Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 5, с. 309 – 315 © 2013 г. 10 сентября

Новый способ направленной модификации электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения каналов тугоплавким селенидом галлия одностадийным методом из расплава

М. В. Харламова[1)]

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

Faculty of Physics, University of Vienna, 1090 Vienna, Austria

Поступила в редакцию 18 июля 2013 г.

После переработки 7 августа 2013 г.

Был предложен и успешно реализован одностадийный способ заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ) расплавом тугоплавкого селенида галлия. Исследование заполненных ОСНТ методами спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что в полученном нанокомпозите происходит перенос заряда со стенок нанотрубок на внедренный селенид галлия, сопровождающийся понижением уровня Ферми нанотрубок, т.е. наблюдается акцепторное легирование ОСНТ.

DOI: 10.7868/S0370274X13170062

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами, которые полностью определяются их атомной структурой [1]. С момента открытия ОСНТ в 1993 г. [2] попытки исследователей были направлены на разработку методов модификации их электронных свойств. Движущей силой развития этой области исследования ОСНТ стал тот факт, что все известные методы синтеза позволяют получать смесь ОСНТ, обладающих различными атомной структурой и электронными свойствами. Это ограничивает применение ОСНТ в такой перспективной области как наноэлектроника (в качестве логических элементов, устройств памяти и передачи данных, эмиттеров) [3].

Для решения данной проблемы было разработано несколько подходов, позволяющих модифицировать электронные свойства ОСНТ. К ним относятся модификация внешней поверхности нанотрубок, замещение атомов углерода стенок нанотрубок на другие атомы, интеркалирование пучков нанотрубок, электрохимическое легирование и заполнение каналов ОСНТ. Среди указанных методов заполнение внутренних каналов нанотрубок является очень перспективным способом направленной модификации электронных свойств ОСНТ. Последнее обусловлено тем, что спектр веществ, которые можно внедрить в каналы ОСНТ, очень широк. Это обеспечивает возможность акцепторного и донорного легирования ОСНТ и контроля уровня легирования путем заполнения каналов нанотрубок простыми веществами и соединениями с определенными химическими и физическими свойствами.

Было показано, что каналы нанотрубок могут быть заполнены металлами [4–8], галогенидами металлов [9–16], органическими и металлоорганическими молекулами [17–20] и другими веществами [21, 22]. Для внедрения этих веществ в каналы ОСНТ этими веществами использовались методы заполнения из жидкой фазы (раствора, расплава), из газовой фазы, с применением плазмы или путем проведения химических реакций. Было продемонстрировано, что метод заполнения каналов ОСНТ расплавами выбранных веществ позволяет достигать максимальных степеней заполнения (до 90%), а подбор скорости охлаждения системы дает возможность синтезировать внутри каналов нанотрубок одномерные нанокристаллы с упорядоченной структурой и однородной морфологией [23].

В литературе встречается лишь несколько примеров заполнения каналов ОСНТ халькогенидами металлов [24–28]. Для внедрения легкоплавких халькогенидов металлов использовался одностадийный метод заполнения из расплава [24–26]. Заполнение каналов ОСНТ тугоплавкими халькогенидами металлов проводилось двухстадийным методом, включающим пропитку нанотрубок раствором прекурсора с его последующей химической модификацией [27] ли-

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

бо пропитку ОСНТ легкоплавким расплавом галогенида металла с его последующей обработкой расплавом халькогена [28]. Все указанные работы были посвящены исследованию атомной структуры заполненных нанотрубок.

Одностадийный метод заполнения каналов ОСНТ является более простым, чем двухстадийный. Кроме того, при проведении химических реакций в системе могут образовываться побочные продукты, а также может присутствовать избыток реагентов, которые трудно избирательно удалить из системы после окончания реакции отдельно от целевого продукта. Это может затруднить дальнейшее исследование таких образцов с использованием спектроскопических методов с целью анализа их электронных свойств и значительно снизить его точность. В то же время исследование электронных свойств заполненных нанотрубок необходимо, так как именно эти характеристики являются определяющими для практического применения наноматериалов на основе ОСНТ. В связи с этим в данной работе предложен и успешно реализован одностадийный способ заполнения каналов ОСНТ расплавом тугоплавкого селенида галлия ($T_m = 960\,^\circ$C). При этом преодолено ограничение по температуре плавления внедряемого вещества (заявленный в литературе предел – 800 °C [23]). Исследовано влияние селенида галлия на электронные свойства ОСНТ.

