

ВЛИЯНИЕ ОЧИСТКИ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ОДНОСЛОЙНЫЕ НАНОТРУБКИ

A. B. Okotrub*, L. G. Bulushova, A. B. Guselevnikov

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 2004 г.

Углеродный материал, содержащий однослойные нанотрубки, был синтезирован при электродуговом испарении графита с добавкой смеси порошков никеля и кобальта в качестве катализатора. Очистка углеродных нанотрубок от аморфной составляющей и частиц катализатора осуществлялась кипячением образца в азотной кислоте. Сравнение рентгеновских спектров флуоресценции углерода для исходного и обработанного образцов показало, что использованная процедура травления позволяет значительно уменьшить содержание сажи в образце. Материал, обогащенный углеродными нанотрубками, показал понижение порога появления тока автоэлектронной эмиссии в результате уменьшения экранирующего эффекта сажи. Обнаруженный гистерезис вольт-амперных характеристик однослойных углеродных нанотрубок связывается с сорбцией молекул и радикалов на поверхности и концах нанотрубок.

PACS: 78.70.En, 73.22.-f, 79.70.+q

1. ВВЕДЕНИЕ

Однослойные углеродные нанотрубки вызывают повышенный интерес исследователей как с фундаментальной точки зрения, являясь идеальным объектом для наблюдения характерных для низкоразмерныхnanoструктур эффектов, так и в связи с возможными практическими приложениями [1]. Одной из наиболее впечатляющих особенностей таких нанотрубок является эмиссия электронов при низких напряженностях поля [2–4], что дает реальную возможность создания нового класса электронных приборов малого размера, функционирующих в широком интервале частот и оперирующих с высокими электрическими токами. Изменение величины тунNELьного тока в зависимости от состава газовой среды открывает перспективу разработки высокочувствительных газовых сенсоров на основе однослойных углеродных нанотрубок [5].

Автоэмиссионные характеристики однослойных нанотрубок определяются отношением длины к диаметру и структурой поверхности трубки. Высокие температуры горения электрической дуги позволяют получать нанотрубки, характеризующиеся малым числом дефектов, что важно для поддержания стабильного тока эмиссии. Средний диаметр нанотрубок определяется составом катализатора [6, 7] и составляет 1.0–1.4 нм. Одним из наиболее эффективных катализаторов является смесь Ni/Сo в различных пропорциях (иногда с добавками редкоземельных металлов). Кроме нанотрубок, объединенных в связки, исходный материал содержит аморфный углерод и частицы катализатора. Для эффективной утилизации однослойных нанотрубок в различных приборах необходимо убрать побочные продукты синтеза, что достигается при химическом воздействии на углеродный материал, в частности, с использованием концентрированных кислот. Однако химическая обработка модифицирует структуру трубок, приводя к открыванию концов, присоедине-

