Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 6, с. 343 – 348 © 2012 г. 25 марта

Новый способ направленной модификации электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения каналов металлической медью из жидкой фазы

М. В. Харламова[1], *Дж. Ниу*[×2]

Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

[×] *Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, PA 19104 Philadelphia, USA*

Поступила в редакцию 20 декабря 2011 г.

После переработки 8 февраля 2012 г.

Предложен и успешно реализован способ заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок металлической медью путем пропитки водным раствором нитрата меди с последующей термической обработкой. Продемонстрировано, что внедрение металлической меди в каналы нанотрубок приводит к донорному допированию, сопровождающемуся увеличением энергии Ферми нанотрубок и переносом электронной плотности с внедренных наночастиц металла на стенки нанотрубок

Уникальные структурные и физические свойства одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ), которые обусловливают широкий спектр их возможных применений в наноэлектронике и других областях, сделали нанотрубки объектом пристального внимания исследователей в течение последних почти двух десятилетий [1, 2]. Наибольший интерес представляет поиск методов направленной модификации электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок, поскольку именно эти характеристики важны для практического применения устройств на основе ОСНТ [3].

В связи со сложностью синтеза ОСНТ с заданными электронными свойствами контроль электронной структуры ОСНТ может быть осуществлен путем направленного формирования дефектов, химической модификации внешней поверхности нанотрубок и заполнения внутренних каналов ОСНТ [4–9]. Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок соответствующим материалом может привести к созданию нового класса функциональных нанокомпозитов, электронная структура которых будет определяться свойствами нанотрубок и внедренного вещества. Внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) или акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может приводить к увеличению или уменьшению электронной плотности на стенке нанотрубки и переходу в, соответственно, металлическое или полупроводниковое состояние [10]. Имеется множество работ, посвященных заполнению каналов одностенных углеродных нанотрубок различными соединениями и простыми веществами с использованием разных подходов, основанных на заполнении нанотрубок в процессе роста или внедрении из газовой или жидкой фазы после синтеза ОСНТ [11–15]. В наших предыдущих работах мы проводили модификацию электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем внедрения в их каналы электрон-акцепторных соединений [16–19]. В то же время особый интерес представляет заполнение каналов нанотрубок донорами электронов (в простейшем случае металлами). Так, в работе [20] впервые было показано, что допирование атомами металла может приводить к увеличению электронной плотности на стенке нанотрубки и усиливать ее металличность. Для заполнения нанотрубок металлами обычно применяют метод заполнения из газовой фазы [21]. Однако в большинстве случаев при использовании данного метода происходит заполнение треугольных полостей между отдельными нанотрубками в пучке, поскольку металлам как донорам электронов энергетически более выгодно кристаллизоваться на внешней поверхности одностенных углеродных нанотрубок, а не во внутренних каналах [22]. Использование метода заполнения нанотрубок из жидкой фазы (с применением раствора соли) с последующей термической обработкой позволяет исключить кристаллизацию металлических наночастиц на внешней поверхности нанотрубок благодаря включению в процесс синтеза стадий фильтрации и многоступенчатого промывания. Кроме того, синтез образцов, содержащих интеркалированное вещество только во внутреннем канале нанотрубок, позволяет исследовать модификацию электронной структуры нанотрубок, пренебрегая влияни-

[1] e-mail: mv.kharlamova@gmail.com

[2] J. J. Niu.

