

УДК 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА, ИХ СОЕДИНЕНИЯ И ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ*

(Институт химии ДВО РАН)

e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Представлены наиболее важные результаты синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, а также соединений и пленочных структур нанографитов, полученные за последние годы. Обозначены перспективные направления их дальнейших исследований. Сделан вывод, что рассмотренные углеродные системы являются перспективными материалами элементной базы новой техники.

Ключевые слова: нанографит, интеркалированные соединения нанографита, пленочные структуры нанографита, краевые π -электронные состояния, химические реакции

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают различные наноразмерные углеродные системы (фуллерены, нанотрубки, графен, многослойные графиты и др.), обладающие широким спектром уникальных физико-химических свойств [1]. Одним из них является нанографен. Он представляет собой плоский образец графена нанометрического размера, обладающий двухмерной π -электронной системой. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π -электронной системы и краевого π -электронного состояния позволяют рассматривать нанографиты и их соединения как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и ароматическими молекулами, нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами. В настоящем обзоре кратко изложены основные достижения в области синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, а также их соединений и пленочных структур, полученные за последние годы.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

В произвольном нанографене края содержат случайную комбинацию седло- и зигзагообразных участков. Расчеты показывают, что электронная структура нанографена критически зависит от формы его краев [2, 3]. В нанографенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое π -электронное состояние. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми σ -связями, а обусловлено особенностями топологии сетки π -электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие π -электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний (рис. 1). Плотность заряда в краевом состоянии преимущественно локализована в зигзагообразных позициях.

В расчетах электронного строения нанографенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает. Что же касается нанографена и нанографита со случайной структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения пока не удастся ввиду сложности вычислений.

* Обзорная статья

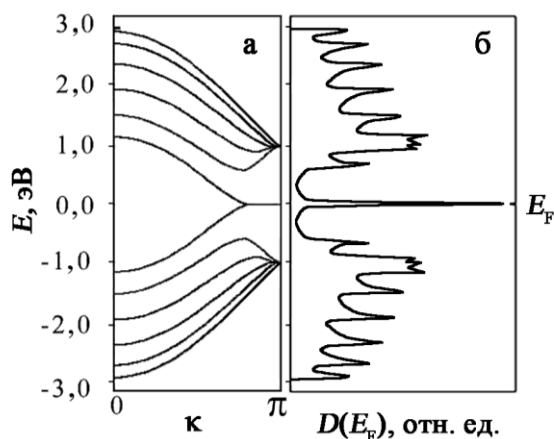


Рис. 1. Зависимости энергетических зон от волнового числа (а) и плотности электронных состояний от энергии (б) вблизи уровня Ферми для нанографеновой ленты, состоящей из шести зигзагообразных рядов [3]

Fig. 1. The dependences of energy bands on wavenumber (a) and densities of electronic states on energy (б) near the Fermi level for nanographene tape consisting of six zigzag rows [3]

В настоящее время ведется поиск путей выращивания нанографена и наногرافита с заданной структурой краев. Однако решение этой проблемы пока только начинает просматриваться. Поэтому эксперименты по изучению электронного строения нанографенов и нанографитов, в основном, нацелены на поиск и изучение краевых π -электронных и спин-поляризованных состояний в образцах с естественной геометрией краев. Одними из таких объектов являются активированные углеродные волокна (АУВ), представляющие собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов [1]. С использованием взаимодополняющих физических методов мы провели исследования структуры и особенностей электронного строения нанографитов в АУВ.

Для корректного определения структурных параметров нанографитов в АУВ нами была усовершенствована методика аппроксимации профиля экспериментального спектра рентгеновской дифракции теоретическими кривыми, рассчитанными в рамках модели Уоррена – Боденштейна. В результате было установлено, что значения некоторых структурных параметров нанографитов, найденных по этой методике, заметно отличаются от значений соответствующих параметров, определенных с помощью традиционно используемой для этих целей формулы Шеррера. Так, согласно уточненным данным [4], в изученных АУВ нанографиты состоят из 2-3 нанографенов, средний размер которых в плоскости $L_a = 2,67$ нм, а расстояние между ними $d_c = 0,345$ нм.

Для оценки плотности электронных состояний на уровне Ферми нанографитов мы воспользовались тем, что в некоторых из изученных

АУВ при низких температурах сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на локализованных спинах и спинowego резонанса на электронах проводимости (СРЭП) наблюдаются одновременно (рис. 2).

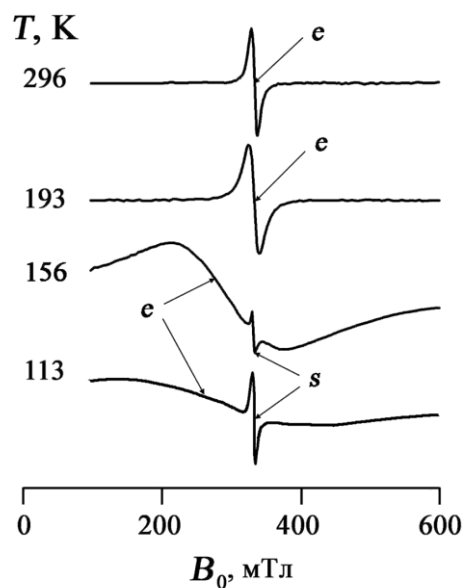


Рис. 2. ЭПР-спектр активированного углеродного волокна.