*E-mail: spectrum@che.nsk.su

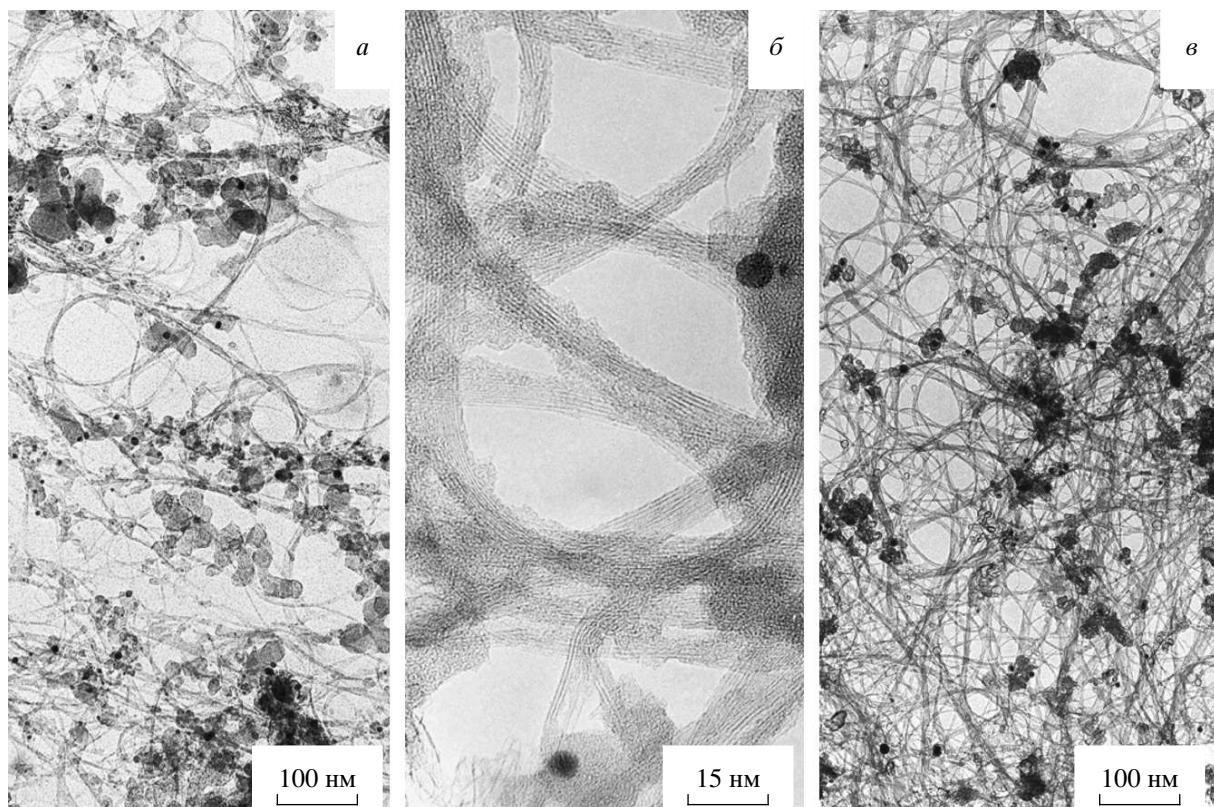


Рис. 1. Электронные микрографии углеродного материала, синтезированного при электродуговом испарении графита с добавкой катализатора Ni/Co, до (*а*, *б*) и после (*в*) обработки азотной кислотой. Увеличенное изображение (*б*) демонстрирует связки однослойных углеродных нанотрубок

нию различных функциональных групп, созданию вакансий [8–11]. Очевидно, что изменение структуры однослойных нанотрубок должно повлиять на их электронную структуру и, таким образом, на автоэмиссионные характеристики материала.

Целью настоящей работы является исследование изменения электронной структуры и автоэмиссионных свойств углеродного материала, полученного при электродуговом испарении графита и содержащего однослойные нанотрубки, в результате химического воздействия. Исследование электронной структуры материала проводится методом ультрамягкой флуоресцентной рентгеновской спектроскопии, позволяющей получить информацию о локальной парциальной плотности занятых состояний вещества. Для интерпретации спектров используются результаты квантово-химического расчета модельных структур в приближении функционала плотности. Динамические характеристики автоэмиссионного тока нанотрубок исследуются при изменении частоты приложенного пилообразного напряжения.

2. СИНТЕЗ

Материал, содержащий однослойные углеродные нанотрубки, был синтезирован в установке электродугового испарения графита, конструкция которой детально описана в работах [12, 13]. Реактор диаметром 0.5 м и объемом внутренней части около 150 л был изготовлен из нержавеющей стали. Стеники реактора в процессе синтеза охлаждались водой. В качестве буферного газа использовался гелий при давлении $1.2 \cdot 10^5$ Па. Электродуговой разряд поддерживался при помощи выпрямителя, обеспечивающего ток разряда около 1000 А при напряжении 35–40 В. Электроды устанавливались вертикально. Подвижный верхний электрод (катод) был изготовлен из графита диаметром 60 мм. Нижний испаряемый электрод (анод) представлял собой графитовый стержень сечением 14×14 мм² и длиной 200 мм. В середине анода было просверлено отверстие диаметром 10 мм, которое заполнялось катализатором. На первом этапе синтеза внутренняя полость анода заполнялась смесью графита с порошками никеля и

кобальта. Доля металла составляла около 5 % от общего веса электрода. В результате испарения стержня на стенках реактора образовалась сажа, содержащая металлические наночастицы и небольшое количество однослойных нанотрубок (по оценкам электронной микроскопии примерно 1 %). Полученная сажа использовалась в качестве наполнителя испаряемого электрода на втором этапе синтеза. На этом этапе осаждение углеродного материала происходило на никелевый экран, расположенный на расстоянии 100 мм от дуги и подогреваемый до температуры 1200°C. Осадок, сформировавшийся на экране, имел более плотную структуру, чем сажа, образующаяся на водоохлаждаемых стенках реактора.

3. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Структура материала, осажденного на никелевом экране, исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием прибора JEM-100CX, имеющего разрешающую способность 5 Å по точкам. Образцы приготавливались путем ультразвукового диспергирования сажи при кавитационном закипании суспензии на коллоидную подложку. По данным исследования синтезированный материал содержал углеродные нанотрубки, металлические частицы и частицы сажи (рис. 1a). Использование катализатора Ni/Co приводит к синтезу нанотрубок диаметром 1.2–1.4 нм, которые образуют связки, состоящие из нескольких десятков нанотрубок (рис. 1б). Оценочная доля нанотрубок по отношению к углеродной части в материале, полученным при двухстадийном синтезе, составляет около 50 %. Удаление частиц металла и аморфного углерода осуществлялось кипячением исходного материала в концентрированной азотной кислоте в течение двух часов. На рис. 1в видно, что обработанный материал обогащен углеродными нанотрубками. В очищенном образце существенно уменьшилось количество частиц металла и сажи и появились полые сферические графитовые частицы. Часть металлических частиц, образующихся в результате синтеза, покрыта графитовыми слоями. В случае, когда число слоев невелико и в них имеются дефекты, кислота вымывает металл, оставляя пустые оболочки. Хорошо графитизированные оболочки препятствуют проникновению кислоты, поэтому обработанный материал все еще содержит некоторое количество закапсулированных металлических частиц. Оценоч-

ная доля однослойных нанотрубок по отношению ко всему углероду образца составляет примерно 90 %.

4. РЕНТГЕНОВСКИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Рентгеновские флуоресцентные спектры исходного и прокипяченного в азотной кислоте образцов, содержащих однослойные нанотрубки, были измерены на лабораторном спектрометре. Образцы наносились на поверхность медной подложки и в процессе измерения охлаждались до температуры жидкого азота. Для возбуждения флуоресценции использовалось тормозное излучение медного анода, работающего в режиме $U = 6$ кВ и $I = 0.5$ А. В качестве кристалла-анализатора применялся монокристалл бифталата аммония NH₄AP. Эффекты аномального отражения обусловливают неравномерную отражающую способность кристалла NH₄AP вблизи K -края поглощения углерода [14], что требует применения специальной математической процедуры для корректировки регистрируемых спектров [15]. Используемый кристалл-анализатор позволяет получать CK _{α} -спектры с разрешением 0.5 эВ и наиболее высокой статистикой в коротковолновой рентгеновской области (279–285 эВ). Спектры нормировались на максимальную интенсивность. Точность привязки спектров к шкале энергий составляет примерно 0.3 эВ.

CK _{α} -спектры исходного и обработанного кислотой углеродного материала сравниваются на рис. 2a. На спектрах видны основной максимум D около 276.2 эВ и менее интенсивный максимум A при 281.0 эВ. Максимумы с близкой энергией эмиссионного излучения характерны для CK _{α} -спектров графита [16], электродуговых многослойных углеродных нанотрубок [17] и однослойных нанотрубок, полученных лазерной абляцией [18]. Рентгеновский флуоресцентный спектр возникает в результате заполнения вакансий, созданных на внутренних уровнях соединения (1s-уровни для атомов углерода), валентными электронами. Благодаря дипольным правилам отбора CK _{α} -спектр содержит информацию о плотности занятых 2p-состояний углерода, которая может быть сопоставлена с результатами квантово-химических расчетов соединения [19]. На основе такого сопоставления максимумы A и D в CK _{α} -спектрах исследованных материалов относят соответственно к π - и σ -системам. Оба типа электронов, π и σ , участвуют в формировании ин-

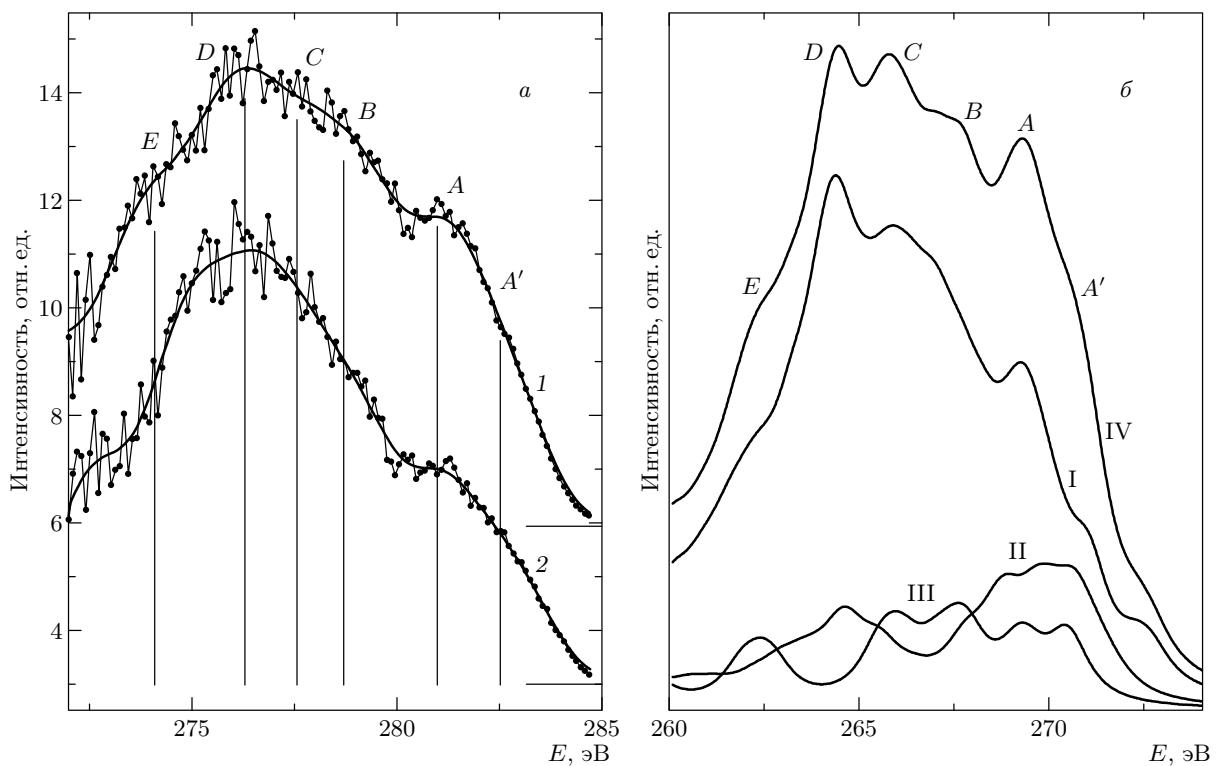


Рис. 2. а) CK_{α} -спектры, измеренные для исходного (1) и очищенного (2) углеродного материала; б) CK_{α} -спектры, построенные по результатам квантово-химических расчетов фрагментов углеродной трубы (I), полоски графитовых гексагонов (II) и цепочечного углерода (III). Структуры рассчитанных моделей представлены на рис. 3. Кривая IV получена суммированием интенсивностей спектров I, II и III, взятых в соотношении 7 : 1.5 : 1.5

тенсивности полос C и B . CK_{α} -спектр материала, обогащенного углеродными нанотрубками, характеризуется уменьшением относительных интенсивностей высокоэнергетических особенностей (рис. 2а, кривая 2). Полученный спектр имеет значительное сходство с CK_{α} -спектром однослойных углеродных нанотрубок, синтезированных при лазерном испарении графита с добавкой катализатора Ni/Co [18], что указывает на подобие электронного состояния углерода в обоих типах трубок. Основным отличием очищенного материала от исходного образца является уменьшение содержания частиц сажи, поэтому наиболее вероятно предположить, что повышенная интенсивность полос в CK_{α} -спектре исходного вещества связана с особенностями электронного состояния аморфного углерода.

