

## Низкотемпературная полевая ионная микроскопия углеродных нанотрубок

В.А. Ксенофонтов, В.А. Гурин, И.В. Гурин, В.В. Колосенко,  
И.М. Михайловский, Е.В. Саданов, Т.И. Мазилова, О.А. Великодная

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 22 января 2007 г., после переработки 15 февраля 2007 г.

Методами высокоразрешающей полевой ионной микроскопии с охлаждением образцов до температуры жидкого гелия исследованы продукты газофазного каталитического пиролиза углеводородов в виде графитизированных волокон, содержащих углеродные нанотрубки. Впервые реализовано полное атомное разрешение купола закрытых углеродных нанотрубок. Обнаружено доминирование гексагональных колец в атомном строении вершин куполов субнанометровых углеродных трубок. Обсуждается возможная причина повышения разрешения полевых ионных изображений при глубоком охлаждении нанотрубок.

Методами високороздільної польової іонної мікроскопії з охолодженням зразків до температури рідкого гелію досліджено продукти газофазного каталітичного піролізу вуглеводнів у вигляді графітізованих волокон, що містять вуглецеві нанотрубки. Вперше реалізовано повне атомне розділення купола закритих вуглецевих нанотрубок. Знайдено домінування гексагональних кілець в атомній будові вершин куполів субнанометрових вуглецевих трубок. Обговорюється можлива причина підвищення розділу польових іонних зображень при глибокому охолодженні нанотрубок.

PACS: **79.70.+q** Автоэлектронная эмиссия, ионизация, испарение, десорбция;  
31.15.Ar Расчеты из первых принципов;  
**61.48.+c** Фуллерены и фуллереноподобные материалы.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, полевой ионный микроскоп, полевое испарение, атомная структура, гелий.

Со времени открытия в начале 1990 годов Ииджимой углеродных нанотрубок (УНТ) [1,2] выполнен большой объем экспериментальных и теоретических исследований, в которых были продемонстрированы уникальные механические и электрические свойства, существенно зависящие от атомной структуры этих объектов (см., например, обзоры [3,4]). В закрытых УНТ свернутые в цилиндр графитовые плоскости заканчиваются близкими к полусферическим вершинами, содержащими наряду с шестиугольными ячейками также шесть пятиугольных. Купол замкнутой нанотрубки, представляющий собой половину молекулы фуллерена, характеризуется особой электронной структурой, проявляющейся, в частности, в повышенной реакционной и эмиссионной способности по сравнению с гладкой боковой поверхностью нано-

трубки, состоящей из одних углеродных шестиугольников [5]. Успехи в использовании УНТ в качестве молекулярных проволок, зондов для сканирующих туннельных микроскопов [3], полевых электронных [6,7] и ионных [8] эмиттеров и др. в значительной мере зависят от наличия детальной информации об атомном строении куполов УНТ. Несмотря на это к настоящему времени теоретически расшифровано лишь небольшое количество атомных структур куполов УНТ. Использование для исследования этих объектов известных методов прямого определения строения поверхности — полевой ионной микроскопии (ПИМ) [6,8] и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [9] связано с рядом аппаратурных трудностей и неоднозначностью трактовки изображений. В настоящей работе впервые удалось реализовать полное

атомное разрешение купола закрытых УНТ. Для этого с целью повышения разрешающей способности метода и подавления диффузии атомов по боковой поверхности нанотрубок был применен полевой ионный микроскоп с охлаждением образцов до температуры жидкого гелия.

Исследования проводили в низкотемпературном двухкамерном полевом ионном микроскопе. В качестве изображающего газа использовали гелий, подводившийся к образцу через диафрагму, разделяющую центральную и внешнюю вакуумные камеры. Через эту же диафрагму производили шлюзование образцов из внешней камеры предварительной откачки. Давление гелия в рабочей камере поддерживалось на уровне  $10^{-2}$  Па, при котором несущественны эффекты газокINETической деградации полевого ионного изображения и не происходит неконтролируемый нагрев тонкой конической части образцов за счет теплопроводности изображающего газа. Давление остаточных газов во внешней и рабочей камерах составляло  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $10^{-8}$  Па соответственно. Внутренний усилитель яркости изображения на базе микроканальной пластины, так же как и образец, охлаждался до температуры жидкого гелия. Схема высоковольтного питания микроскопа описана в работе [10]. Так как ионизационная манометрическая лампа находилась внутри внешней вакуумной камеры микроскопа при 300 К, при определении предельного давления изображающего газа учитывался газокINETический эффект повышения локальной плотности газа в 6–7 раз у охлажденного до 4,2 К образца.

