

УДК 539.194

Поперенко Л.В.¹, д.ф.-м.н, проф.,
Розуван С.Г.¹, к.ф.-м.н, н.с.,
Шайкевич І.А.¹, д.ф.-м.н, проф.,
Розуван К.П.¹, інж.

L.V. Poperenko¹, Dr.Sc., Prof.,
S.G. Rozouvan¹, Ph.D., Sci. Res.,
I.A. Shaykevich¹, Dr.Sc., Prof.,
K.P. Rozouvan¹, Eng.

Оптичні властивості вуглецевих нанотрубок з дефектами кристалічної ґратки.

Optical properties of carbon nanotubes with crystal lattice defects.

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01601, м. Київ, вул. Володимирська 64/13, e-mail: sgr@univ.kiev.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13, e-mail: sgr@univ.kiev.ua

Вуглецеві нанотрубки після тривалого (понад 1 рік) зберігання в повітряній атмосфері в умовах темряви вивчалися за допомогою скануючої тунельної мікроскопії та спектральної еліпсометрії. Проведеними вимірами з високою просторовою роздільною здатністю зареєструвано джгути нанотрубок, а також виявлено дефекти їх кристалічної будови. Отримані дисперсійні залежності оптичної провідності вуглецевих нанотрубок проаналізовано з урахуванням наявності дислокацій в їхній кристалічній структурі. Проведені також квантово-механічні розрахунки вуглецевих нанотрубок з 64 та 61 атомами у їхньому складі для пояснення отриманих результатів.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, скануюча тунельна мікроскопія, джгути нанотрубок.

Carbon nanotubes after long-time air storage in a dark place were studied by scanning tunneling microscopy and spectral ellipsometry. The measurements with high spatial resolution registered the bundles of nanotubes as well as defects of its crystal structure. Obtained optical conductivity spectral curves were analyzed based on irregularities of its crystal lattice. The curves revealed more smooth shape comparing to the three years earlier experimental dependencies. The shape was interpreted as a result of additional spectral lines inhomogenous broadening due to defects of the nanotube lattice. Also quantum mechanical numerical simulation of carbon nanotubes with 64 and 61 atoms illustrated the obtained results. Electron density spatial distribution was found to be localized near the nanotubes defects and not to be dependent on the nanotube symmetry anymore. The calculations results explain the predominantly metallic electric conductivity of the observed by scanning tunneling microscopy nanotubes as well as impossibility to resolve the atomic structure of the nanotubes.

Key Words: carbon nanotubes, scanning tunneling microscopy, nanotubes bundles.

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Вуглецеві нанотрубки розглядаються як одні з ключових елементів для побудови пристроїв нанорозмірної електроніки. За останнє десятиліття підхід до опису структури вуглецевої нанотрубки, як до ідеального одновимірного кристалу, змінився. Так, наприклад, в детальному огляді [1] проаналізовано сучасний стан досліджень вуглецевих нанотрубок з дефектами. При цьому на густину електронних станів впливають не тільки точкові дислокації, а й взаємне розташування цих дислокацій [2]. В той же час специфічна для нанотрубки реалізація кристалічної ґратки у вигляді джгута нанотрубок

розглядається в основному з точки зору їх практичного отримання [3], або як ще один фактор, який подібно до хіральності нанотрубок, може впливати на їх дисперсійні властивості [4]. Базовою методикою дослідження нанотрубок залишається електронна мікроскопія. Скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) відіграє меншу роль, оскільки лише 25% атомів є досяжними для зонда мікроскопа. Однак такий підхід не дозволяє в повному обсязі використовувати сильну сторону СТМ- атомарну роздільну здатність та можливість аналізувати просторовий розподіл густини електронних станів.

Задачею даної роботи є вивчення природи дефектів структури вуглецевої нанотрубки та їх вплив на оптичні властивості наносистеми з використанням для цього методик спектральної еліпсометрії та скануючої тунельної мікроскопії.

Експериментальна частина.

Для експериментів були взяті зразки нанотрубок, які раніше досліджувались в [4]. Нанотрубки зберігались в негерметичних кюветах при кімнатній температурі в умовах темряви. Експерименти проводились після року та трьох років зберігання нанотрубок в повітряному середовищі.

