

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ УНТ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

О.С.Тимофеев, Н.Г.Чеченин

Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ;

E-mail: triangular@pochta.ru,

chechenin@sinp.msu.ru

Комбинационное рассеяние света (КР) широко используется как один из наиболее информативных методов диагностики различных форм углерода. Алмаз, графит, карбин, фуллерены в виде монокристаллов, поликристаллических пленок, порошков могут быть идентифицированы с помощью этого метода. Благодаря эффекту пространственной локализации фононов в наноструктурированных углеродных материалах из спектров КР могут быть оценены характерные размеры фрагментов.

Спектрногостенных нанотрубок не обладает характерными особенностями, позволяющими их однозначно идентифицировать. Такой же спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Уникальным спектром обладают лишь одностенные нанотрубки. Основными особенностями этого спектра являются расщепление тангенциальной моды вследствие наличия циркулярной периодичности, появление радиальных «дыхательных» мод в акустической области спектра с частотами, зависящими от диаметра нанотрубок, и высокая интенсивность сигнала КР, обусловленная резонансным характером рассеяния.

Спектр комбинационного рассеяния углеродной нанотрубки имеет несколько характерных и уникальных черт (рис.1):

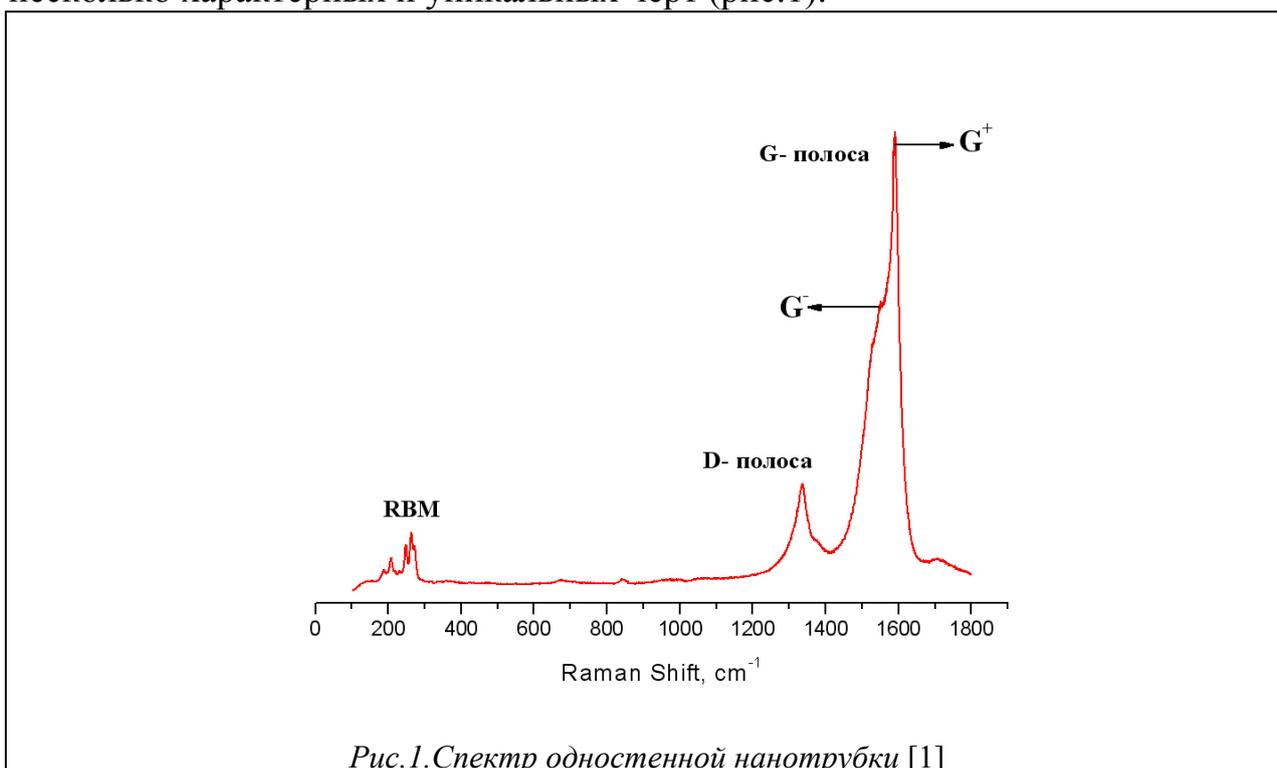
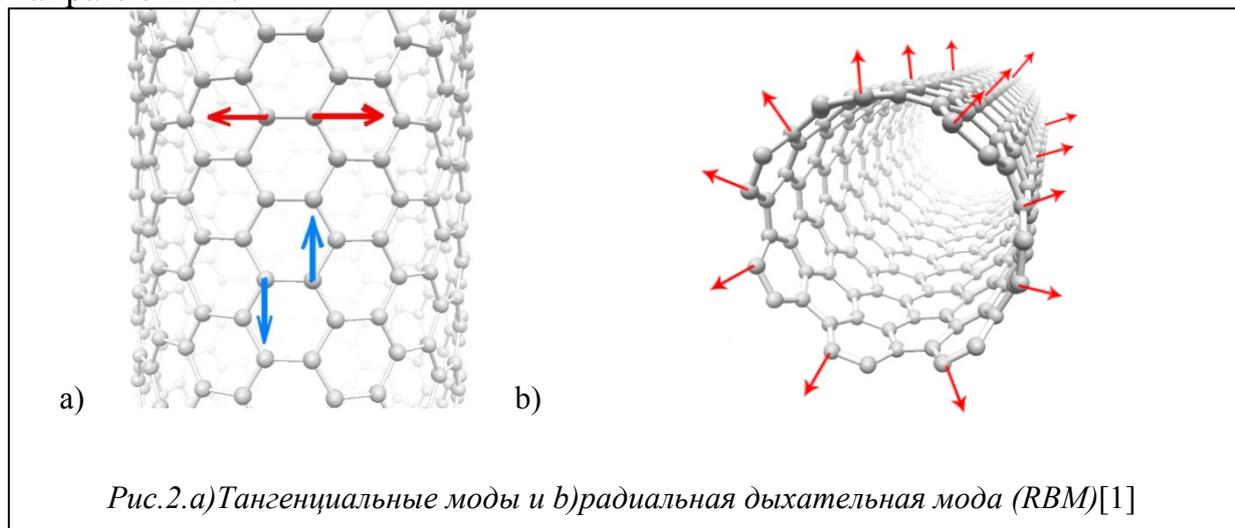