Сигналы «e» и «s» отвечают электронам проводимости и локализованным спинам соответственно

Fig. 2. ESR spectrum of the activated carbon fiber. Signals “e” and “s” correspond to the conduction electrons and the localized spins respectively

Как известно [5], интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов в АУВ с хорошей точностью можно определить из данных магнитной восприимчивости волокна при низких температурах (рис. 3). Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов носителей тока и локализованных спинов, можно легко оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов в АУВ. Такого рода оценки для волокон с удельной поверхностью ≈ 2000 м²/г показали, что плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в упорядоченном трехмерном графите. Полученный результат хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [2, 3], однако является неожиданным для наноразмерных графитов с естественной геометрией краев. Возможно, он связан с тем, что зигзагообразная форма краев графена и нанографена является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Напри-

мер, наноразмерные островки графенов, полученные на некоторых металлических подложках, как оказалось, имеют преимущественно зигзагообразные края [6–8].

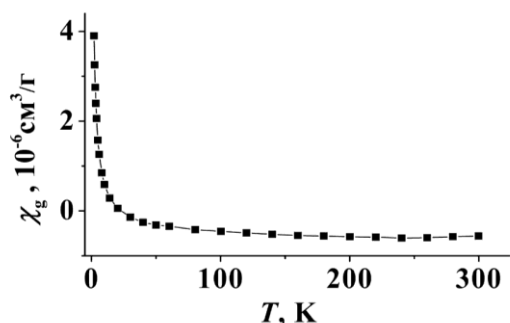


Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости активированного углеродного волокна от температуры. Точки отвечают экспериментальным значениям. Уравнение сплошной линии: $\chi_g = 1,318 \times 10^{-5} / (T + 0,9) - 0,61 \times 10^{-6}$

Fig. 3. The dependence of specific magnetic susceptibility of the activated carbon fiber on temperature. Dots correspond to the experimental values. The solid line is described by the equation: $\chi_g = 1,318 \times 10^{-5} / (T + 0,9) - 0,61 \times 10^{-6}$

Наличие пика локальной плотности электронных состояний вблизи зигзагообразных участков графена было подтверждено также рядом авторов методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС).

И. Ниими и др. [9] методами СТМ и СТС выявили и исследовали края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈ 150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при тепловом взрыве (терморасширении) пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. На поверхности одного из них авторы методом СТМ выявили участки краев террасы с зигзагообразными и седлообразными краями, а методом СТС обнаружили вблизи участков террасы с зигзагообразными краями отчетливый пик локальной плотности состояний электронов, энергия которого на ≈ 20 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи участков террасы с седлообразными краями подобный пик не был найден. Отметим, что в рассматриваемой работе краевое π -электронное состояние было обнаружено авторами на краях не отдельного нанографена или графена, а фактически на периферии одного из нанографенов, образующих нанографит.

Путем специальной тепловой обработки наноразмерных частиц алмаза, расположенных на поверхности пластинки ВОПГ, можно вырастить отдельный нанографен. Его структура и электронное строение были изучены И. Кобайаши с соав-

торами [10]. Края нанографена с различной структурой были идентифицированы методом СТМ. В СТС-эксперименте вблизи края нанографена с зигзагообразной структурой также был зафиксирован отчетливый пик локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈ 30 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи края с чисто седлообразной структурой подобный пик плотности состояний не наблюдается. Однако, если край нанографена с седлообразной структурой содержит дефект, то около него также присутствует пик локальной плотности электронных состояний.

З. Клусек с соавторами [11] изучили методами СТМ и СТС графен, выращенный на поверхности поликристаллического иридия. Методом СТМ они идентифицировали на краях графена, осажденного на террасах кристалликов иридия, участки с зигзагообразной структурой. Данные туннельной спектроскопии вблизи таких участков однозначно указывают на наличие пика локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈ 25 мэВ ниже энергии Ферми.

Недавно были идентифицированы и изучены методами СТМ и СТС устойчивые краевые π -электронные состояния, формирующиеся на краях многоатомных вакансий в графене [12].

Таким образом, несколько независимых групп исследователей экспериментально доказали возможность образования стабильных краевых π -электронных состояний в графенах и нанографенах. Результаты этих экспериментов хорошо коррелируют с данными наших исследований плотности состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков АУВ.

Рассмотренные выше эксперименты были нацелены на поиск и изучение краевых π -электронных состояний, существование которых следует из теории. Наряду с такими работами, в последние годы получили развитие также экспериментальные исследования нанографитов, не привязанные к результатам расчетов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [13, 14]. Было установлено, что под воздействием такого поля нанографитовые пленки могут проявлять нелинейно-оптические свойства [13, 14]. Эти свойства нанографитовых пленок могут быть использованы при разработке на их основе быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона.