой работы от нанолуковиц, синтезированных при тем-

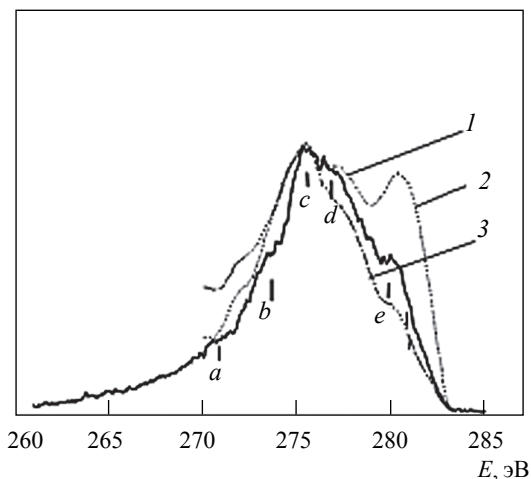


Рис. 2. SK_{α} -эмиссионные полосы нанолуковиц: 1 — зарегистрированные нами, 2 — полученные в работе [6] от нанолуковиц, синтезированных при 1800 К, 3 — полученные в работе [6] от нанолуковиц, синтезированных при 2140 К

пературе 1800 К. Энергетические положения основных особенностей данных эмиссионных полос совпадают, однако интенсивность высокоэнергетической особенности “e” в SK_{α} [6] значительно выше. За счет более высокой интенсивности пика “e” и слабой разделенности особенности “b” вершина полосы, полученной в работе [6], значительно шире вершины полосы в SK_{α} , зарегистрированной нами.

Поскольку нанолуковицы, которые исследовались в данной работе, были получены из частиц алмазных нанопорошков и их размеры приблизительно равны, необходимо в одинаковых условиях исследовать электронную структуру нанопорошков алмазов и нанолуковиц. Сравнение SK_{α} -полос эмиссии, полученных от алмазного нанопорошка и нанолуковиц (рис. 3, кривые 1 и 2), показало кардинальные отличия форм спектров: высокоэнергетический контур SK_{α} нанолуковиц значительно более смещен в длинноволновую сторону относительно аналогичного спектра в полосе наноалмаза, чем низкоэнергетический, особенно при $I > 0,6I_{\max}$. Поэтому слабовыраженный в спектре наноалмаза наплыв “e”, который является следствием су-

жения SK_{α} [9] из-за разорванных σsp^3 -связей, превратился в эмиссионной полосе нанолуковиц в четко выраженную особенность “e”. Кроме того, относительная интенсивность высокоэнергетического пика “e” при переходе от наноалмаза к нанолуковицам снижается и наблюдается появление дополнительной особенности “f” в спектре нанолуковиц. Вследствие такого смещения контуров при $I > I_c$ и $I > I_c$ главный максимум SK_{α} нанолуковиц стал значительно уже, чем в полосе наноалмазов. Сужение главного максимума SK_{α} -полосы нанолуковиц вызвано разрывом одной из четырех sp^3 -гибридных связей и образованием вместо нее π -связи, в которой энергетические уровни электронных состояний менее расщеплены, чем при sp^3 -гибридизации.

Поскольку расстояния между сфероидальными слоями в нанолуковицах близки к аналогичным расстояниям в терморасширенном графите, необходимо сравнить их эмиссионные полосы (рис. 3, кривые 1 и 3). Видно, что спектры значительно отличаются, особенно в высокоэнергетической ветке: SK_{α} -полоса нанолуковиц уже на 0,2÷1,0 эВ, а ее вершина смещена на 0,8 эВ в низкоэнергетическую сторону относительно пика “c” в графите.