Для заполнения применялись нанотрубки со средним диаметром 1.4 нм, синтезированные электродуговым методом с использованием смеси Y/Ni (в атомном соотношении 1:4) в качестве катализатора. На первом этапе синтеза было проведено открытие концов ОСНТ с помощью термической обработки при 500 °C на воздухе в течение 30 мин. Далее навеску открытых ОСНТ (0.025 г) смешивали с навеской селенида галлия GaSe (химически чистый) в мольном соотношении 1:2. Полученную смесь вакуумировали при 10^{-4} мбар в течение 3 ч и отпаивали в кварцевую ампулу. Образец в ампуле нагревали со скоростью 1.3 °C/мин до температуры 1060 °C, на 100 °C превышающей точку плавления соли ($T_m = 960\,^\circ$C), и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Затем проводили медленное охлаждение системы до комнатной температуры с целью достижения лучшей кристаллизации расплава соли в каналах ОСНТ: до 980 °C – со скоростью 0.3 °C/мин, до 880 °C – 0.1 °C/мин и до комнатной температуры – 1 °C/мин. Полученный образец был обозначен как GaSe@ОСНТ.

Исследование нанотрубок методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводилось на микроскопе JEOL JEM2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изучение образцов методом спектроскопии оптического поглощения осуществлялось на спектрометре Lambda 950 (Perkin Elmer). Анализ образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проводился 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). Исследование рентгеновских спектров поглощения образцов было выполнено с помощью оборудования российско-германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения для специализированного электронного накопителя BESSY II (Берлин, Германия). Ближняя тонкая структура спектров поглощения была получена путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировались с использованием монохроматического Al K_α излучения на спектрометре Axis Ultra (Kratos) при энергии пропускания анализатора 5 эВ. 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 ОСНТ (рис. 1a), пучка нанотрубок, заполненных селенидом галлия (рис. 1b), а также двух отдельных заполненных ОСНТ в составе образца GaSe@ОСНТ (рис. 1c). Из этих данных следует, что в нанокомпозите наблюдается заполнение внутренних каналов ОСНТ, поскольку на полученных изображениях в каналах ОСНТ можно различить элементы контраста – атомы GaSe. На основании данных ПЭМВР была рассчитана степень заполнения каналов нанотрубок (т.е. отношение длины заполненных участков ОСНТ к общей анализируемой длине нанотрубок) путем измерения длины соответствующих участков нанотрубок на полученных изображениях при общей анализируемой длине ОСНТ не менее 1 мкм. Для образца GaSe@ОСНТ эта величина составила $60 \pm 10\%$.

Изучение электронных свойств заполненных нанотрубок было проведено методами спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