Материалом для исследований являлись продукты газофазного каталитического осаждения углерода, получаемые на установках пиролиза углеводородов ННЦ ХФТИ [11] с использованием в качестве катализатора никелевого порошка. Как показали наблюдения в высокоразрешающем электронном микроскопе Philips FEI Tescan F20 TEM/STEM (200 кВ), в продуктах каталитического осаждения углерода, дисперги-

рованных в бензоле с помощью ультразвука, содержались волокна диаметром 1–5 мкм длиной порядка одного миллиметра. Волокно представляло собой графитизированный каркас, внутри которого находилось большое количество жгутов цилиндрических и конических многослойных УНТ, ориентированных приблизительно вдоль оси волокон и не содержащих каталитических частиц. Игольчатые образцы с исходным диаметром у вершины 30–40 нм изготавливали электрохимической полировкой волокон в насыщенном водном растворе едкого калия переменным напряжением 15–30 В. Цилиндрическая часть исследуемого углеродного игольчатого образца закреплялась в никелевой трубке с внутренним диаметром 0,5 мм, закрепленной в держателе образца, охлаждаемого до температуры жидкого гелия.

После установки в ПИМ поверхность образцов методом контролируемого полевого испарения очищалась от адсорбированных газов и удалялись микровыступы, образовавшиеся в процессе электрохимического травления. Для обеспечения необходимой напряженности испаряющего электрического поля производилось повышение рабочего напряжения со скоростью порядка 100 В/с. В результате полевого испарения формировалась вершина острия полусферической формы с постоянным коэффициентом усиления электрического поля. В отличие от металлических образцов в сильных электрических полях углеродные материалы испаряются не поатомно, а в виде сравнительно больших комплексов [12–16]. Вследствие этого полусферическая поверхность, сформированная полевым испарением, оказывается микрошероховатой. Типичные полевые ионно-микроскопические изображения игольчатых образцов, сформированных полевым испарением, характеризуются нерегулярным распределением ярких пятен (рис. 1, а). Такой вид контраста отражает хаотический характер низкотемпературного кластерного полевого испарения наноструктурированного углеродного материала. После

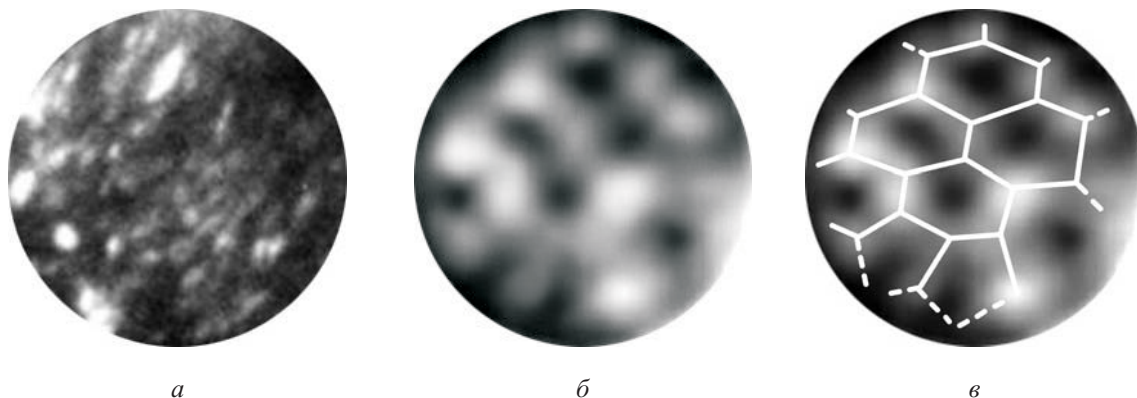


Рис. 1. Полевые ионно-микроскопические изображения графитизированного волокна (а) и углеродной нанотрубки диаметром 0,90 нм (б). Схема (в) иллюстрирует доминирование гексагональных колец в структуре купола УНТ.

сформирования полусферической поверхности образцов темп подъема напряжения снижался до 10 В/с. При этом скорость полевого испарения образцов, рассчитанная по изменению во времени порогового напряжения ионизации гелия, составляла  $10^{-2}$  нм/с. Отсутствие регулярности в расположении рефлексов на ионно-микроскопическом изображении затрудняло расшифровку микрофотографий. В частности, точность определения локального увеличения снижалась приблизительно до 50%.