Структура сажи, образующейся при электродуговом испарении графита, не определена. Данные измерений различными спектральными и структурными методами указывают, что наиболее вероятными составляющими сажи являются малые графитовые фрагменты [20] и линейные углеродные цепочки

[21]. Для исследования различий электронного состояния углерода, составляющего поверхность нанотрубок и содержащегося в саже, были рассмотрены три модельные структуры (рис. 3). Модель I представляет собой фрагмент креслообразной трубы (8,8). Два типа связей могут быть выделены в углеродной креслообразной трубке: связь, перпендикулярная оси трубы, и связь, направленная под углом к оси трубы. Связь последнего типа соединяет атомы, выделенные на рис. 3. По результатам оптимизации геометрии фрагмента трубы, выполненной в рамках полуэмпирического метода MNDO [22], длины этих связей различаются и составляют 1.42 и 1.45 Å, диаметр трубы равен 10.9 Å. Более короткая связь перпендикулярна оси трубы, что согласуется с результатами оптимизации креслообразной трубы большего диаметра в приближении функционала локальной электронной плотности [23]. Структура II построена из пяти углеродных гексагонов, соединенных одной стороной, модель III является фрагментом цепочки α -карбина, в котором чередуются одинарные и тройные связи [24]. Данные модели бы-

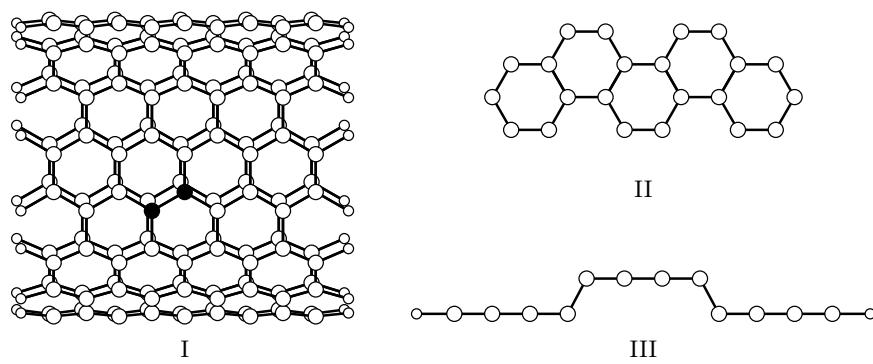


Рис. 3. Рассчитанные фрагменты углеродной трубы (8,8) — модель I, полосы из графитовых гексагонов — модель II, углеродной цепочки — модель III. К граничным атомам трубы и цепочки присоединены атомы водорода. Выделены два структурно неэквивалентных атома углеродной трубы, которые использовались для построения теоретического CK_{α} -спектра

ли рассчитаны в приближении функционала плотности методом B3LYP [25], включенным в пакет квантово-химических программ Jaguar [26]. Использован базисный набор атомных орбиталей 3-21G. К оборванным связям на границах фрагментов трубы и карбина были присоединены атомы водорода.

Результаты квантово-химических расчетов моделей использовались для построения теоретических CK_{α} -спектров. Энергия рентгеновского перехода полагалась равной разнице одноэлектронных энергий валентного (i) и внутреннего (j) уровней:

$$E_{ij} = \varepsilon_i - \varepsilon_j. \quad (1)$$

При расчете интенсивности рентгеновского перехода использовалось допущение, что благодаря локализации $1s$ -орбиталей углерода рентгеновский переход происходит в пределах одного и того же атома А. Интенсивность линии вычислялась по формуле

$$I_{ij} = \sum_{A,n,m} |C_{jm}^A C_{in}^A|, \quad (2)$$

где А обозначает углеродные атомы модели, C_{jm} и C_{in} — коэффициенты, с которыми атомные орбитали $1s$ и $2p$ входят в состав j -й и i -й молекулярных орбиталей соединения. Теоретический спектр углеродной трубы был рассчитан для двух центральных структурно неэквивалентных атомов, которые выделены на рис. 3. Использование только центральных атомов необходимо для уменьшения влияния границы фрагмента с целью моделирования электронного состояния углерода в длинной трубке. При построении спектров моделей II и III учитывались все атомы структуры. Теоретические спектры представляют собой суперпозицию лоренцевых линий с шириной

ной 0.6 эВ. Представленные теоретические спектры нормированы по максимуму.