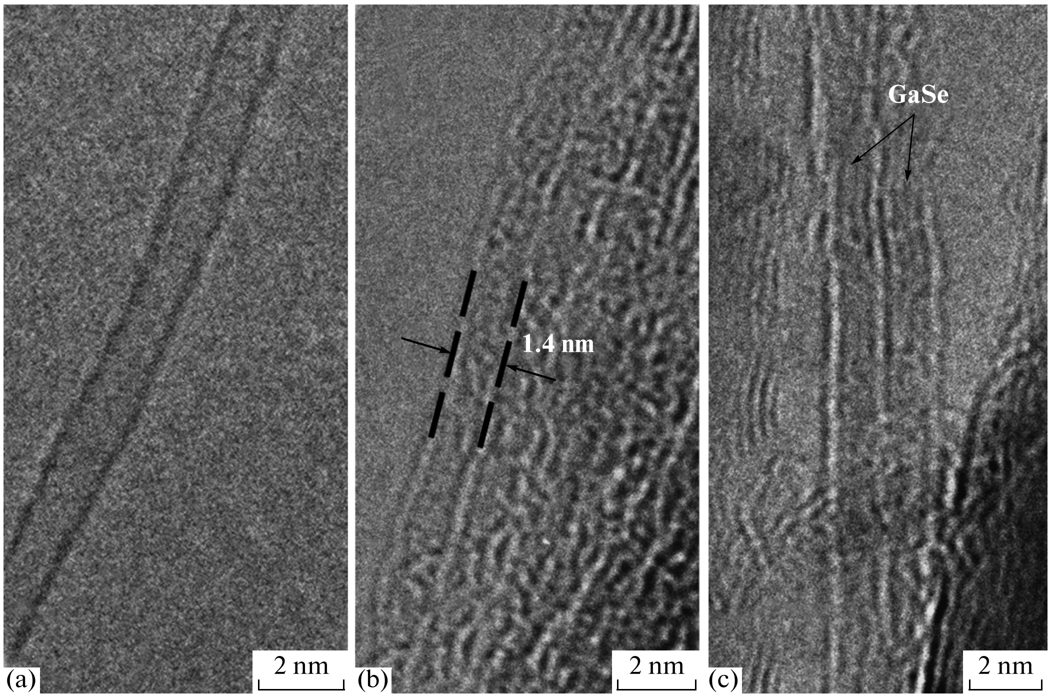

Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения исходных незаполненных ОСНТ (a), пучка нанотрубок, заполненных селенидом галлия (b), а также двух отдельных заполненных ОСНТ в составе образца GaSe@ОСНТ (c)

На рис. 2 представлен спектр оптического поглощения образца GaSe@ОСНТ в сопоставлении со

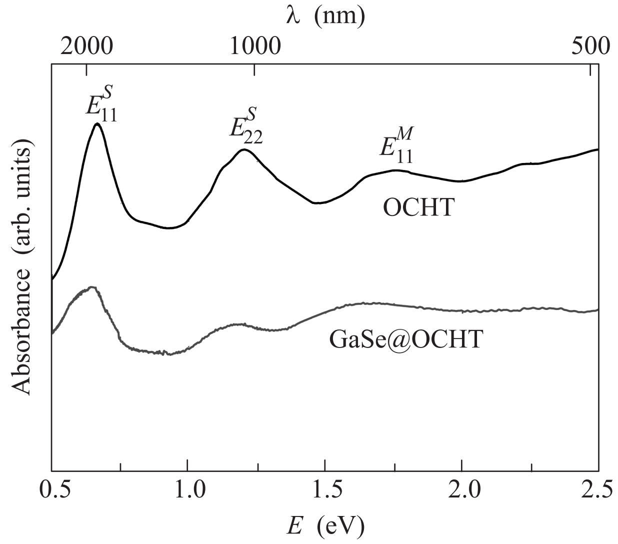

Рис. 2. Спектры оптического поглощения незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных селенидом галлия

спектром незаполненных нанотрубок. В спектре исходных ОСНТ наблюдаются три пика, максимумы которых расположены при энергиях 0.64, 1.20 и 1.72 эВ. Согласно графику Катауры первый (E_{11}^S) и второй (E_{22}^S) пики относятся к электронным переходам между, соответственно, первыми и вторыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ, а третий пик (E_{11}^M) – между первыми сингулярностями Ван Хова металлических ОСНТ. В спектрах оптического поглощения заполненных нанотрубок не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектром пустых ОСНТ, которые были обнаружены при заполнении ОСНТ галогенидами металлов в наших предыдущих работах [10, 12–16]. В частности, не исчезает пик E_{11}^S. Следовательно, не происходит погасания электронных переходов между сингулярностями Ван Хова. Это свидетельствует о том, что если перенос заряда в данных системах и имеет место, то уровень Ферми остается выше первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса заряда со стенок нанотрубок и сдвига уровня Ферми вниз) или ниже первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса заряда на стенки нанотрубок и сдвига уровня Ферми вверх). Однако из полученных данных нельзя сделать однозначного вывода о наличии переноса заряда в заполненных нанотрубках.

Дальнейшее исследование электронных свойств заполненных нанотрубок было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На

