

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МНОГОСЛОЕВЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е.М. Байтингер¹, Н.А. Векесер², И.Н. Ковалев³, А.Н. Бехтерев⁴, В.В. Викторов⁵

Методом рамановской спектроскопии исследованы образцы углеродных нанотрубок различной степени дефектности. Обнаружено влияние дефектности образцов на интенсивность спектральных линий дефектной зоны. Предложена методика, позволяющая оценить степень дефектности образцов на основании статистического анализа совокупности рамановских спектров в области волновых чисел 1000–4000 см⁻¹.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, рамановская спектроскопия, дефекты структуры.

Введение. Многослойные углеродные нанотрубки (МСНТ) находят применение в различных отраслях техники, химии, медицины [1]. Основными методами исследования МСНТ и текущего контроля физико-химического состояния в настоящее время являются: трансмиссионная и расстровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, рамановская спектроскопия, термогравиметрический анализ [2]. Электронная микроскопия дает важную информацию о морфологическом устройстве как внутреннего строения трубок, так и их переплетений. В работе [3] показано, что в современном варианте она может быть легко дополнена также спектроскопией характеристических потерь энергии электронами на прострел, а также микродифракционным анализом.

Наиболее информативным и в то же время простым методом исследования и контроля дефектной структуры МСНТ является рамановская спектроскопия [4]. В статье представлены результаты исследования дефектной структуры МСНТ методом рамановской спектроскопии. Развивается статистический подход к интерпретации результатов исследований.

Методы исследования. Для исследования использован конфокальный рамановский спектрометр - микроскоп марки «SENTERRA Raman Mikroskop», измеряющий стоковую компоненту рамановского смещения в интервале волновых чисел 80–4000 см⁻¹. Основные характеристики прибора: длина волны лазера 532 нм, спектральное разрешение < 3 см⁻¹, пространственное разрешение 1 мкм (средний диаметр пятна лазерного источника на образце), конфокальное разрешение по глубине 2 мкм. Мощность лазерного излучения изменялась от 2 до 20 мВт. Для измерений порошок, содержащий нанотрубки, в небольшом количестве насыпали на лабораторное стекло, а затем проба помещалась в прибор.

Порошкообразные образцы МСНТ представляли совокупность агломератов, размер которых колеблется от 10 до 100 мкм [3]. По данным ТЕМ внутренняя структура агломератов представляет спутанные пучки многостенных трубок и нановолокон. Присутствует также в небольшом количестве аморфный углерод. Образцы неоднородны как по структуре, так и по содержанию дефектов. Каждая из структурных единиц обладает собственной дефектностью.

Один из типичных рамановских спектров порошка МСНТ приведен на рис. 1 в интервале волновых чисел 1000–4500 см⁻¹. В спектре наблюдаются следующие максимумы (называемые еще зонами): *D* – дефектная зона, *G* – графитоподобная, *D** и *D*** – обертоны дефектной зоны с

¹ Байтингер Евгений Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, физический факультет, Челябинский государственный педагогический университет.

² Векесер Наталья Александровна – кандидат физико-математических наук, преподаватель, кафедра общей и теоретической физики, физический факультет, Челябинский государственный педагогический университет. E-mail: vekesser@tambler.ru

³ Ковалев Игорь Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра химии твердого тела, химический факультет, Челябинский государственный университет.

⁴ Бехтерев Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей физики, Магнитогорский государственный университет.

⁵ Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, физический факультет, Челябинский государственный педагогический университет.

удвоенной и учетверенной частотой соответственно, $D+G$ -зона, которая соответствует сумме частот двух зон: D и G [5].

Рамановское рассеяние в МСНТ можно представить следующим образом [5]. Под действием света π -электрон возбуждается в зону проводимости, а затем рекомбинирует с дыркой, предварительно рассеявшись на одном из характеристических оптических фононов: тангенциальном ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) или продольном ($\sim 1340\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$). В первом случае возникает рамановское смещение, называемое графитоподобной зоной (G), поскольку указанная частота 1580 см^{-1} соответствует колебаниям двойных углерод-углеродных связей [6].

Тангенциальные оптические фононы имеют малый импульс и рассеяние легко осуществляется в центре зоны Бриллюэна МСНТ. Продольные фононы имеют достаточно большой импульс $\sim 15 \text{ нм}^{-1}$. Вследствие этого, взаимодействие с ними возбужденных π -электронов носит более сложный характер [5]. Если π -электрон рассеялся на продольном фононе, то должен быть механизм, который «забирает» избыточный импульс перед процессом рекомбинации. Только в этом случае возможна рекомбинация электрон-дырочной пары, суммарный импульс которой близок к нулю. Дефекты слоя являются центрами рассеяния с «уносом» импульса. Именно поэтому зона, возникающая при рассеянии π -электронов на продольных фононах, называется «дефектной» (D). Если дефекта нет, то «унос» импульса можно осуществить повторным рассеянием на продольных фононах. Соответствующая зона обозначена D^* . Из описания следует, что процессы D , D^* и D^{**} являются конкурирующими. Количественной мерой дефектности образцов МСНТ может выступить величина

$$X = I_D / I_G, \quad (1)$$

где I_D – площадь под кривой, соответствующей зоне D , I_G – площадь под кривой, соответствующей зоне G .

