



**УГЛЕРОД:  
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ,  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ.  
КОНСТРУКЦИОННЫЕ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
(В ТОМ ЧИСЛЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ)  
И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА**

**Материалы  
Седьмой международной конференции**

***Владимир, 17–19 ноября 2010 года***

**Владимир 2010**

# СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И НАНОГРАФИТОВ

Саенко Н.С.<sup>1</sup>, Зиатдинов М.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, Владивосток, пр. 100-летия, 159;

<sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan.

E-mail: saenko@ich.dvo.ru

Наноразмерные углеродные системы обладают целым набором необычных электронных свойств и являются перспективными материалами для различных направлений нанотехнологий. В последние годы в результате обобщения накопленного экспериментального материала по наноразмерным углеродным системам стало ясно, что многие их важнейшие электронные свойства определяются топологией  $sp^2$  орбиталей углерода [1-3], которая, в том числе, зависит от природы и характера распределения структурных дефектов, включая края наноуглеродной системы. В настоящей работе рассматриваются структура и магнитные свойства углеродных нановолокон и активированных углеродных волокон (АУВ), состоящих из трехмерной разупорядоченной сетки наноразмерных частиц графита (нанографитов).

Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) свидетельствуют, что углеродные нановолокна состоят преимущественно из многостенных углеродных нанотрубок, длина которых достигает 2,5 микрометров, а диаметр изменяется в диапазоне от 7 до 70 нм. Данные статической магнитной восприимчивости и электронного магнитного резонанса (ЭПР) углеродных волокон позволяют интерпретировать области затемнения на ПЭМ ВР изображениях углеродных нанотрубок, как отвечающие наноразмерным ферромагнитным частицам никельсодержащего катализатора, использованного при их получении. После длительной обработки нановолокон в азотной и серной кислотах, наночастицы катализатора на их поверхности перестают наблюдаться. При этом средний размер нанотрубок уменьшается как за счет растворения их поверхностных слоев, так и вследствие полного исчезновения тонких нанотрубок. В то же время, сохранение сигнала ЭПР от ионов никеля после обработки нановолокон кислотой указывает на присутствие наночастиц катализатора также в их объеме. Наиболее вероятными местами их внедрения являются трубчатые полости углеродных нановолокон.

Показано, что статическую магнитную восприимчивость исходных углеродных волокон, после вычета ферромагнитной составляющей, можно описать как сумму парамагнитной и диамагнитной восприимчивостей. В области низких температур преимущественный вклад в полную магнитную восприимчивость вносят локализованные парамагнитные центры, поведение которых описывается законом Кюри с постоянной  $C = 1.4 \times 10^{-5} \text{ (K} \times \text{см}^3\text{)/г}$ , чему соответствует концентрация  $2.2 \times 10^{19}$  парамагнитных центров на один грамм нанотрубок. Путем аппроксимации диамагнитной составляющей восприимчивости в рамках теории квазидвумерного графита [4, 5] с зонным параметром  $\gamma = 3$  эВ были оценены значения параметра, учитывающего размытие плотности состояний вблизи уровня Ферми  $\delta = 73$  К и температуры вырождения газа несобственных носителей тока  $T_0 = 164$  К. Значениям этих параметров отвечает концентрация несобственных двумерных носителей тока  $\approx 1.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Сделано заключение о наличии в образце линейных дефектов.

При значениях энергии связи менее 3 эВ рентгеновский фотоэлектронный спектр валентных электронов нановолокон существенно отличается от соответствующего спектра упорядоченного трехмерного графита. С учетом литературных данных [6], показано, что этот результат можно объяснить существованием отличия плотности состояний валентных фотоэлектронов углерода во внутренних областях нанотрубок и в областях, прилегающих к их концам. Спектры C1s-электронов нановолокон и упорядоченного трехмерного графита практически идентичны.

Дегазирование углеродных нановолокон не приводит к изменению сигнала ЭПР. В образцах нановолокон, обработанных фтором, в спектре ЭПР присутствует дополнительный узкий резонансный сигнал, который можно отнести к электронам, локализованным на  $p_z$ -орбиталях углерода, вблизи позиций, “атакованных” фтором.

Согласно данным методов ПЭМ ВР, рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии и спектроскопии малоуглового рентгеновского рассеяния, нанографиты, образующие изученные АУВ состоят из 3-5 нанографеновых слоев, расстояние между которыми  $\approx 0,384$  нм, что существенно больше, чем в макроскопическом упорядоченном графите. Средние размеры нанографитов в плоскости слоев  $\approx 1,5$  нм. Можно выделить 2 типа микропор в АУВ: поры со средним размером 1,2 нм и 10 нм.

Данные ЭПР и статической магнитной восприимчивости указывают на существование в АУВ подвижных и локализованных носителей парамагнетизма. Установлено, что локализованные парамагнитные центры связаны друг с другом антиферромагнитным взаимодействием и присутствуют, по меньшей мере, парами во внутренних слоях некоторых нанографитов. Опираясь на данные ЭПР и статической магнитной восприимчивости, показано, что плотность состояний носителей тока нанографитов вблизи уровня Ферми на несколько порядков превосходит значение соответствующего параметра в макроскопически упорядоченном графите. Высказано мнение, что найденная особенность электронного строения нанографитов обусловлена наличием в них краевой  $\pi$ -электронной зоны.

Показано, что температурную зависимость времени релаксации спинов подвижных носителей парамагнетизма нанографитов нельзя объяснить в терминах известных механизмов электрон-фононного взаимодействия носителей тока в макроскопическом упорядоченном графите. В то же время, ее можно интерпретировать в рамках модели электрон-фононного взаимодействия носителей тока с локальными краевыми фононными модами, инициированными краевыми  $\pi$ -электронными состояниями.

Обнаружено и изучено аномальное увеличение скорости релаксации спинов подвижных носителей парамагнетизма АУВ после резкого напуска воздуха в пробирку с образцом и последующее её медленное уменьшение до значения в неоткачанном волокне. Показано, что указанные особенности временных изменений скорости релаксации спинов можно объяснить с учетом различия скоростей диффузии в волокно молекул кислорода и воды, а также противоположного влияния этих молекул на скорость спиновой релаксации подвижных носителей парамагнетизма. Найдено, что при обратимом поглощении АУВ атмосферного воздуха плотность состояний нанографита вблизи уровня Ферми возрастает на 25-30% при неизменном значении  $g$ -фактора.

Обнаружено изменение значения  $g$ -фактора нанографитов при их необратимом (химическом) взаимодействии с фтором и хлором. Указано, что причиной этого может быть изменение строения краевой  $\pi$ -электронной зоны нанографита, вследствие образования ковалентных связей между краевыми атомами углерода и галогена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00211-а) и Президиума ДВО РАН (проект № 09-И-П18-07).

### Литература

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press, 1996. 368 p.
2. Fujita M. *et al. J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 65, No. 7. P. 1920–1923.
3. Kobayashi Y. *et al. Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71, No. 193406. P. 1–4.
4. Kotosonov A.S. *JETP Letters.* 1999. Vol. 70. P. 7.
5. Likodimos V. *et al. Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68. P. 045417.
6. Suzuki S. *et al. Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. P. 035414.

*Научное издание*

**Углерод:  
фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология.  
Конструкционные и функциональные материалы  
(в том числе наноматериалы) и технологии их производства**

**Материалы Седьмой международной конференции  
Владимир, 17–19 ноября 2010 г.**

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 25.10.10.

Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 28,59. Тираж 300 экз.

Заказ **265-2010-1**

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.

Тел.: (4922) 53-50-98

Факс: (4922) 53-50-98

E-mail: laser@vlsu.ru