В процессе полевого испарения вскрывались глубинные области игольчатых образцов и выявлялись нанотрубки, характеризовавшиеся качественно отличным видом ионных изображений. Так, на рис. 1,б приведено ионное изображение углеродного игольчатого образца, на поверхности которого в результате полевого испарения при 15,1 кВ проявился купол нанотрубки диаметром около 0,90 нм. Яркость купола УНТ существенно превосходит яркость изображения матрицы углеродного волокна. На поверхности купола наблюдается восемь регулярно расположенных темных пятен. Полученные изображения обнаруживают небольшую дисторсию и флуктуирующий характер яркости отдельных светлых пятен, что затрудняет трактовку изображения. Анализ серии микрофотографий позволил нанести на изображение купола сетку, отмечающую позиции атомов углерода, связав положения темных пятен с центрами атомных колец (рис. 1,в). Аналогичный контраст наблюдался ранее на полевых ионно-микроскопических изображениях куполов многослойных УНТ относительно больших диаметров [6,8]. В этих работах сделан вывод о том, что основной вклад в формирование ионно-микроскопического контраста вносят пятиатомные кольца, присутствующие в структуре фуллеренов и фуллереноподобных куполов УНТ, либо микровыступы на куполах, образовавшиеся в процессе пластической деформации многослойных УНТ. Как известно, количество пятиатомных колец на куполах равновесных фуллереновых нанотрубок равно шести независимо от диаметра УНТ (см., например, [8]). В наших экспериментах количество разрешенных углеродных колец, как правило, превышало это значение. На поверхности куполов разрешались практически все углеродные кольца (рис. 1,б). Следует отметить, что структуру куполов нельзя было описать с помощью регулярного чередования пента- и гексагональных колец (рис. 1,в). На куполах пяти исследованных субнанометровых углеродных трубок наблюдалось доминирование гексагональных колец. Пента- и гептагональные кольца обнаруживались лишь вблизи участков сопряжения с цилиндрической (конической) частью нанотрубок, на которых резко падал контраст изображений, что затрудняло анализ их configura-

ций. Повышение напряжения на образце с целью проявления периферийных участков изображения приводило, как и в случае металлических образцов [17], к размытию ионной микрокартины.

Разрешение полевого ионного микроскопа  $\delta$  определяется как отношение диаметра наименьшего наблюдаемого на экране кружка рассеяния ионов к увеличению изображения  $M = R/\beta r$ . Здесь  $R$  — расстояние между экраном и исследуемым объектом,  $r$  — радиус кривизны вершины нанотрубки,  $\beta$  — геометрический коэффициент сжатия изображения, связанный с отклонением формы острия от сферической. Предел разрешения изображений УНТ, выступающих из углеродных острий, может быть определен на основании расчетов, приведенных в работе [18]:

$$\delta = \left\{ \delta_0^2 + 4 \left( \frac{\beta^2 r \hbar^2}{2e\chi m F} \right)^{1/2} + 16 \left( \frac{\beta^2 k T r}{\gamma e \chi F} \right) \right\}^{1/2},$$

где  $\delta_0$  — радиус атома изображающего газа (0,122 нм),  $\hbar$  — постоянная Планка,  $e$  — заряд электрона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса атома изображающего газа,  $F$  — напряженность электрического поля,  $\gamma$  — фактор аккомодации атомов гелия, зависящий от температуры образца  $T$ ,  $\chi$  — геометрический фактор поля, определяемый из соотношения  $F = V / (\chi r)$ . Здесь  $V$  — рабочее напряжение ПИМ. Атомы изображающего газа, сталкивающиеся с поверхностью нанотрубки, имеют большую кинетическую энергию (~0,15 эВ), приобретенную в результате втягивания поляризованных атомов в область сильного неоднородного электрического поля. Эта энергия частично уменьшается при столкновении атома газа с поверхностью охлажденного образца и происходит захват отраженного поляризованного атома. При повторных соударениях атомы газа теряют кинетическую энергию, что приводит к термической аккомодации вплоть до температуры образца. При теоретическом определении разрешения ПИМ обычно предполагается, что атомы изображающего газа аккомодированы до температуры образца и, соответственно, фактор  $\gamma$  равен единице [18]. Коэффициент  $\beta$  определялся эмпирически как коэффициент угловой дисторсии изображения, равный отношению угла полевой ионной эмиссии (обычно 90–120°) к углу между линиями, проведенными от острия к диаметрально противоположным периферийным участкам ПИМ изображения нанотрубок. Измерения показали, что для использовавшихся в настоящей работе конфигураций острие–нанотрубка локальный коэффициент сжатия составлял  $12,5 \pm 2,5$ , а фактор поля  $\chi = 280 \pm 50$ . Как следует из данных на рис. 2, при радиусах нанотрубок 1 нм разрешение микроскопа равно 0,13 нм, что приблизительно соответствует радиусу атома изображающего газа  $\delta_0$  и

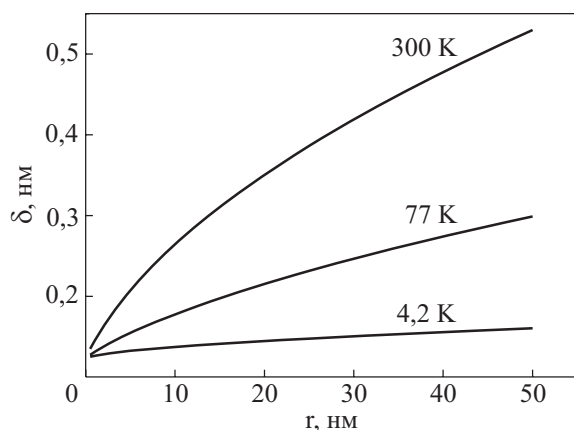


Рис. 2. Зависимость разрешения полевого ионно-микроскопического изображения от радиуса кривизны купола УНТ.

практически не зависит от температуры (для  $T \leq 300$  К). Полное разрешение строения фуллереновых куполов УНТ, реализованное в наших экспериментах, связано, по-видимому, с глубоким охлаждением образцов. При охлаждении до 4,2 К возможно формирование монослоя атомов гелия на поверхности острия, находящегося в сильном электрическом поле [17], что существенно улучшает условия аккомодации поляризованных атомов гелия. При более высоких температурах к моменту ионизации не происходит полной аккомодации атома изображающего газа ( $\gamma < 1$ ) и вследствие этого не реализуется теоретическое разрешение полевого микроскопа.

Обнаруженное в настоящей работе нарушение чередования пента- и гексагональных колец свидетельствует о существенной неравновесности строения куполов субнанометровых углеродных трубок, полученных методом газофазного каталитического пиролиза. Для количественного анализа неравновесного состояния куполов УНТ необходимо учесть возможное влияние особенностей электронной структуры на формирование полевых ионно-микроскопических изображений УНТ.

В заключение авторы выражают признательность А.С. Бакаю и Н. Вандерке за полезные обсуждения. Работа выполнена при частичном финансировании Международной Программой НАТО (No. SA (PST.CLG.976376) 5437) и Германским фондом поддержки исследований (Проект No.DFG - GZ: 436 UKR 17/26/06).

1. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
3. S. Iijima, *Physica* **B323**, 1 (2002).
4. Пля V. Krive, Robert I. Shekhter, and Mats Jonson, *ФНТ* **32**, 1171 (2006).
5. S. Han and J. Ihm, *Phys. Rev.* **B61**, 9986 (2000).
6. T. Kuzumaki, Y. Takamura, H. Ichinose, and Y. Horike, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3699 (2001).

7. K.A. Dean and B.R. Chalamala, *J. Vac. Sci. Technol.* **B21** (2), 868 (2003).
8. Y. Saito, K. Hata, A. Takakura, J. Yotani, and S. Uemura, *Physica* **B323**, 30 (2002).
9. L.C. Venema, J.W.G. Wildoer, C. Dekker, G.A. Rinzler, and R.E. Smalley, *Appl. Phys.* **A66**, S153 (1998).
10. T.I. Mazilova and I.M. Mikhailovskij, *Surf. Interface Anal.* **36**, 510 (2004).
11. В.А. Гурин, И.В. Гурин, Д.А. Левин, *ВАИТ, Сер.: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* **85**, 81 (2004).
12. В.А. Ксенофонов, В.Б. Кулько, И.М. Михайловский, *ЖТФ* **53**, 1583 (1988).
13. В.А. Ксенофонов, В.М. Шулаев, В.М. Кулинич, Ю.Ф. Гузычко, *Изв. АН СССР: Неорг. матер.* **27**, 1318 (1991).
14. J. Liu and T.T. Tsong, *Phys. Rev.* **B38**, 8490 (1988).
15. O. Nishikawa and M. Taniguchi, *Chin. J. Phys.* **43**, 111 (2005).
16. K. Hata, M. Ariff, K. Tohji, and Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 343 (1999).
17. M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Heatherington, and G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon, Oxford (1996).
18. T.T. Tsong, *Atom-probe Field Ion Microscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).

#### Low-temperature field ion microscopy of carbon nanotubes

V.A. Ksenofontov, V.A. Gurin, I.V. Gurin,  
V.V. Kolosenko, I.M. Mikhailovskij, E.V. Sadanov,  
T.I. Mazilova, and O.A. Velikodnaya

Using the high-resolution field-ion microscopy method with cooling the specimens down to liquid helium temperature, the products of gas phase catalytic pyrolysis of hydrocarbons, in the form of graphitized fibers containing multiwall carbon nanotubes were investigated. A complete atomic resolution of the cap of the closed carbon nanotubes was first realized. It is found that dominant in the atomic structure of the tops of subnanometer carbon tubes are hexagonal rings. A possible reason of the improvement of the field-ion images resolution on deep cooling of nanotubes is discussed.

PACS: **79.70.+q** Field emission, ionization, evaporation, and desorption;  
**31.15.Ar** *Ab initio* calculations ;  
**61.48.+c** Fullerenes and fullerene-related materials .

Keywords: carbon nanotube, field ion microscope, field evaporation, atomic structure, helium.