Рис.1. Спектр одностенной нанотрубки [1]

Во-первых, это G-полоса, связанная с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке нанотрубки (рис.2).

Для полупроводниковых нанотрубок это полоса имеет явную дублетную структуру. Причем один из пиков (G^+) вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой, более слабый по интенсивности и имеющий меньшую частоту пик G^- , связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях (TO мода). Сдвиг вниз по частоте последнего пика связан с наличием небольшого числа низкочастотных фононных мод, колеблющихся в перпендикулярных к графеновому листу направлениях.



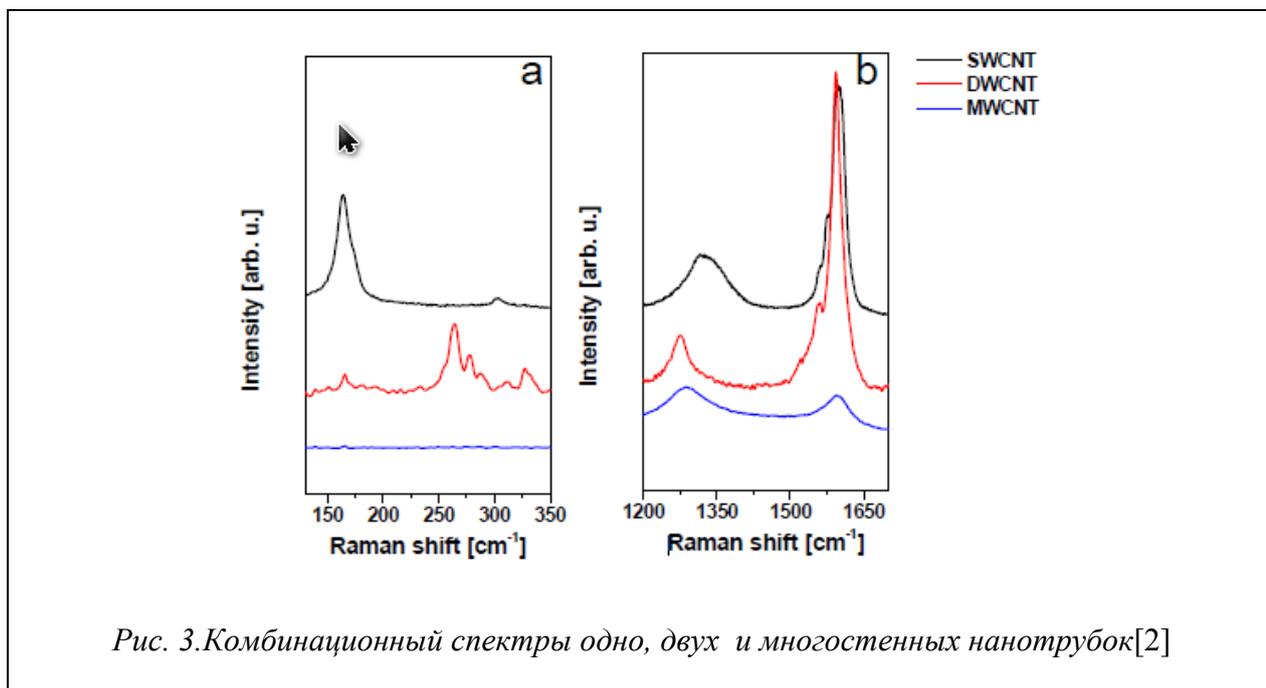
В спектре КРС металлических нанотрубок наблюдается несколько иная картина. G^+ пик отождествляют с TO модой, а LO мода имеет более низкую частоту, что вызвано сильным электрон-фононным взаимодействием и аномалией Кона.

Второй важной особенностью спектров КРС углеродных нанотрубок является наличие в низкочастотной области, так называемой, радиальной дыхательной моды (*RBM-radial breathing mode*), характерной только для нанотрубок и связанной с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальной направлении (рис.2). Частота колебаний этой моды ω_{RBM} обратно пропорционально диаметру нанотрубки ($\sim 1/d_t$). Это соотношение позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце

В-третьих, D-полоса. Наличие данной области в спектре КРС указывает на присутствие определенных дефектов в нанотрубках. Эти дефекты могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей. Соотношение G и D полос помогает нам сказать какова же интенсивность различного рода дефектов. Для хороших образцов D полоса на несколько порядков меньше, чем G. Если же интенсивности этих полос соразмерны, это говорит о довольно большом количестве дефектов в образцах.

В отличие от одностенных нанотрубок спектр многостенных нанотрубок более беден на пики, так как наличие огромного числа слоев не дает возможности различить отдельные части в спектре. Тем не менее, два

общих пика свойственно всем многостенным нанотрубкам (рис.3). Однако стоит подчеркнуть, что G пик четко проявляется в спектре ориентированного углерода и как только внутри этой четкой структуры появляются дефекты, то мы сможем наблюдать и D моду.



Комбинационное рассеяние производилось на спектрометре SolarT2, входящим в состав зондовой нанолaborатории (ЗНЛ) ИНТЕГРА Спектра, приобретенной НИИЯФ МГУ по программе ПНР МГУ (рис.4).