Теоретические CK_{α} -спектры моделей I–III и их сумма (кривая IV) представлены на рис. 2б. В теоретическом спектре углеродной трубы (кривая I) выделяется главный максимум D , плечо C , расположено на его коротковолновом склоне, и менее интенсивный максимум A . Эти же особенности проявляются в спектре образца очищенных однослойных нанотрубок (рис. 2а, кривая 2). Рассчитанные энергии рентгеновских переходов меньше экспериментальных значений примерно на 12 эВ. Различие связано с тем, что при расчете системы в основном состоянии не учитываются релаксационные процессы, сопровождающие рентгеновскую эмиссию. Рассчитанные расстояния между основными спектральными особенностями хорошо согласуются с экспериментальными величинами (таблица). Расчет несколько завышает относительную интенсивность коротковолнового максимума A по сравнению с измеренными спектрами нанотрубок, что может быть связано с ограниченностью модели I и используемого метода расчета. Длина рассчитанного фрагмента трубы может оказаться недостаточной для полного исключения влияния границы на электронное состояние углерода. Действительно, исследование зависимости плотности $2p$ -электронов атома углерода от протяженности фрагмента зигзагообразной трубы (6,0) показало, что оптимальный минимальный размер составляет пять гексагонов в длину [27]. Кроме того, рассчитанная трубка имеет меньший диаметр, чем исследованные однослойные нанотрубки. Высокая кривизна графитового цилиндра приводит к заметному альтернированию связей в трубке (8,8) и, как

Абсолютные (E) и относительные (ΔE) энергии полос экспериментальных CK_{α} -спектров образцов, содержащих однослойные углеродные нанотрубки, и теоретических спектров, рассчитанных для модельных структур

Полоса	E^{exp} , эВ	E^{theor} , эВ	ΔE^{exp} , эВ	ΔE^{theor} , эВ
A'	282.6	270.9	-1.6	-1.6
A	281.0	269.3	0	0
B	279.0	267.6	2.0	1.7
C	277.6	265.9	3.4	3.4
D	276.2	264.4	4.8	4.9
E	274.0	262.3	7.0	7.0

следствие, к локализации плотности π -электронов. При увеличении длины и диаметра фрагмента трубы, выбор которых обусловлен программными ограничениями, можно ожидать понижения относительной интенсивности максимума A в теоретическом спектре углеродной трубы.

CK_{α} -спектры, построенные для фрагментов полоски из углеродных гексагонов и углеродной цепочки (кривые II, III на рис. 2б), заметно различаются между собой и имеют совершенно другую форму по сравнению со спектром углеродной трубы. На профиле II имеются две выраженные особенности около 265 и 270 эВ, поэтому учет электронного состояния конденсированных углеродных гексагонов приводит к повышению относительной интенсивности максимумов D , A и наиболее коротковолновой полосы A' в суммарном спектре IV. Форма профиля III указывает на значительную делокализацию электронной плотности в рассчитанной модели. Таким образом, наличие в образце углеродных цепочек должно обеспечивать увеличение интенсивности полос C , B , A и длинноволнового плеча E в суммарном спектре. Все отмеченные изменения наблюдаются в CK_{α} -спектре исходного материала по сравнению со спектром очищенного образца. Суммирование теоретического спектра трубы только с одним из спектров моделей II, III не позволяет удовлетворительно воспроизвести экспериментальный профиль. Выполненное моделирование показывает, что частицы сажи должны содержать как графитовые фрагменты, так и углеродные цепочки. Чтобы достичь относительных интенсивностей полос спектра исходного углеродного материала, суммарный профиль IV был построен с 70-процентным вкладом интенсивности спектра трубы, остальной вклад примерно в равной степени приходится на спектры моделей II и

III. Как отмечалось выше, по оценкам электронной микроскопии содержание нанотрубок в синтезированном образце составляет около 50 %. Дополнительный вклад может возникать от графитовых оболочек, покрывающих металлические частицы, что подтверждается подобием CK_{α} -спектров многослойных углеродных полиэдрических частиц и графита [28]. Увеличение относительных интенсивностей особенностей A , B суммарного профиля IV по сравнению с теоретическим спектром углеродной трубы обеспечивается высокой плотностью состояний для структур II, III в интервале 267–272 эВ (рис. 2б). Анализ результатов квантово-химических расчетов показывает, что в данном энергетическом интервале электронная плотность формируется при перекрывании атомных орбиталей, ориентированных перпендикулярно связям С–С. В отличие от графитового цилиндра, углеродные цепочки и графитовые фрагменты включают атомы углерода в гибридизованном sp^1 -состоянии, что обуславливает увеличение плотности слабосвязанных электронных состояний, формирующей максимум A профиля IV.

5. ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ

Измерение эмиссионных свойств образцов, содержащих однослойные углеродные нанотрубки, проводилось в диодном режиме при вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па и комнатной температуре. Образец, представляющий собой порошок, запрессовывался в отверстие диаметром 1 мм и глубиной 0.5 мм, которое было сделано на поверхности катода из нержавеющей стали. Запрессовка порошка осуществлялась с использованием скальпеля до максимального заполнения отверстия, затем проводилось выравнивание поверхности образца по уровню катода. Приготовленный