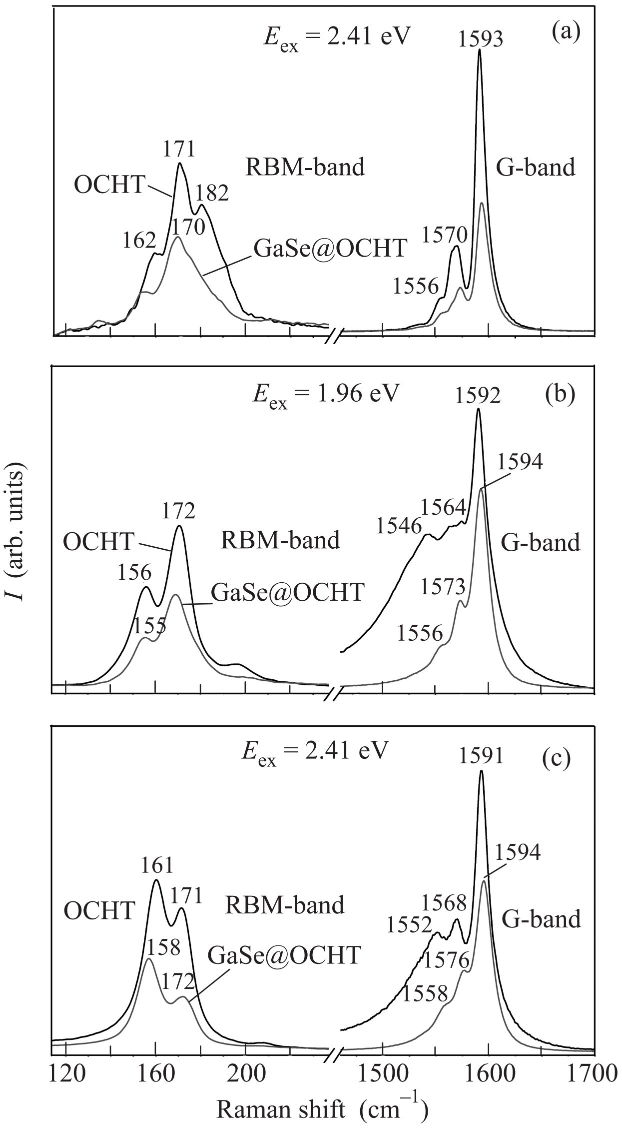

Рис. 3. RBM- и G-области спектров КР незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных селенидом галлия, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2.41 эВ (λ_{ex} = 514 нм) (a), 1.96 эВ (λ_{ex} = 633 нм) (b) и 1.58 эВ (λ_{ex} = 785 нм) (c)

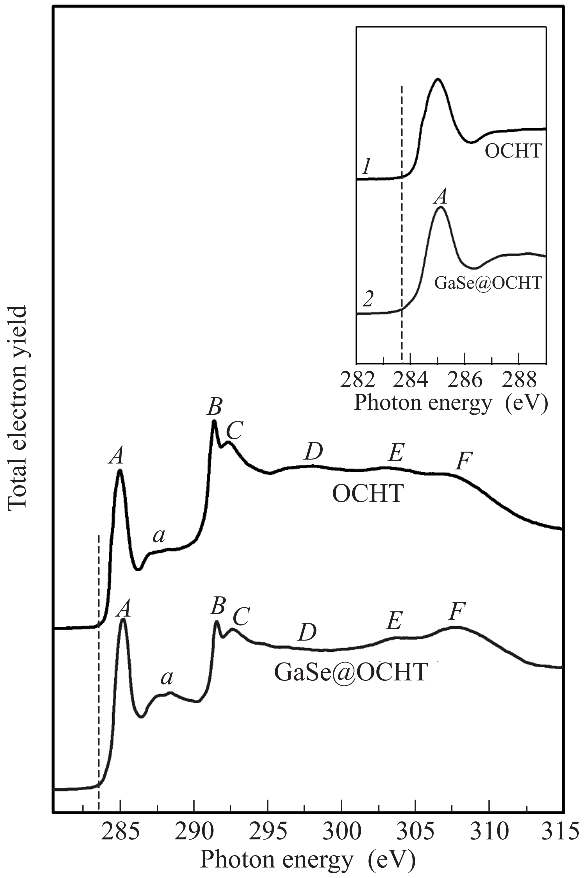

Рис. 4. C 1s рентгеновские спектры поглощения незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных селенидом галлия. На врезке сопоставлены области спектров, содержащие π^*-резонанс

рис. 3 представлены RBM- и G-области спектров КР пустых ОСНТ и образца GaSe@ОСНТ, полученных при применении лазерного излучения с энергией 2.41 эВ (λ_{ex} = 514 нм), 1.96 эВ (λ_{ex} = 633 нм) и 1.58 эВ (λ_{ex} = 785 нм). В табл. 1 представлены данные о положении пиков в спектрах. Из них следует, что в RBM-области спектров заполненных ОСНТ происходит сдвиг пиков на 1–4 см$^{-1}$. Он может соответствовать незначительному изменению диаметра нанотрубок при их заполнении. При этом в спектрах образца GaSe@ОСНТ соотношение интенсивностей пиков RBM-моды практически не изменяется по сравнению с соответствующими спектрами незаполненных ОСНТ. Это свидетельствует о сохранении условий резонансного возбуждения нанотрубок при их заполнении.