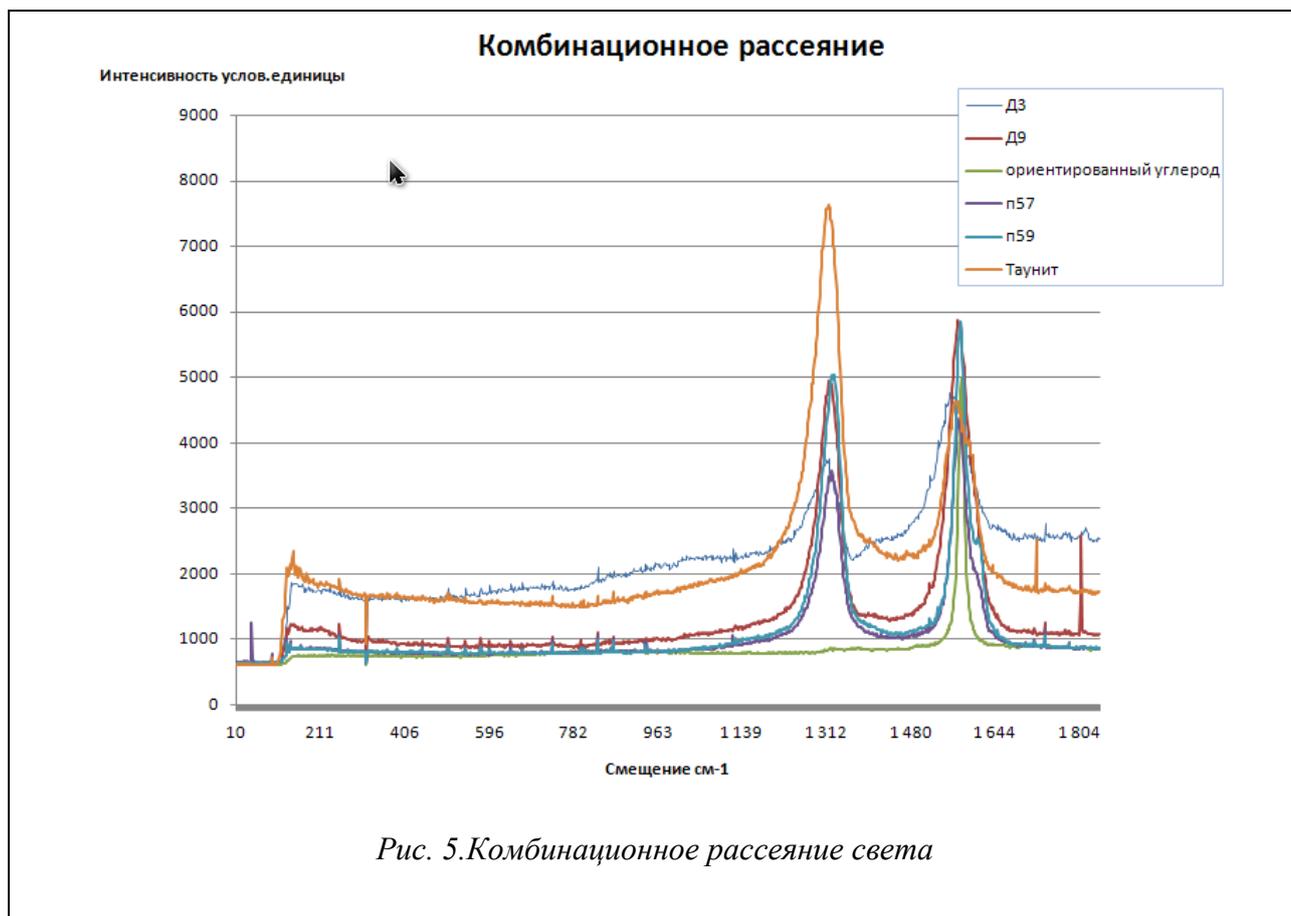
Нами были получены спектры комбинационного рассеяния для исследуемых образцов:

- УНТ “Таунит”
- УНТ полученных методом ПГО (п57, п59[3])
- УНТ, полученных методом ПДО (Д8, Д9[4])

Данные спектры комбинационного рассеяния представлены на рис.5:



Рис. 4. Установка «зондовая нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра»



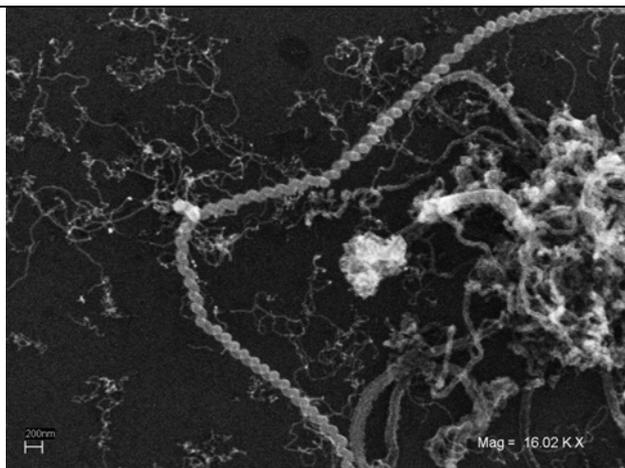
Комбинационное рассеяние многостенных углеродных нанотрубок характеризуется наличием двух пиков:

В области 1300 см^{-1} , что соответствует D моде колебаний

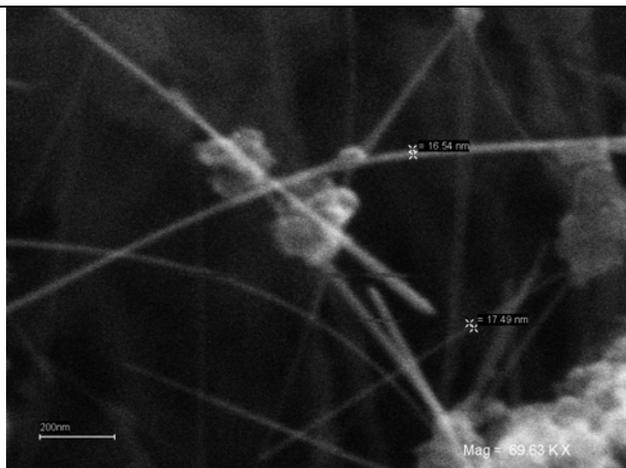
В области 1550 см^{-1} , что соответствует G моде колебаний, которая характерна и для ориентированного углерода.

По соотношению интенсивности G и D мод можно сказать, что материал получаемый в нашей лаборатории значительно менее дефектен, чем материал УНТ “Таунит”.

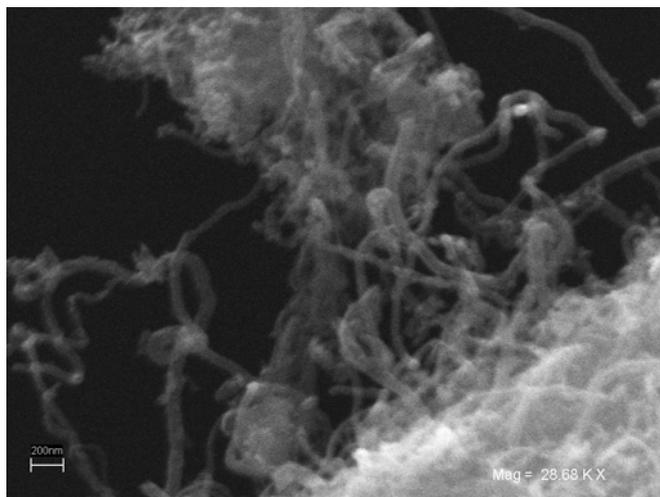
Данный факт в свою очередь находится в полном соответствии с данными, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), в котором отчетлива проявляется структура исследуемых образцов.[5] На рис. 6 представлены типичные СЭМ изображения УНТ образцов, полученных методом пиролитического газофазного осаждения (ПГО) - П57, плазменно-дугового осаждения (ПДО) - Д9 и УНТ-“Таунит”[6]. Как видно из рисунка, образцы получаемые методами ПГО и ПДО являются более прямолинейными, и содержат меньше Т-образных соединений нежели образцы “Таунит”.



УНТ методом ПГО



УНТ методом PDO



УНТ "Таунит"

Рис.6. СЭМ изображения различных УНТ образцов.



Рис. 7. УНТ "Таунит" обработка азотной кислотой 14 дней

На рис.7. представлен спектр УНТ материала “Таунит”, который был подвергнут кислотной обработке концентрированной азотной кислотой в течении 14 дней. Как мы видим соотношение интенсивности полос G и D практически не изменилось. Это говорит о том, что кислоты практически не взаимодействуют с дефектами нанотрубок внутри их конгломератов. Подобную устойчивость конгломератов нанотрубок необходимо учитывать в экспериментах с ними.

1. <http://test.nanotechnology.sfedu.ru/index.php?page=rus.rspec.nanotubes>.
2. S. Costa1, E. Borowiak-Palen, M. Kruszyńska, A. Bachmatiuk, R. J. Kalenczuk “Characterization of Carbon Nanotubes by Raman spectroscopy Centre of Knowledge Based Nanomaterials and Technologies”, Institute of Chemical and Environment Engineering, SzczecinUniversity of Technology, Poland.
3. Сердюков А.А. Дипломная работа. Физический факультет МГУ, 2010г.
4. Бачурин К.Е. Дипломная работа. Физфак МГУ, 2010 г.
5. А.В.Макунин, К.Е.Бачурин, Е.А.Воробьева, А.А.Сердюков, О.С.Тимофеев, Н.Г.Чеченин“Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами”, Физика и химия обработки материалов 2011, №4, с.66-70.
6. http://www.nanotc.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=8&Itemid=34.