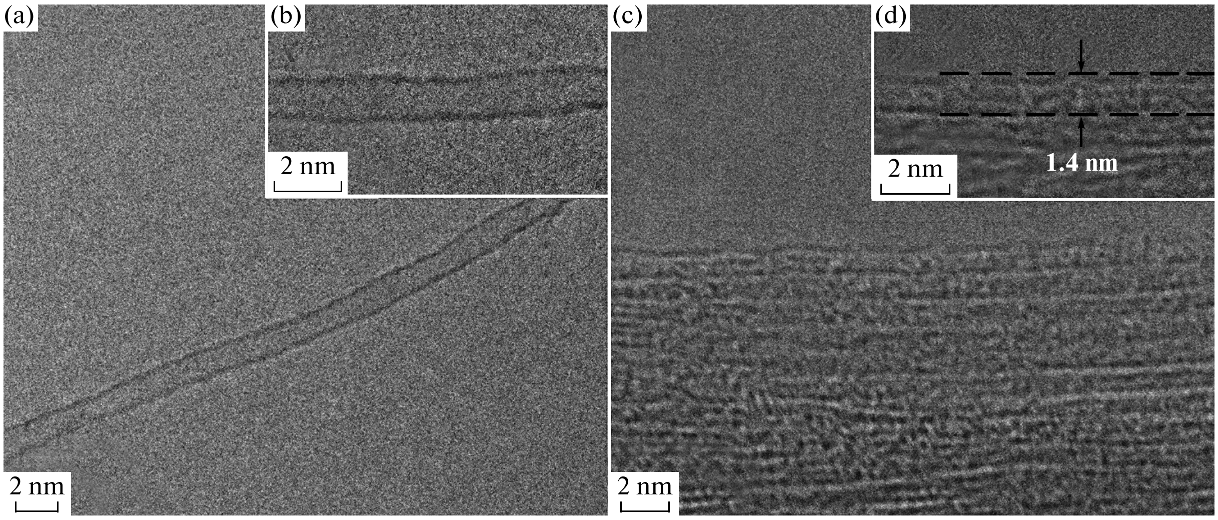

Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения исходных нанотрубок (a), (b) и нанокомпозита Cu@ОСНТ (c), (d)

ем со стороны наночастиц на поверхности ОСНТ, а следовательно, увеличивать точность спектроскопических исследований, которая необходима для дальнейшего практического применения устройств на основе одностенных углеродных нанотрубок. В данной работе был предложен и успешно реализован новый способ заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок металлической медью путем пропитки нанотрубок водным раствором нитрата меди с последующей термической обработкой. Впервые исследовано влияние внедренных наночастиц меди на электронную структуру нанотрубок.

Для заполнения были использованы коммерчески доступные одностенные углеродные нанотрубки (Carbon Solutions Inc.). На первом этапе синтеза ОСНТ были открыты с помощью температурной обработки при 500 °C на воздухе в течение 30 мин. Далее навеску (0.015 г) открытых одностенных углеродных нанотрубок помещали в насыщенный раствор нитрата меди (150.0 г $Cu(NO_3)_2$ в 100 г H_2O при 25 °C). Полученную смесь подвергали воздействию ультразвука в течение 15 мин, и проводили заполнение в течение 72 ч при комнатной температуре. Затем нанотрубки отфильтровывали, промывали и высушивали при 150 °C в течение 8 ч. Потом проводили отжиг образца при 500 °C в токе водорода в течение 2.5 ч. При этом происходили разложение нитрата меди и восстановление оксида меди с образованием металлической меди по реакциям

$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2, \qquad (1)$$

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O. \qquad (2)$$

Полученный нанокомпозит был обозначен как Cu@ОСНТ.

Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния осуществляли на рамановском микроскопе Renishaw InVia с использованием лазеров с длинами волн 514 (Ar, 20 мВт), 633 (HeNe, 17 мВт) и 785 (NIR, 300 мВт) нм. Изучение микроструктуры образца Cu@ОСНТ проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали с использованием монохроматического Al K_α-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 свежеочищенную поверхность металлического индия. Размер анализируемой области составлял 300×700 мкм. Спектры обрабатывались сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона.

Для исследования заполнения каналов нанотрубок была использована просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения. На рис. 1 представлены микрофотографии исходных незаполненных нанотрубок (рис. 1a, b) и данные, полученные для образца Cu@ОСНТ (рис. 1c, d). Из этих данных следует, что в нанокомпозите наблюдается заполнение внутренних каналов ОСНТ. Степень заполнения каналов нанотрубок, рассчитанная как отношение длины заполненных участков нанотрубок к общей длине измеренных участков ОСНТ, составляет 40%. Следует отметить, что ввиду различий в электронной структуре и массе заполненные нанотрубки могут быть отделены от незаполненных путем последовательных стадий градиентного ультрацентрифугирования в растворе поверхностно-активного вещества и фильтрации (по методике, аналогичной способу разделения ОСНТ по типу проводимости и диаметру) [23].

Для определения элементного состава образца заполненных нанотрубок было проведено его исследование с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2 приведен характерный обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр композита Cu@ОСНТ. В спектре присутствуют пики углерода, меди, индия и кислорода, отвечающие соответствующим степеням окисления. Следует отметить, что пик индия относится к индиевой подложке, на которой проводили съемку образца, а пик кислорода, вероятно, обусловлен формированием связей C=O и C–OH на внешней поверхности ОСНТ после процедуры открытия их концов.