Длинноволновый контур SK_{α} -полосы нанолуковиц в основном совпадает с подобным контуром графита, за исключением особенности “b”, которая в нанолуковицах более интенсивна и значительно лучше разрешена. Выявленное сужение SK_{α} -полосы нанолуковиц по сравнению с графитной связано, вероятно, со значительным вкладом p_z -состояний, незадействованных в связях в силу небольшого размера частиц нанолуковиц, а также за счет разорванных sp^2 -связей сферических фрагментов, как это наблюдалось для ультрамягких рентгеновских полос нанопорошков целого ряда кристаллических соединений [10–14]. К тому же вследствие значительно меньшей степени перекрытия $p_{\pi}(p_z)$ -орбиталей над сфероидальными поверхностями расщепление π -уровней должно быть меньшим, что приводит к сужению SK_{α} в высокоэнергетической области. Наряду с этим в SK_{α} -эмиссионном спектре нанолуковиц главный макси-

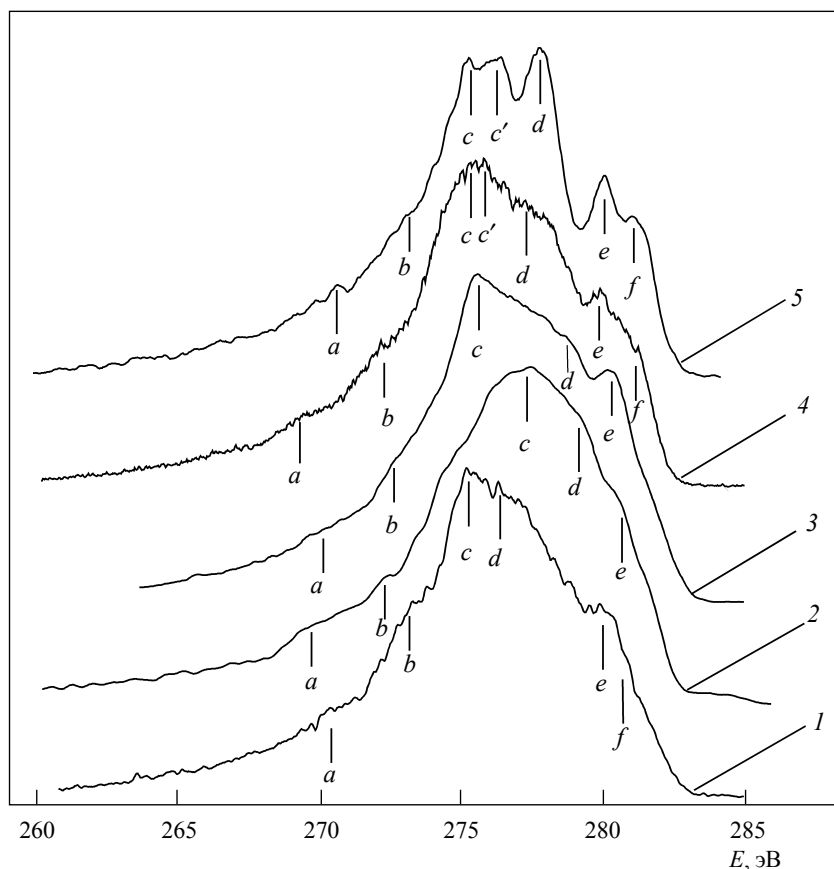


Рис. 3. Эмиссионные SK_{α} -полосы: 1 — углеродных нанолуковиц, 2 — наноалмазов, 3 — терморасширенного графита, 4 — фуллерита (5 мА), 5 — фуллерита (2,5 мА)

мум расщеплен на две особенности “*c*” и “*d*”, а в высокоэнергетическом контуре π -подполосы проявляется особенность “*f*”. Наличие такой тонкой структуры SK_{α} -полосы нанолуковиц приводит к необходимости сравнить ее с SK_{α} -эмиссионным спектром фуллерита, характерной особенностью которого является расщепление вершины SK_{α} и π -подполосы (рис. 3, кривые 1, 4, 5). Как видно из данного рисунка, форма спектра нанолуковиц ближе всего к форме спектра фуллерита C_{60} , полученного при анодном токе 5 мА (кривая 4).

Поскольку при исследовании фуллерита C_{60} была выявлена зависимость соотношения интенсивностей двух центральных пиков SK_{α} от величины анодного тока (т. е. от глубины прогрева образца), целесообразно спектр нанолу-

ковиц сравнить с SK_{α} -полосой фуллерита C_{60} , полученной при более мягком режиме — при анодном токе $I_a = 0,25$ мА (рис. 3, кривые 1 и 5).