В G-области спектров КР образца GaSe@ОСНТ наблюдается существенный сдвиг пиков в высокочастотную область (на 2–10 см$^{-1}$). Это изменение аналогично тому, которое мы наблюдали при заполнении ОСНТ галогенидами металлов [10, 12–16]. Оно может быть связано с изменением энергии связи С–С и электронной структуры нанотрубок при заполнении их каналов вследствие переноса заряда между стенками ОСНТ и внедренным селенидом галлия. Это предположение подтверждается наблюдаемым изменением профиля G-моды в спектрах заполненных ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1.96 эВ (λ_{ex} = 633 нм) и 1.58 эВ (λ_{ex} = 785 нм). В этих спектрах происходит изменение соотношения интенсивностей пиков G-моды, что приводит к модификации профиля с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости (рис. 3b и с). Подобная тенденция наблюдалась для нанотрубок, заполненных галогенидами металлов [10, 12–16]. Вероятно, она связана с акцепторным легированием ОСНТ внедренным GaSe, приводящим к переходу металлических ОСНТ в полупроводниковое состояние.

Для выявления локальных взаимодействий между введенным селенидом галлия и стенками ОСНТ образцы были исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 4 представлены C 1s-спектры пустых и заполненных ОСНТ. В спектре незаполненных ОСНТ присутствуют два основных пика. Первый из них – π^*-резонанс, расположенный при энергии 285.4 эВ, соответствует переходу электронов в π^*-зону ОСНТ. Второй пик – σ^*-резонанс, расположенный при 291.7 эВ, соответствует переходу электронов в σ^*-зону нанотрубок [29]. В спектрах заполненных ОСНТ не наблюдается изменений относительно спектра пустых нанотрубок. В частности, отсутствует дополнительный пик со стороны меньших энергий от π^*-резонанса, появление которого наблюдалось при заполнении ОСНТ галогенидами металлов [10, 13, 15, 16]. Это может свидетельствовать о том, что при внедрении GaSe в каналы нанотрубок не происходит его химического связывания со стенками ОСНТ.

На рис. 5 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр образца GaSe@ОСНТ в сопоставлении со спектром незаполненных нанотрубок. Спектр пустых ОСНТ описывается одной компонентой, максимум которой расположен при энергии связи 284.38 эВ. Спектр заполненных нанотрубок описывается тремя компонентами. Параметры компоненты I сходны с таковыми для незаполненных нанотрубок. Поэтому ее можно отнести к пустым ОСНТ в составе нанокомпозита. Компоненты II и III относятся к ОСНТ, заполненным GaSe. Компонента II имеет такую же ширину на половине высоты, как и компонента I. При этом ее максимум сдвинут в сторону больших энергий связи относительно положения компоненты I на 0.28 эВ (табл. 2). Возникновение подобной дополнительной компоненты наблюдалось в C 1s-спектрах РФЭС нанотрубок, заполненных галогенидами металлов [10, 12–16]. Ее появление может быть объяснено изменением работы выхода электронов нанотрубок, происходящим при заполнении их каналов, вследствие снижения уровня Ферми ОСНТ и соответствующим сдвигом всех пиков, относящихся к нанокомпозиту, в сторону меньших энергий связи.

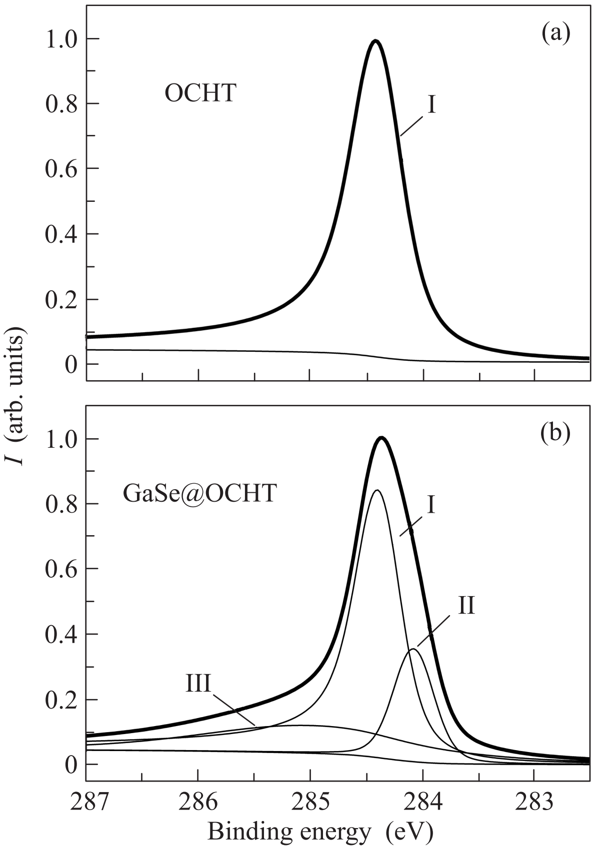

Рис. 5. C 1s рентгеновские фотоэлектронные спектры незаполненных ОСНТ (a) и нанокомпозита GaSe@ОСНТ (b)

Подобное поведение системы, вероятно, обусловлено переносом заряда со стенок углеродных нанотрубок на внедренный селенид галлия. Он возникает в результате акцепторного легирования ОСНТ внедренным соединением вследствие разницы работы выхода ОСНТ и соли и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. При этом величина сдвига уровня Ферми, наблюдающаяся при заполнении ОСНТ, меньше расстояния между уровнем Ферми и первой сингулярностью Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ. В результате при сдвиге уровень Ферми остается выше этой сингулярности. Вследствие этого в спектрах оптического поглощения не наблюдается исчезновения пика E_{11}^S. На рис. 6 представлены схемы зонных структур исходных полупроводниковых и металлических ОСНТ, а также сдвига уровня Ферми нанотрубок при заполнении их каналов селенидом галлия (для ненулевой температуры).

Таким образом, в данной работе был предложен и успешно реализован одностадийный способ заполнения каналов ОСНТ расплавом тугоплавкого се-

Таблица 1

Данные о положении пиков в RBM- и G-области спектров КР незаполненных ОСНТ и образца GaSe@ОСНТ*)

Образец	E_{ex}, эВ (λ_{ex}, нм)	RBM-область, см$^{-1}$			G-область, см$^{-1}$		
					$\mathrm{G}^-_{\mathrm{met}}$	$\mathrm{G}^-_{\mathrm{sem}}$	G^+
ОСНТ	2.41	161	171	182	1556	1570	1593
GaSe@ОСНТ	(514)	157 (−4)	170 (−1)	181 (−1)	1558 (+2)	1573 (+3)	1595 (+2)
ОСНТ	1.96	156	172		1546	1564	1592
GaSe@ОСНТ	(633)	155 (−1)	170 (−2)		1556 (+10)	1573 (+9)	1594 (+2)
ОСНТ	1.58	161	171		1552	1568	1591
GaSe@ОСНТ	(785)	158 (−3)	172 (+1)		1558 (+6)	1576 (+8)	1594 (+3)

*)В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением для незаполненных нанотрубок (погрешность измерений ±0.5 см$^{-1}$).

Таблица 2

Данные математической обработки C 1s спектров РФЭС незаполненных нанотрубок и образца GaSe@ОСНТ*)

Образец	Компонента	Природа компоненты	Относительная интенсивность	Спектральные параметры		
				BE, эВ	G, эВ	L, эВ
ОСНТ	I	sp^2	1.000	284.38	0.327	0.237
GaSe@ОСНТ	I	sp^2 ОСНТ	0.621	284.38	0.327	0.237
	II	sp^2 GaSe@ОСНТ	0.297	284.10 (−0.28)	0.871	0.998
	III	Лок. взаимод.	0.082	284.80 (+0,42)	5.000	5.000

*)BE – положение максимума пика, G – ширина на полувысоте гауссовой составляющей, L – ширина на полувысоте лоренцевой составляющей. В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением компоненты незаполненных ОСНТ.