Спектральна еліпсометрія дозволила отримувати дисперсійні залежності оптичної провідності вуглецевих нанотрубок. Результати

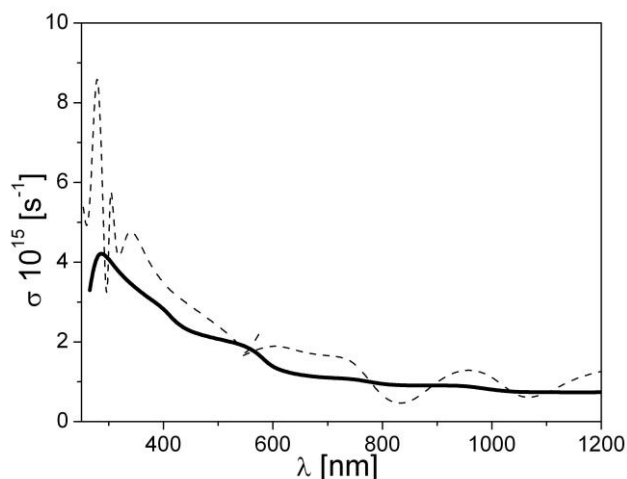


Рис. 1. Оптична провідність вуглецевих нанотрубок в полімерній матриці. Штрихова лінія- дисперсійна залежність взята з [4].

таких вимірів зі зразками вуглецевих нанотрубок після трьох років зберігання, які безпосередньо перед вимірами були внесені в поліхлорвінілову матрицю, представлені на рис.1. На рисунку для порівняння також представлена дисперсійна крива у вигляді штрихової лінії для еліпсометричних вимірів нанотрубок в поліхлорвінілі трирічної давності [5]. Видно, що типові для спектральних характеристик вуглецевих нанотрубок [5] смуги поглинання в спектральних інтервалах 1.2 eV та 4 eV вже не є так чітко вираженими. В області 4eV інтенсивність смуги зменшена, і сама смуга не є структурованою. Саме наявність широких смуг свідчить про неоднорідний характер нанотрубок зразка (різна хіральність, товщина стінок, довжина, тощо). В той же час згладжена в цілому

дисперсійна крива оптичної провідності вказує на суттєве зростання неоднорідності структури зразка, а саме, наведення дислокацій в кристалічній ґратці нанотрубок. Одним із механізмів наведення таких дислокацій може бути поступове поатомне окислення вуглецю і, як результат, утворення вакансій в кристалічній ґратці нанотрубки.

Експериментально просторова структура вуглецевих нанотрубок вивчалась за допомогою методики скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Методика реалізовувалася на атомно-силовому мікроскопі- зондовій нанолaboratorії ІНТЕГРА виробництва NT-MDT, що дозволяло реєструвати топологію поверхні з просторовою роздільною здатністю, що сягала 0,4 нм. Гостру голку для СТМ виготовлено з дроту діаметром

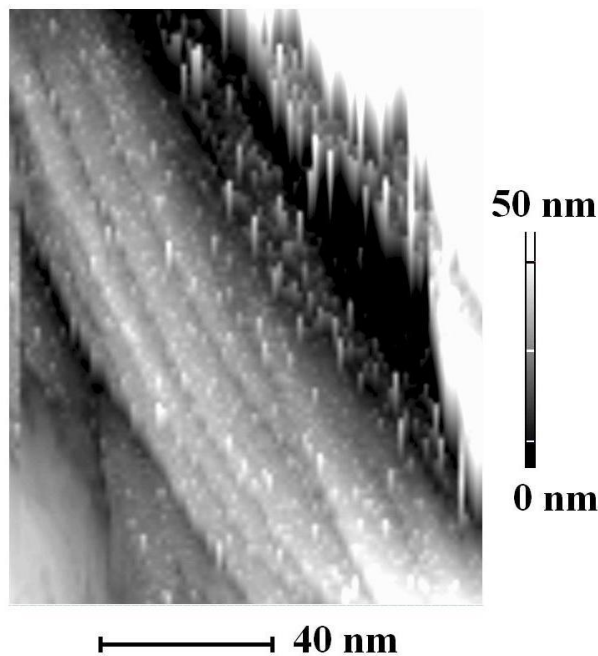


Рис. 2. Скануюча тунельна мікроскопія джгута вуглецевих нанотрубок з металевим типом провідності на мідній підкладці. Роздільна просторова здатність вимірів – 0.4нм.

0,5 мм, зі сплаву Pt_{0.8}Ir_{0.2}, шляхом механічного відрізання його кінця.

На рис.2 представлено результати скануючої тунельної мікроскопії вуглецевих нанотрубок, після року зберігання в повітряній атмосфері в умовах темряви, нанесених на поліровану мідь безпосередньо перед вимірами. Із рис. 2 видно, що джгут має діаметр 40 нанометрів і складається із приблизно 20 нанотрубок. Нанотрубки в джгуті мають діаметр до 10 нанометрів. Помітною є ненульова хіральність упаковки нанотрубок у джгуті внаслідок їх взаємної скрученості. Незважаючи на досить високу просторову

роздільну здатність вимірів (рис.2), кристалічна гратка нанотрубок на їх поверхні не розрізняється. Як зазначено в роботі [6] джгут має металеву провідність.