Из сравнения эмиссионных полос нанолуковиц и фуллерита видно, что в низкоэнергетической ветке контуры SK_{α} фактически совпадают, только наплывы “*b*” в спектре нанолуковиц имеют несколько большую интенсивность. В то же время расщепленный главный максимум SK_{α} нанолуковиц уже максимума полосы фуллерита, но при $I = 0,75I_{\max} SK_{\alpha}$ ширина полос одинакова. Особенности “*e*” и “*f*” спектра нанолуковиц по энергии совпадают с π -подполосами “*e*” и “*f*” в спектре фуллерита, однако за счет большей интенсивности особенности “*f*” полоса фуллерита несколько расширена в этой области.

Наличие таких общих особенностей в CK_{α} -полосах фуллерита и нанолуковиц приводит к мысли о подобии их электронной структуры. В то же время наличие особенности “ f ” на π -полосе нанолуковиц и отсутствие ее в спектрах графита свидетельствует о расхождении в π -взаимодействиях p_z -орбиталей в нанолуковицах и в графите. Более того, можно предположить, что особенности “ e ” и “ f ” аналогично таковым в фуллерите отображают разную степень π -перекрывания p_z -орбиталей над сферическими поверхностями нанолуковиц. Однако, в отличие от фуллерена, где расщепление π -полосы на особенности “ e ” и “ f ” [15, 16] вызвано расхождением в степени π -перекрывания над сферической поверхностью p_z -орбиталей атомов, находящихся на расстоянии 0,139 и 0,144 нм, в нанолуковицах в одном слое такое π -перекрывание p_z -орбиталей одинаково, поскольку расстояния между соседними связанными sp^2 -гибридными σ -связями равны в каждой отдельной сфере. Вместе с тем по мере углубления в частички нанолуковиц кривизна сферических атомных поверхностей возрастает, в результате чего уменьшается степень π -перекрывания p_z -орбиталей над поверхностью сферы и увеличивается внутри нее. Вследствие такого непрерывного изменения степени π -перекрывания особенность “ f ” CK_{α} -полосы нанолуковиц оказывается слаборазделенной и проявляется лишь в виде перегиба, а не четко разделенного пика, как в спектре фуллерита.

Увеличенное π -перекрывание p_z -орбиталей внутри сферических атомных поверхностей в нанолуковицах значительно меньше, чем в фуллерене. Однако оно возрастает по мере углубления в частицы нанолуковиц. Вследствие этого в нанолуковице, как и в фуллерене, могут возникать внутри сферы смешанные $(\pi+\sigma)$ -подполосы за счет некоторого перекрывания πp_z -состояний и sp^2 -гибридных орбиталей. Образование таких подполос должно привести к возникновению новых максимумов плотности валентных состояний в области энергий, которая отвечает наиболее высокоэнергетическим sp^2 -состояниям π -полос, отражающимся в главном максимуме. Поэтому CK_{α} -полоса эмиссии нанолуковиц расщеплена на две четко разделенные особенности “ c ” и “ d ”.

Возникновение этих смешанных $(\pi+\sigma)$ -связывающих состояний возможно благодаря тому, что поверхность алмазных наночастичек покрыта графеновым sp^2 -атомным слоем, который препятствует росту 001-плоских графеновых слоев после разрыва sp^3 -гибридных связей. Кроме того, лапласовское давление из-за поверхностного натяжения приводит к искривлению графеновых слоев в такой степени, что возникают указанные $(\pi+\sigma)$ -смешанные связывающие состояния, которые стабилизируют промежуточную нанолуковичную структуру.

Таким образом, изучение особенностей энергетического распределения валентных электронов в углеродных нанолуковицах показало, что их электронная структура занимает промежуточное положение между электронными структурами графита и фуллерена.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 4481).

Особливості електронної структури вуглецевих оніонів досліджено методом ультрам'якої рентгєнєвської емїсійної спектроскопї та проаналїзовано порївною з наноалмазами, терморозширеним графїтом і фулеренами. Показано, що електронна структура вуглецевих онїонїв має промїжне становище мїж електронними структурами графїту й фулерену. Виявлено, що значний внесок в енергетичний розподїл валентних електронїв, якї належать до розірваних зв'язкїв вироджених Sp -станїв частинок онїонїв, призводить до звуження CK_{α} -смуги емїсїї. Встановлено, що розщеплення вершини CK_{α} онїонїв пов'язано з утворенням $(\pi+\sigma)$ -пїдсмуги в їхній валентній зонї за рахунок перекриття πp_z - та sp^2 -орбіталей усерединї сферичних атомних поверхонь.

Ключовї слова: вуглецевї онїони, електронна структура, рентгєнєвський емїсійний спектр, валентна зона, гїбридизація

Electronic structure peculiarities of carbon onions have been investigated by means of the ultrasoft X-ray emission spectroscopy and analyzed in comparison with those of nanodiamond, thermally exfoliated graphite and fullerenes. It has been revealed that the electronic structure of carbon onions takes up an intermediate position between that of graphite and fullerene. It has been revealed that substantial contribution into the energy redistribution of valence electrons in broken bonds of Sp -states of onions particles results in a narrowing of the CK_{α} -emission band. It has been elucidated that top splitting of the onions CK_{α} is connected with formation of the $(\pi+\sigma)$ -subband in a valence band owing to the overlapping of πp_z - and sp^2 -orbitals inside spherical atomic surfaces.

Key words: carbon onions, electronic structure, X-ray emission spectra, valence band, hybridization

- Hirata A., Igarashi M., Kaito T. Study on Solid Lubricant Properties of Carbon Onions Produced by Heat Treatment of Diamond Clusters or Particles // Tribology Int. — 2004. — № 37. — P. 899–905.
- The catalytic use of onion-like carbon materials for Styrene Synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene / Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — № 41. — P. 1885–1888.
- Structure and electronic properties of carbon onions / Tomita S., Sakurai T., Ohta H. et al. // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 114. — P. 7477–7482.
- Electron energy-loss spectroscopy of carbon onions / S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto // Chem. Phys. Lett. — 1999. — V. 305. — P. 225–229.
- X-ray emission studies of valence band of nanodiamonds annealed at different temperatures / Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kuznetsov V.L. et al. // J. Chem. Phys. A. — 2001. — V. 105. — P. 9781–9787.
- Soft X-ray spectroscopy and quantum chemistry characterization of defects in onion-like carbon produced by nanodiamond annealing / L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, V.L. Kuznetsov, D.V. Vyjalikh // Diamond and Related Materials. — 2007. — № 16. — P. 1222–1226.
- Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy / O.O. Mykhaylyk, Y.M. Solonin, D.N. Batchelder, R. Brydson // J. Appl. Phys. — 2005. — V. 97. — P. 074302–074318.
- Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, V.M. Titov // Chem. Phys. Lett. — 1994. — V. 222. — P. 343–348.
- Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из сильнонеравновесной углеродной плазмы / Е.А. Жураковский, В.И. Трефилов, Я.В. Зауличный, Г.И. Саввакин // Доклады АН СССР. — 1985. — Т. 284. — С. 1360–1365.
- Жураковский Е.А., Зауличный Я.В., Неишор В.С. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // Порошковая металлургия. — 1991. — № 1. — С. 72–76.
- Зауличный Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. Ч. I. Нитрид титана // Порошковая металлургия. — 1999. — № 7–8. — С. 75–85.
- Зауличный Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. Ч. II. Карбид титана // Порошковая металлургия. — 1999. — № 9–10. — С. 75–84.
- Зауличный Я.В. Рентгеноэлектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO_3 // Фізика і хімія твердого тіла. — 2002. — № 3. — С. 623–628.
- Зауличный Я.В. Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів // Фізика і хімія твердого тіла. — 2002. — № 3. — С. 312–314.
- Зауличный Я.В., Солонин Ю.М., Звезда С.С. Особенности рентгеновских СК_α -спектров эмиссии фуллере-на C_{60} // Доповіді НАНУ. — 2004. — № 9. — С. 76–80.
- Зауличный Я.В., Солонин Ю.М., Звезда С.С. Рентгено-спектральное исследование валентной полосы фуллеренов // Сб. “Наносистемы. Наноматериалы. Нанотехнологии”. — К.: ИПМ НАНУ, 2005. — № 3. — С. 619–624.