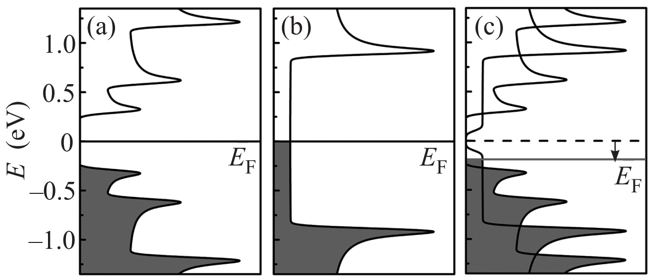

Рис. 6. Схемы зонных структур исходных полупроводниковых (a) и металлических (b) одностенных углеродных нанотрубок, а также сдвига уровня Ферми нанотрубок при заполнении их каналов селенидом галлия (c) (для ненулевой температуры)

ленида галлия GaSe ($T_m = 960\,^\circ$C). При этом было преодолено ограничение по температуре плавления внедряемого вещества (заявленный в литературе предел – 800 °C). С использованием методов спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было доказано, что в нанокомпозите GaSe@ОСНТ происходит перенос заряда со стенок нанотрубок на внедренный селенид галлия, сопровождающийся понижением уровня Ферми ОСНТ, т.е. наблюдается акцепторное легирование нанотрубок.

М.В. Харламова выражает благодарность А.В. Крестинину (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) за предоставление нанотрубок, Дж. Ниу (Drexel University, США) за анализ образцов методом ПЭМВР, М.М. Бржезинской (BESSY II, Германия) за помощь в исследовании образцов методом рентгеновской спектроскопии поглощения, Л.В. Яшиной (ОАО "Гиредмет") за помощь в изучении образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также Австрийской академии наук за грант для женщин-физиков DOC-fFORTE.

1. R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, London, Imperial College Press, 1998.
2. S. Iijima and T. Ichihashi, Nature **363**, 603 (1993).
3. M. Endo, M. S. Strano, and P. M. Ajayan, Topics Appl. Phys. **111**, 13 (2008).
4. M. V. Kharlamova and J. J. Niu, Appl. Phys. A **109**, 25 (2012).
5. A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath, and C. N. R. Rao, Chem. Mater. **12**, 202 (2000).

6. M. V. Kharlamova and J. J. Niu, JETP **115**, 485 (2012).
7. P. Corio, A. P. Santos, P. S. Santos et al., Chem. Phys. Lett. **383**, 475 (2004).
8. M. V. Kharlamova and J. J. Niu, JETP Lett. **95**, 314 (2012).
9. J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison et al., Comp. Red. Phys. **4**, 1063 (2003).
10. M. V. Kharlamova, L. V. Yashina, A. A. Volykhov et al., Eur. Phys. J. **85**, 34 (2012).
11. J. Sloan, S. Friedrichs, R. R. Meyer et al., Inorg. Chim. Acta **330**, 1 (2002).
12. M. V. Kharlamova, Appl. Phys. A **111**, 725 (2013).
13. A. A. Eliseev, L. V. Yashina, M. M. Brzhezinskaya et al., Carbon **48**, 2708 (2010).
14. M. V. Kharlamova, A. A. Eliseev, L. V. Yashina et al., JETP Lett. **91**, 196 (2010).
15. M. V. Kharlamova, L. V. Yashina, A. A. Eliseev et al., Phys. Status Solidi B **249**, 2328 (2012).
16. A. A. Eliseev, L. V. Yashina, N. I. Verbitskiy et al., Carbon **50**, 4021 (2012).
17. J. Lu, S. Nagase, D. P. Yu et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 116804 (2004).
18. L. J. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire et al., Nat. Mater. **4**, 481 (2005).
19. T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi et al., Nat. Mater. **2**, 683 (2003).
20. H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger et al., Phys. Rev. B **77**, 153402 (2008).
21. M. Hulman, H. Kuzmany, P. M. F. J. Costa et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 2068 (2004).
22. N. Thamavaranukup, H. A. Hoppe, L. Ruiz-Gonzalez et al., Chem. Commun. **15**, 1686 (2004).
23. А. А. Елисеев, М. В. Харламова, М. В. Чернышева и др., Успехи химии **78**, 901 (2009).
24. R. Carter, J. Sloan, A. I. Kirkland et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 215501 (2006).
25. L. V. Yashina, A. A. Eliseev, M. V. Kharlamova et al., J. Phys. Chem. C **115**, 3578 (2011).
26. L. J. Li, T. W. Lin, J. Doig et al., Phys. Rev. B **74**, 245418 (2006).
27. Z. Y. Wang, H. Li, Z. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 13840 (2010).
28. A. A. Eliseev, M. V. Chernysheva, N. I. Verbitskii et al., Chem. Mater. **21**, 5001 (2009).
29. C. Kramberger, H. Rauf, H. Shiozawa et al., Phys. Rev. B **75**, 235437 (2007).