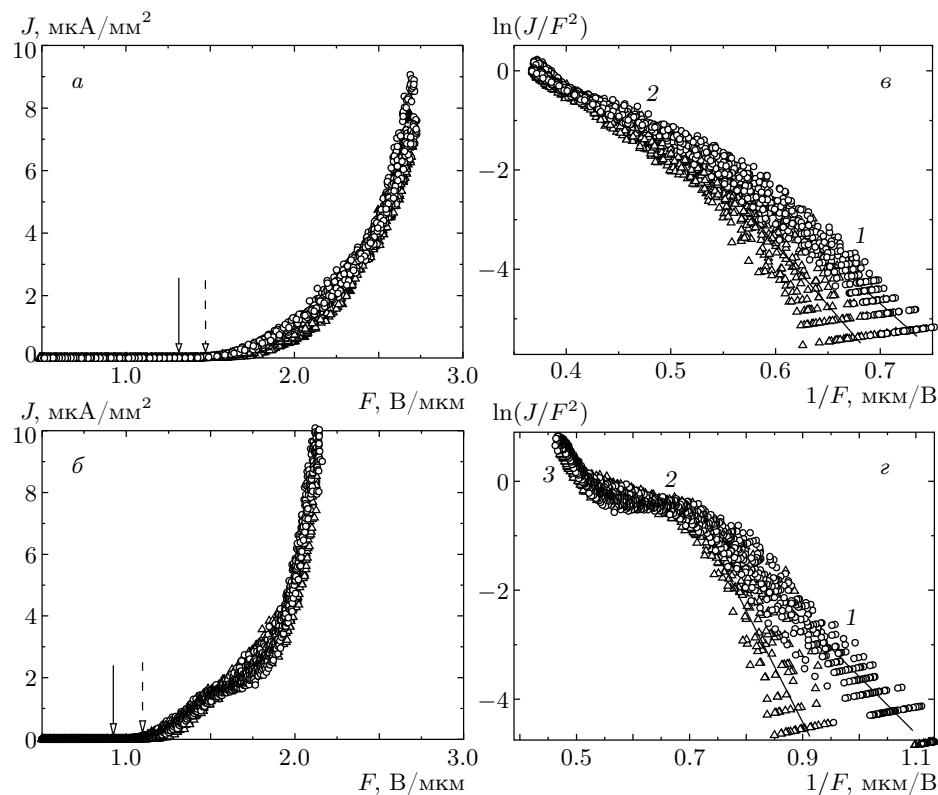


Рис. 4. Зависимости плотности J тока эмиссии электронов от величины напряженности F электрического поля, измеренные для углеродного материала до (а) и после (б) очистки (вертикальные стрелки указывают поля, при которых возникает (штриховая стрелка) и исчезает (сплошная стрелка) эмиссионный ток) и ВАХ исходного (в) и очищенного (г) материалов, представленные в координатах Фаулера–Нордхейма. Кружки (треугольники) соответствуют значениям, измеренным при увеличении (уменьшении) пилообразного напряжения. Участок 1 ВАХ соответствует низкотоковой полевой эмиссии, т.е. эмиссии электронов через адсорбированный слой; менее наклоненный участок 2 — наиболее заметно протекающим процессам сорбции и десорбции на поверхности нанотрубок, 3 — высокотоковой электронной эмиссии, связанной с разогревом нанотрубок

таким образом образец характеризуется случайной ориентацией нанотрубок относительно друг друга и поверхности катода, что может приводить к различиям величин порогового напряжения, при котором появляется полевая эмиссия. Измерения, выполненные для четырех образцов, приготовленных из одного материала, показали одинаковый характер вольт-амперных зависимостей при различии величин порогового напряжения, не превышающего 5 % отклонения от среднего значения. Расстояние от катода до плоского молибденового анода составляло $d = 500 \pm 5 \text{ } \mu\text{m}$. Зависимость величины туннельного тока от электрического поля измерялась при приложении пилообразного напряжения до $U = 1500 \text{ V}$ с частотой 0.025 Гц. Дискретность измерений при малых токах обусловлена ограниченной чувствительностью аналого-цифрового преобразователя, обес-

печивающего измерение в области больших токов. Полученные данные представляли собой периодический сигнал, постоянство которого свидетельствовало о стабильности эмиссионных характеристик. Для каждого образца было проведено по 40 измерений, которые затем усреднялись.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исходного материала и образца, обработанного азотной кислотой, сравниваются на рис. 4а, б. Исследованные образцы различаются кривизной ВАХ, величиной гистерезиса и значениями пороговых напряженностей электрического поля. Благодаря большой площади образца (около 1 mm^2) сотни индивидуальных нанотрубок дают вклад в эмиссионный ток, поэтому измеренные значения являются усредненными и характеризуют образец в целом.

Полевая эмиссия электронов из плоских металлических катодов описывается уравнением Фаулера–Нордхейма [29]:

$$J(F) = \frac{e^3 F^2}{4(2\pi)^2 \eta \varphi} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_e}\varphi^{1.5}}{3\eta eF}\right), \quad (3)$$

где J — плотность эмиссионного тока, F — напряженность электрического поля, φ — работа выхода материала, e и m_e — заряд и масса электрона, η — коэффициент усиления поля. ВАХ исходного образца характерна для однослойных углеродных нанотрубок [30]. Эмиссионный ток возникает при напряженности поля 1.45 В/мкм, что на два–три порядка ниже, чем можно ожидать для графитовых материалов согласно уравнению (3). Причина заключается в морфологии нанотрубок. В идеализированном случае вблизи конца отдельно стоящей трубки происходит локальное увеличение приложенного электрического поля по сравнению с макроскопическим полем $F \sim U/d$. Фактор усиления η в приближении «полусфера на столбе» равен величине отношения длины столба к радиусу полусферы [31]. Для наклоненных нанотрубок величина η определяется проекцией длины трубки на нормаль к поверхности образца. Эффект экранирования соседними частицами приводит к дальнейшему уменьшению локального усиления поля. Параметр η является определяющим при понижении порога возникновения эмиссионного тока для образцов углеродных нанотрубок. Обработка образца кислотой привела к увеличению эмиссионного тока и понижению величины пороговой напряженности поля до 1.1 В/мкм (рис. 4б), что, в первую очередь, обусловлено уменьшением экранирующего эффекта сажи и повышением содержания однослойных нанотрубок в образце (см. рис. 1). Действительно, расчет плотностей занятых состояний моделей I–III выявил, что углеродная трубка характеризуется меньшим потенциалом ионизации (см. рис. 2). Более высокие потенциалы ионизации для полосок конденсированного углерода и особенно цепочечных структур приводят к увеличению порога туннелирования электронов для частиц сажи и появлению полевой эмиссии от этих структур при более высоких значениях напряженности электрического поля, чем для нанотрубок.