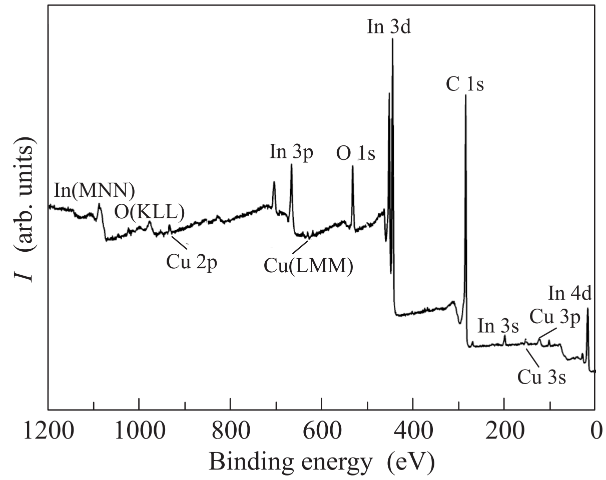

Рис. 2. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр нанокомпозита Cu@ОСНТ

Для подтверждения образования металлической меди в процессе синтеза нанокомпозита был получен Cu2p рентгеновский фотоэлектронный спектр образца заполненных нанотрубок (рис. 3). Энергетическое положение максимумов пиков дублета в спектре (при 932.59 и 952.44 эВ) и соотношение их интенсивностей отвечают меди в нулевой степени окисления. Кроме того, в спектре отсутствуют дополнительные пики, соответствующие окисленной меди. Таким образом, в образце присутствует только металлическая медь. Следует отметить, что, вероятно, стенки нанотрубки предохраняют медь от окисления. В обычных условиях металлическая медь окисляется на воздухе, в то время как для меди в составе нанокомпозита Cu@ОСНТ не наблюдалось образования оксида даже после года хранения на воздухе.

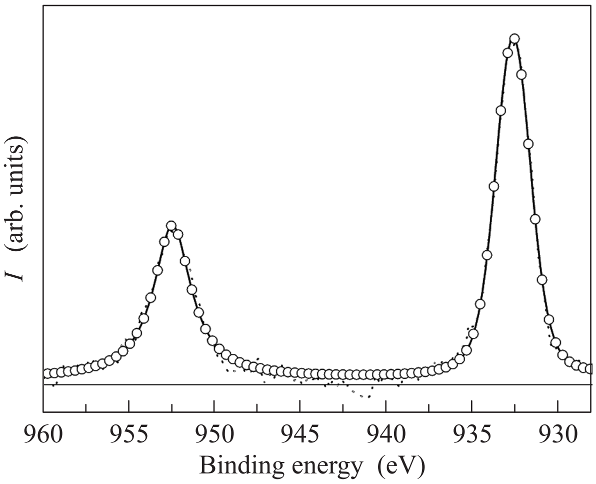

Рис. 3. Cu2*p* рентгеновский фотоэлектронный спектр нанокомпозита Cu@ОСНТ

Электронная структура исходных нанотрубок и ОСНТ в составе нанокомпозита Cu@ОСНТ была изучена методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рис. 4 представлены G-области спектров комбинационного рассеяния ОСНТ и композита Cu@ОСНТ, полученных при энергии возбуждающего излучения 2.41, 1.96 и 1.58 эВ (λ_{ex} = 514, 633 и 785 нм соответственно). В табл. 1 приведены данные о положении пиков в G-области. Из этих данных следует, что в спектрах композита Cu@ОСНТ наблюдается сдвиг G-полос по сравнению с незаполненными ОСНТ в низкочастотную область на 1–4 см$^{-1}$. При этом величина сдвига зависит от энергии применяемого лазера. Например,

Таблица 1

Положение G-полос в спектрах комбинационного рассеяния для ОСНТ и композита Cu@ОСНТ

Образец	$E_{\text{лазера}}$, эВ	G-область, см$^{-1}$		
		$G^-_{\text{метал}}$	$G^-_{\text{п/п}}$	G^+
ОСНТ	2.41	1556	1570	1592
Cu@ОСНТ		1554 (−2)*	1569 (−1)	1592
ОСНТ	1.96	1544	1566	1589
Cu@ОСНТ		1546 (+2)	1564 (−2)	1589
ОСНТ	1.58	1559	1573	1593
Cu@ОСНТ		1557 (−2)	1572 (−1)	1589 (−4)