На рис.3 представлені результати скануючої

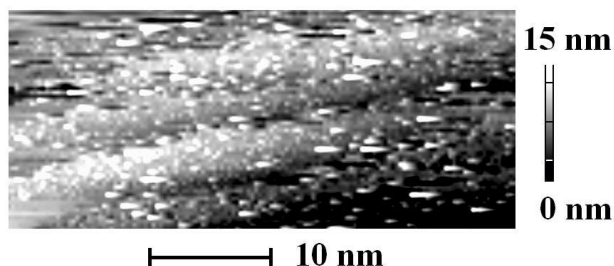


Рис. 3. Скануюча тунельна мікроскопія джгута вуглецевих нанотрубок з металевим типом провідності на мідній підкладці. Роздільна просторова здатність вимірів – 0.4нм.

тунельної мікроскопії вуглецевих нанотрубок після трьох років зберігання в повітряній атмосфері в умовах темряви, нанесених на поліровану мідь, безпосередньо перед вимірами. Із рис. 3 видно, що структура нанотрубок нагадує джгут із декількох нанотрубок з розмитими краями. Результати рис.2,3 можна пояснити тим, що в кристалічній гратці вуглецевих нанотрубок з часом під впливом кисню повітря утворюються дефекти. Інший безперечний факт, що впливає з отриманих результатів – це пряме спостереження формування джгутів вуглецевих нанотрубок.

Нами були також проведені квантово-механічні чисельні розрахунки (5,3) вуглецевої нанотрубки з 64-ма атомами та нанотрубки з вакансіями в кристалічній гратці (61 атом), аналогічно до проведених розрахунків в роботі [5]. На рис.4 зображені просторові розподіли густин електронних станів верхніх заселених молекулярних рівнів для відповідних нанотрубок. Як видно з рис. 4, форма просторового розподілу густин електронних станів бездефектної нанотрубки є близькою до тієї, що притаманна класичному диполу. В той же час максимум густин електронних станів нанотрубки з дефектами кристалічної гратки є локалізованим біля вакансій в її структурі і більше не відображає симетрію бездефектної нанотрубки. Це може пояснювати особливості вимірів (рис.2, 3), а саме відсутність періодичної структури на поверхнях нанотрубок. Якщо мати вуглецеву нанотрубку з великою кількістю точкових дефектів, то експериментально вже не можна розрізнити її кристалічну структуру, оскільки молекулярні

хвильові функції, які рееструються при скануючій тунельній мікроскопії високої роздільної здатності, є локалізованими біля дефектів кристалічної гратки нанотрубки. і вже не відображають симетрію її будови.

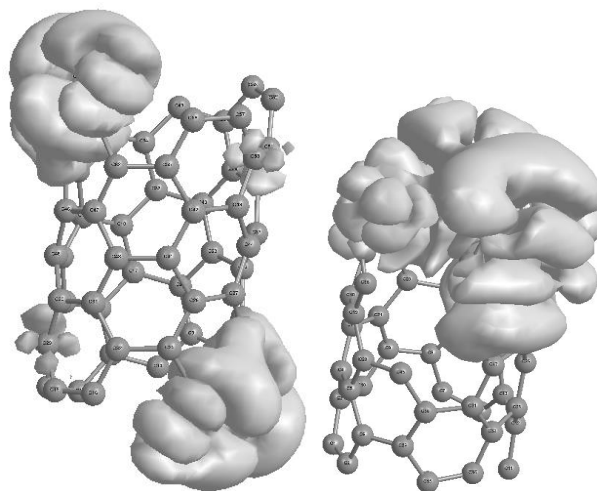


Рис. 4. Квантово-механічні розрахунки електронної густини верхнього заселеного (зліва) та нижнього незаселеного молекулярних рівнів (5,3) вуглецевої нанотрубки з 64 атомів (зліва) та з 61 атома (справа). Значення модуля густини на побудованих ізоповірнях- 0.01.