Результаты измерения образцов, содержащих однослойные нанотрубки, в виде зависимости $\ln(J/F^2)$ от $1/F$ (координаты Фаулера–Нордхейма) показаны на рис. 4в, г. Такое представление позволяет определить работу выхода φ материала металлического катода по углу наклона линейной зависимости ВАХ исследованных образцов, представлен-

ные в координатах Фаулера–Нордхейма, разбиваются на два и три прямых участка соответственно для исходного материала и очищенных нанотрубок. Причиной появления изломов на ВАХ может быть либо изменение работы выхода, либо насыщение тока эмиссии из-за ограниченной концентрации электронов проводимости, особенно в неметаллических трубках [32]. Наименьший угол наклона характерен для участка 2 очищенного образца и может указывать на насыщение эмиссионного тока, однако последующее увеличение угла наклона на участке 3 отвергает это предположение. Наиболее вероятной причиной изменения работы выхода углеродных нанотрубок в процессе измерения ВАХ являются сорбционные процессы. Адсорбция молекул на поверхность и кончики нанотрубок может осуществляться путем образования химических связей (химическая адсорбция) и через поляризационные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия (физическая адсорбция). Было показано, что адсорбция полярных молекул приводит к понижению порога эмиссии [33] и увеличению автотемпературных свойств нанотрубок [34]. Свидетельство влияния физической адсорбции на эмиссионные свойства многослойных нанотрубок дают прямые масс-спектрометрические измерения, демонстрирующие увеличение парциальной плотности H_2 , H_2O , CO , CO_2 при высоких напряженностях поля (около 24 В/мкм) [35].

Приложение пилообразного напряжения с периодом порядка нескольких секунд позволило зафиксировать гистерезис ВАХ в процессе измерения тока электронной эмиссии образцов. Величина и направление гистерезиса определяются структурой нанотрубок, электронным состоянием эмиттирующей поверхности и химической природой остаточного газа. В нашем случае для обоих исследованных образцов пороговое значение напряженности электрического поля для возрастающей ветви ВАХ выше на 0.2 В/мкм, чем для убывающей ветви (рис. 4). Этот результат указывает на наличие дополнительного барьера для полевой эмиссии электронов из нанотрубок, не прошедших разогрев. По нашему мнению, таким барьером может являться наличие функциональных групп, химически связанных с концевыми атомами углеродных нанотрубок. Расчет электронной структуры фрагментов углеродных нанотрубок в приближении функционала плотности показал, что присоединение атомов водорода к атомам углерода, находящимся на границах фрагмента трубки, приводит к повышению потенциала ионизации системы примерно на 0.5 эВ [36], что может объяснить наблюдаемое в эксперименте увеличение тун-

нельного барьера. После появления эмиссионного тока (напряженность поля около 1 В/мкм) кончики нанотрубок очищаются, химически связанные молекулы удаляются, а физически адсорбированные молекулы оказывают влияние на автоэмиссию вплоть до полей 2.0–2.5 В/мкм. Следует отметить, что химическая десорбция происходит однократно при появлении туннельного тока, а процесс физической адсорбции–десорбции носит динамический характер и оказывает постоянное влияние на автоэмиссионные свойства. При напряженностях электрического поля больше 2.5 В/мкм и больших значениях электрического тока температура нанотрубок увеличивается до 1300–2000 К [37–39] и гистерезис уменьшается, так как в этих условиях становится заметным вклад термоэлектронной эмиссии, который не зависит от сорбционных свойств материала.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электронная структура и свойства углеродного материала, синтезированного при электродуговом испарении графита, были исследованы методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии и при измерении электронной полевой эмиссии. Обнаружено, что СК_α-спектр образца, обработанного кислотой, характеризуется значительным понижением плотности высокоэнергетических состояний по сравнению со спектром исходного материала. По данным просвечивающей электронной микроскопии, химическое воздействие приводит к частичному удалению аморфного углерода и частиц металла и, таким образом, к обогащению образца однослойными нанотрубками. Для интерпретации СК_α-спектров использованы результаты квантово-химических расчетов углеродных моделей в приближении функционала плотности. Показано, что аморфная составляющая должна включать заметное количество *sp*¹-углерода, формирующего цепочечные структуры и границы графитовых фрагментов. Наличие такого типа углеродных атомов обеспечивает высокую плотность электронных состояний, формирующих высокоэнергетический максимум в СК_α-спектре исходного углеродного материала. Среди рассчитанных структур, углеродные нанотрубки имеют наиболее низкие потенциалы ионизации, что объясняет улучшение автоэмиссионных свойств материала после очистки. Аморфная составляющая, покрывая поверхность и концы нанотрубок, вероятно, оказывает экранирующее влияние при возникновении туннельного тока. ВАХ

исходного и очищенного образцов показали отклонения от уравнения Фаулера–Нордхейма. Причина отклонений связана с влиянием адсорбированных молекул и функциональных групп на работу выхода материала, содержащего однослойные углеродные нанотрубки. Проведение измерений в динамическом режиме позволило зафиксировать гистерезис ВАХ. Более заметные изменения ВАХ, обнаруженные для очищенного образца, могут быть связаны с присоединением функциональных групп к дефектам и концам нанотрубок (химическая сорбция) при обработке кислотой. Увеличение напряженности поля приводит к отрыву функциональных групп и увеличению эмиссионного тока. Небольшой гистерезис ВАХ, наблюдаемый при высоких значениях приложенного напряжения, может быть связан с физической сорбцией, которая является динамическим процессом и может быть использована при разработке газовых сенсоров.