*В скобках указаны величины сдвигов характеристических мод в спектрах образца Cu@ОСНТ по сравнению с незаполненными ОСНТ (погрешность измерений ±0.5 см$^{-1}$)

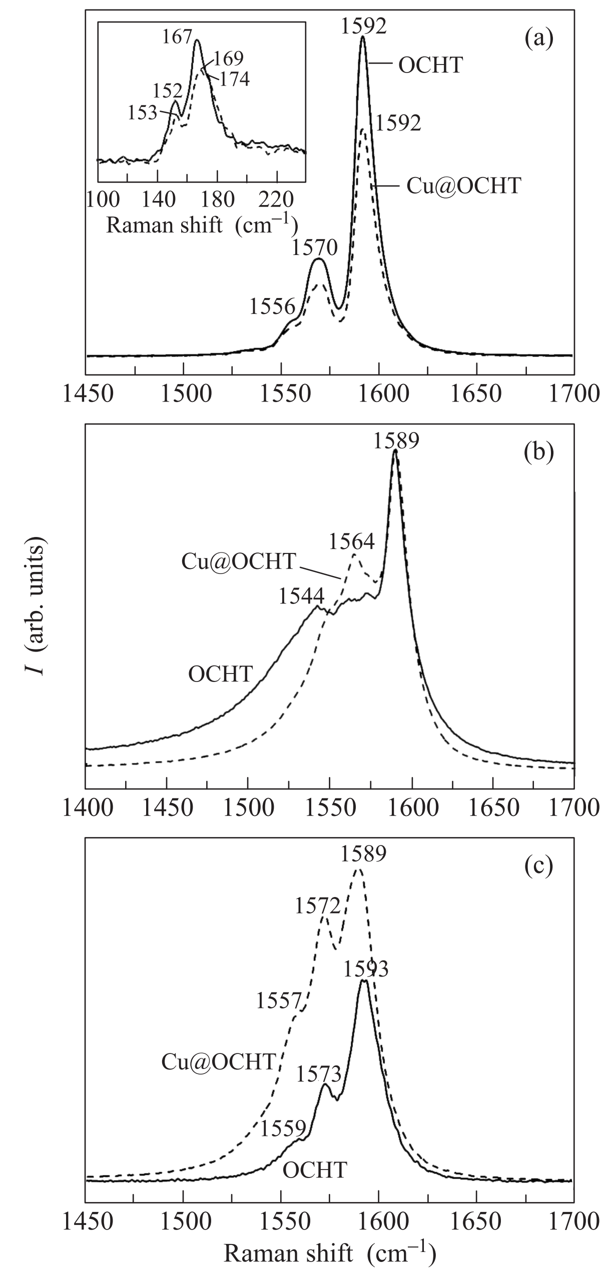

Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния для ОСНТ и нанокомпозита Cu@ОСНТ в G-области, измеренные при энергиях лазера [эВ]: 2.41 (a), 1.96 (b) и 1.58 (c). На врезке на рис. 4a показаны RBM-области спектров комбинационного рассеяния ОСНТ и Cu@ОСНТ

при использовании лазеров с энергиями 2.41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) и 1.96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) положение G^{+}-моды не изменяется, а при использовании лазера с энергией 1.58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) происходит сдвиг на 4 см$^{-1}$. Вероятно, модификация спектров при заполнении нанотрубок свидетельствует об изменении электронной структуры ОСНТ вследствие переноса электронной плотности между стенками нанотрубок и внедренными наночастицами. Одновременно в RBM-области спектра Cu@ОСНТ, полученного при использовании лазера с энергией 2.41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) (см. врезку на рис. 4a), наблюдается незначительный сдвиг полос (на 1–2 см$^{-1}$) в высокочастотную область. Это может соответствовать незначительному изменению диаметра нанотрубок при внедрении в их каналы наночастиц меди.

Следует отметить существенное изменение соотношения интенсивностей пиков G-моды в спектрах нанокомпозита Cu@ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1.96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1.58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) (рис. 4b, c). Наблюдаемое изменение профиля G-моды в спектрах при заполнении нанотрубок медью, вероятно, свидетельствует об увеличении содержания в образце металлических трубок вследствие перехода полупроводниковых трубок в металлическое состояние.

На рис. 5 приведены C1s рентгеновские фотоэлектронные спектры для исходных ОСНТ и нанокомпозита Cu@ОСНТ. При этом C1s-спектр чистых нанотрубок описывается одной компонентой, максимум которой расположен при 284.38 эВ. Спектр нанoком-

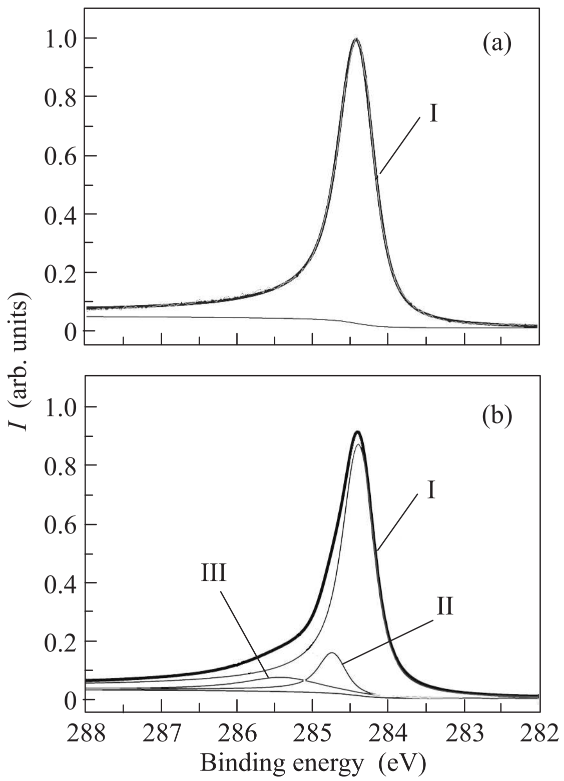

Рис. 5. C1s рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных ОСНТ (a) и композита Cu@ОСНТ (b)

Таблица 2

Спектральные параметры компонент рентгеновских фотоэлектронных спектров чистых нанотрубок и образца Cu@ОСНТ

Образец	Регион	Компонента	Отнесение	Относительная интенсивность	Спектральные параметры		
					Положение пика, эВ	Гауссова ширина, эВ	Лоренцева ширина, эВ
ОСНТ	C1s	I	sp^2	1.000	284.38	0.352	0.197
Cu@ОСНТ	C1s	I	sp^2 ОСНТ	0.822	284.36	0.268	0.315
		II	sp^2 Cu@ОСНТ	0.132	284.71	0.244	0.246
		III	Лок. взаимод.	0.046	285.34	0.462	0.957
	Cu2p	I	Металлич. Cu	1.000	932.59	1.960	0.846

позита Cu@ОСНТ может быть описан с использованием трех компонент (табл. 2). Компонента I, максимум которой соответствует энергии связи 284.36 эВ, имеет параметры, схожие с параметрами пика чистых ОСНТ. Поэтому она, вероятно, относится к незаполненным нанотрубкам. Компоненты II и III соответствуют нанокомпозиту Cu@ОСНТ. При этом компонента II имеет параметры пика, схожие с таковыми для компоненты I, тогда как компонента III обладает значительно большей полушириной. Возникновение компоненты II, максимум которой сдвинут в сторону больших энергий связи относительно компоненты I, может быть связано с изменением работы выхода электронов ОСНТ вследствие увеличения энергии Ферми. При этом величина сдвига уровня Ферми приблизительно равна величине сдвига компоненты II относительно компоненты I и составляет 0.35 эВ. Такое поведение системы, вероятно, обусловлено переносом электронной плотности с внедренных наночастиц меди на стенки нанотрубок, т.е. происходит донорное допирование ОСНТ [10]. Этот вывод согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 4): как было сказано выше, в рамановских спектрах композита Cu@ОСНТ происходят сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую область и переход к профилю, характерному для металлических ОСНТ. Возникновение менее интенсивной и более уширенной компоненты III в спектрах РФЭС, вероятно, связано с локальными взаимодействиями углеродных атомов с атомами внедренных металлических наночастиц [16].

Для описания изменения зонной структуры одностенных углеродных нанотрубок при заполнении их каналов медью может быть предложен следующий механизм. Вероятно, при внедрении металла в каналы полупроводниковых ОСНТ происходит смещение уровня Ферми в зону проводимости, поскольку положение первой сингулярности Ван Хова полупроводниковых нанотрубок, определенное из данных спектроскопии оптического поглощения в наших предыдущих работах [10, 16], составляет 0.31 эВ, а величина сдвига уровня Ферми, определенная из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, равна 0.35 эВ. Поэтому наблюдается переход трубок в металлическое состояние, что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния. Одновременно при заполнении металлических нанотрубок также происходит сдвиг уровня Ферми. При этом он остается ниже первой сингулярности Ван Хова, которая в случае исходных металлических нанотрубок располагалась при 0.86 эВ [10, 16]. На рис. 6 представлены схемы зонных структур исходных полупроводниковых и металлических одностенных углеродных нанотрубок, а также сдвига уровня Ферми нанотрубок при заполнении их каналов медью.

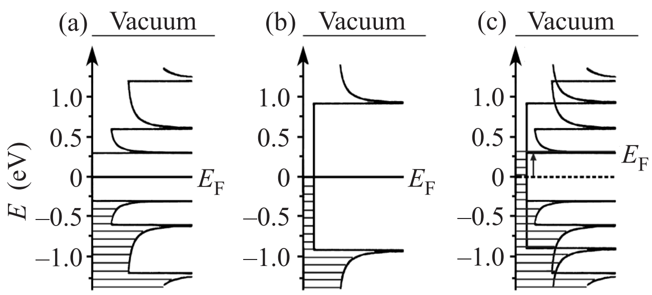

Рис. 6. Схемы зонных структур исходных полупроводниковых (a) и металлических (b) одностенных углеродных нанотрубок, а также сдвига уровня Ферми нанотрубок при заполнении их каналов медью (c)

Таким образом, для нанокомпозита Cu@ОСНТ наблюдается согласование результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которые свидетельствуют о переносе электронной плотности с внедренных наночастиц металлической меди на стенки нанотрубок, т.е. происходит донорное допирование одностенных углеродных нанотрубок. При этом наблюдается переход полупроводниковых нанотрубок в металлическое состояние.

Харламова М.В. выражает благодарность Ю.Г. Гогоци (Drexel University, USA) за предоставление одностенных углеродных нанотрубок для синтеза, В.Н. Мочалину (Drexel University, USA) за исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния и Л.В. Яшиной (ОАО "Гиредмет", Россия) за исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

---

1. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
2. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim et al., Nature **391**, 62 (1998).
3. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, Nature **393**, 49 (1998).
4. P. Ayala, R. Arenal, A. Loiseau et al., Rev. Mod. Phys. **82**, 1843 (2010).
5. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura et al., Science **265**, 1850 (1994).
6. Y. F. Li, T. Kaneko, T. Ogawa et al., Chem. Commun. **254** (2007).
7. J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley et al., Chem. Commun. **347** (1998).
8. J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison et al., C. R. Phys. **4**, 1063 (2003).
9. A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 582 (2003).
10. A. A. Eliseev, L. V. Yashina, M. V. Kharlamova, and N. A. Kiselev, *One-dimensional crystals inside single-walled carbon nanotubes: growth, structure and electronic properties, Chapter 8 in Electronic Properties of Carbon Nanotubes* (ed. by J. M. Marulanda), InTech, 2011, p. 127.
11. A. Penicaud, P. Poulin, A. Derre et al., J. Am. Chem. Soc. **127**, 8 (2005).
12. R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer et al., Nature **388**, 255 (1997).
13. A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow et al., Nature **388**, 257 (1997).
14. L. J. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire et al., Nature Mater. **4**, 481 (2005).
15. L. V. Yashina, A. A. Eliseev, M. V. Kharlamova et al., J. Phys. Chem. C **115**, 3578 (2011).
16. M. V. Kharlamova, M. M. Brzhezinskaya, A. S. Vinogradov et al., Nanotechnologies in Russia **4**, 634 (2009).
17. A. A. Eliseev, L. V. Yashina, M. M. Brzhezinskaya et al., Carbon **48**, 2708 (2010).
18. M. V. Kharlamova, L. V. Yashina, A. A. Volykhov et al., Eur. Phys. J. **85**, 34 (2012).
19. М. В. Харламова, А. А. Елисеев, Л. В. Яшина и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 210 (2010).
20. E. G. Galpern, I. V. Stankevich, A. L. Chistykov et al., Chem. Phys. Lett. **214**, 345 (1993).
21. T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer et al., New J. of Physics **5**, 156 (2003)
22. А. А. Елисеев, М. В. Харламова, М. В. Чернышева и др., Успехи химии **78**, 901 (2009).
23. M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat et al., Nature Nanotech. **1**, 60 (2006).