Розраховані енергетичні щілини між самим верхнім заселеним і нижнім незаселеними рівнями для нанотрубок з 64 та 61 атомами складають 2.6 eV та 0.8 eV відповідно. Це корелює з формалізмом теорії твердого тіла, де дефекти кристалічної гратки зумовлюють утворення додаткових рівнів в забороненій зоні, зменшуючи тим самим енергетичний проміжок між верхніми заселеними і нижніми незаселеними енергетичними рівнями. З цієї точки зору частка нанотрубок з напівпровідниковим типом провідності має зменшуватись з часом: наведені за рахунок дефектів кристалічної гратки рівні збільшують електричну провідність такої нанотрубки. Певна річ, в наших експериментах зразок був сумішшю нанотрубок різної довжини, діаметру та хіральності, що призводило до неоднорідного уширення дисперсійних кривих на (рис.1). Зазначена дисперсійна залежність оптичної провідності є більш гладкою в порівнянні з кривою трирічної давності, оскільки в зразку додається додаткове недорідне уширення по різним типам дефектів кристалічної гратки.

Висновки

Скануюча тунельна мікроскопія напівпровідникових вуглецевих нанотрубок на

протязі довгих проміжків часу виявила прогресуючу кількість дефектів їх кристалічної ґратки, в тому числі джугти нанотрубок. Упаковка нанотрубок в джугті має ненульову хіральність. Прогресуючі з часом дефекти кристалічної структури можуть бути пояснені властивістю вуглецю легко утворювати гібридизовані орбіталі різної конфігурації, змінювати тип гібридизації з часом, що потенційно призводить до утворення точкового дефекту ґратки. Одним із наслідків великої кількості дислокацій може бути збільшення в зразку з часом питомої концентрації вуглецевих

нанотрубок з металевою провідністю на противагу нанотрубкам з напівпровідниковою провідністю. Дані спектральної еліпсометрії, які вказують на згладжений характер залежностей оптичної провідності нанотрубок після довготривалого зберігання добре узгоджуються з результатами СТМ. З часом додатково до неоднорідного уширення по довжині, діаметру та хіральності нанотрубок додається уширення по типу наведених дефектів їх кристалічної ґратки. Це приводить до згладженої дисперсійної кривої оптичної провідності.

Список використаних джерел

1. Collins P. G. Defects and disorder in carbon nanotubes in Oxford Handbook of Nanoscience and Technology, v. 2 / -Oxford. University Press, 2010. - 582 p.
2. Nakanishi T. Conductance quantization in the presence of huge and short-range potential in carbon nanotubes / T. Nakanishi, M. Igami, T. Ando // Physica E. -2000. -v.6, -P. 872-875.
3. Colomer J.-F. Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods / J.-F. Colomer, L. Henrard, Ph. Lambin, and G. Van Tendeloo // Eur. Phys. J. B - 2002. -27. -P.111-118.
4. Dumlich H. Bundle and chirality influences on properties of carbon nanotubes studied with van der Waals density functional theory/ H. Dumlich, Michael Gegg, F. H. Reich // Phys. Status Solidi B. - 2011. -248. -No. 11. P. 2589–2592.
5. Розуван К.П. Скануюча тунельна мікроскопія вуглецевих нанотрубок. / К.П. Розуван, С.Г. Розуван, І.А. Шайкевич // Вісник Київського університету. Сер. фіз.-мат. -2014. - №1. -С.293-296.
6. Rozouvan T. Spatial resolution of scanning tunneling microscopy/ T.Rozouvan, L.Poperenko, I.Shaykevich, S.Rozouvan // Functional Materials. - 2015. -22. - №3. -P. 365-369.

References

1. COLLINS, P. G. (2010). *Defects and disorder in carbon nanotubes in Oxford Handbook of Nanoscience and Technology*, v. 2. Oxford: University Press.
2. T. NAKANISHI, M. IGAMI, T. ANDO (2000) Conductance quantization in the presence of huge and short-range potential in carbon nanotubes *Physica E*. 6. p. 872-875.
3. J.-F. COLOMER, L. HENRAD, Ph. LAMBIN, and G. VAN TENDELOO (2002) Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods *Eur. Phys. J. B*. 27. p.111-118.
4. DUMLICH H., GEGG M., REICH F. H. (2011) Bundle and chirality influences on properties of carbon nanotubes studied with van der Waals density functional theory *Phys. Status Solidi*. B 248. No. 11. p. 2589–2592.
5. ROZOUVAN, K.P., ROZOUVAN, S.G. & SHAIKEVICH, I.A. (2014) Scanning tunneling microscopy of carbon nanotubes. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series Physics & Mathematics*. 1. p.293-296.
6. ROZOUVAN, T. POPERENKO, L., SHAIKEVICH, I., ROZOUVAN, S. (2015) Spatial resolution of scanning tunneling microscopy *Functional Materials*. 22. No.3. p.365-369.

Надійшла до редколегії 19.12.2017