Авторы выражают благодарность А. Л. Чувилину за электронно-микроскопические измерения образцов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 03-03-32286, 03-03-32336).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Acad. Press, New York (1996).
2. A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev et al., *Science* **269**, 1550 (1995).
3. G. Zhou, W. Duan, and B. Gu, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 836 (2001).
4. D. Lovall, M. Buss, E. Graugnard et al., *Phys. Rev. B* **61**, 5683 (2000).
5. A. Modi, N. Koratkar, E. Lass et al., *Nature* **424**, 171 (2003).
6. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Manwa et al., *Carbon* **38**, 1691 (2000).
7. H. Kanzow, Ch. Lenski, and A. Ding, *Phys. Rev. B* **63**, 125402 (2001).
8. D. W. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova et al., *Chem. Phys. Lett.* **324**, 213 (2000).
9. Ch.-M. Yang, K. Kaneko, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Physica B* **323**, 140 (2002).
10. Ch. Kim, K. Seo, and B. Kim, *Phys. Rev. B* **68**, 115403 (2003).

11. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, A. V. Guselnikov et al., in *Molecular Nanostructures*, ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth, AIP Conf. Proc., Melville, New York (2003), Vol. 685, p. 108.
12. А. В. Окотруб, Ю. В. Шевцов, Л. И. Насонова и др., ПТЭ вып. 1, 193 (1995).
13. А. В. Окотруб, Ю. В. Шевцов, Л. И. Насонова и др., Неорганические материалы **32**, 974 (1996).
14. A. V. Okotrub, G. S. Belikova, T. N. Turskaya, and L. N. Mazalov, in *Applications of Synchrotron Radiation Techniques to Materials Science IV*, ed. by S. M. Mini, S. R. Stock, D. L. Perry, and L. J. Terminello, Materials Research Society Symposium Proc. (1997), Vol. 524, p. 161.
15. A. V. Okotrub and L. G. Bulusheva, Fullerene Sci. Technol. **6**, 405 (1998).
16. Chr. Beyreuther, R. Hierl, and G. Wiech, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie **79**, 1081 (1895).
17. A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, A. I. Romanenko et al., Appl. Phys. A **71**, 481 (2001).
18. S. Eisebitt, A. Karl, W. Eberhardt et al., Appl. Phys. A **67**, 89 (1998).
19. Э. З. Курмаев, в сб. *Рентгеновская и электронная спектроскопия твердого тела*, под ред. В. Н. Антонова, Наук. думка, Киев (1993), с. 1.
20. L. J. Dunne, A. K. Sarkar, H. W. Kroto et al., J. Phys.: Condens. Matter **8**, 2127 (1996).
21. R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-Ch. Wei et al., Science **267**, 362 (1995).
22. M. J. S. Dewar and W. Thiel, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
23. Y.-K. Kwon, S. Saito, and D. Tomanek, Phys. Rev. B **58**, R13314 (1998).
24. R. B. Heimann, J. Kleiman, and N. M. Salansky, Nature **306**, 164 (1983).
25. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
26. *Jaguar 3.5*, Schrödinger, Inc., Portland, OR (1998).
27. L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, D. A. Romanov, and D. Tomanek, Phys. Low-Dim. Struct. **3/4**, 107 (1998).
28. A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, V. L. Kuznetsov et al., J. Phys. Chem. A **105**, 9781 (2001).
29. R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. Roy Soc. London **119**, 173 (1928).
30. W. Zhu, C. Bower, O. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 873 (1999).
31. F. H. Read and N. J. Bowring, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **519**, 305 (2004).
32. P. G. Collins and A. Zettl, Phys. Rev. B **55**, 9391 (1997).
33. M. Grujicic, G. Cao, and B. Gersten, Appl. Surf. Sci. **206**, 167 (2003).
34. K. A. Dean and B. R. Chalamala, Appl. Phys. Lett. **76**, 375 (2000).
35. W. I. Milne, K. B. K. Teo, S. B. Lansley et al., in *Molecular Nanostructures*, ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, and S. Roth, AIP Conf. Proc., Melville, New York (2003), Vol. 685, p. 605.
36. G. Zhou, W. Duan, B. Gu, and Y. Kawazoe, J. Chem. Phys. **116**, 2284 (2002).
37. S. T. Purcell, P. Vicent, C. Journet, and V. T. Binh, Phys. Rev. Lett. **88**, 105502 (2002).
38. J.-M. Bonard, Ch. Klinke, K. A. Dean, and B. F. Coll, Phys. Rev. B **67**, 115406 (2003).
39. J. P. Sun, Z. H. Zhang, S. M. Hou et al., Appl. Phys. A **75**, 479 (2002).