Однако средние значения $\langle X \rangle$ для многослойных нанотрубок не столь информативны. Кратко суть метода заключается в проведении N измерений в произвольных точках каждой проб [4]. Полученный числовой массив X , после ранжировки по возрастающей разбивается на равные интервалы с шагом, например, $\Delta X = 0,1$. Относительное количество экспериментальных данных $\Delta N/N$, попавших в каждый интервал, определяет относительную вероятность W существования в пробе участков с данной величиной X . Для быстрых оценок качества проб достаточно выбрать $N = 30\text{--}40$, т.е. произвести измерение рамановских спектров на 30–40 различных участках исследуемой пробы или нескольких идентичных проб.

Результаты. На рис. 2 представлена зависимость вероятности W обнаружить в пробе МСНТ участки с данной конкретной дефектностью от величины $X = I_D/I_G$, которая характеризует количественно эту дефектность (кривая 1).

Среднее значение параметра $\langle X \rangle$ для кривой 1 составляют 1,3 (количество измерений 150). Кривая распределения 1 имеет явно выраженные два максимума при $X_1 = 1,25$ и $X_2 = 1,45$.

Часть образцов МСНТ была деагломерирована по специально разработанной методике. Процесс деагломерирования сопровождается освобождением МСНТ от аморфной составляющей. Данные для образцов МСНТ после деагломерирования также приведены на рис. 2 (кривая 2, количество измерений $N_2 = 30$). Кривая распределения 3 на этом рисунке (затенена) соответствует деагломерированной пробе с дополнительной термической обработкой в течение часа при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (количество измерений $N_3 = 58$).

Данные, которые приведены на рис. 2, фактически демонстрируют чувствительность предлагаемой методики для контроля дефектного состояния многослойных нанотрубок. Так средняя величина $X = 1,11$ характерна для кривой распределения 2. Видно, что в деагломерированной пробе сохранился максимум при $X = 1,25$, характерный для исходной структуры МСНТ. Однако доми-

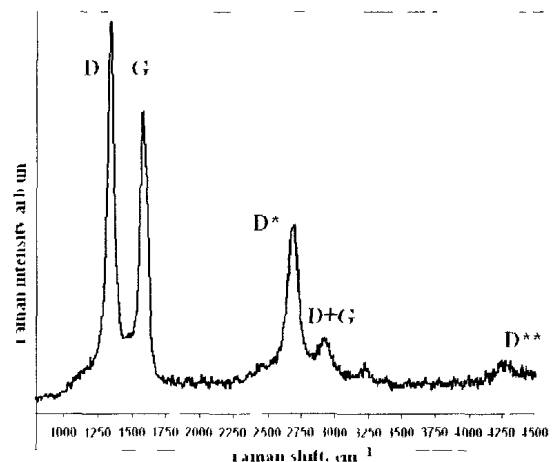


Рис. 1. Типичный рамановский спектр порошка многослойных нанотрубок: D – дефектная зона, G – графитоподобная, D^* и D^{**} – обертоны дефектной зоны с удвоенной и учетверенной частотой соответственно, $D+G$ -зона, которая соответствует сумме частот двух зон: D и G

нирующим является другой максимум при меньшем значении: $X = 1,05$. Получение именно этой компоненты с $X = 1,05$ и было задачей деагломерирования исходной пробы. Дополнительная термообработка (кривая 3) способствует очистке проб и некоторому улучшению созданной при деагломерировании компоненты. Максимум для кривой 3 сместился к $X = 1$ и само распределение 3 является симметричным. Это свидетельствует об однородности структуры материала 3 после двух последовательных процессов воздействия на нанотрубки: деагломерирования и термообработки.

Обсуждение. Дефектность большинства графитоподобных (слоистых) материалов может быть разделена на точечные и протяженные. Оба типа дефектов между собой взаимосвязаны. Основные виды точечных дефектов это вакансии (или дивакансии) в слое и встроены между слоями атомы углерода или, возможно, других элементов (например, остатки катализатора или очищающих веществ). Протяженными дефектами являются изгибы слоев во всех направлениях и их обрывы (границы или торцы). В нанотрубках изгибы слоев обычно модельно связывают с образованием точечных «5-7» дефектов [7]. Это означает, что в местах изгибов формируются деформированные бензольные кольца, содержащие либо 5, либо 7 атомов углерода. Деформированные (дефектные) места стенок нанотрубок являются эффективными центрами неупругого рассеяния π -электронов. Чем больше дефектных участков, тем эффективнее это рассеяние и короче длина свободного пробега π -электронов. Существует метод оценки длины L по величине $X = I_D/I_G$ с использованием эмпирической формулы:

$$L \approx 4,4 \cdot I_G / I_D . \quad (2)$$

Под L в (2) чаще понимают размер нанокристаллов [8]. В этом случае основными типами дефектов предположительно являются границы этих нанокристаллов. Коэффициент в (2) может отличаться от 4,4, поскольку интенсивность и положение D -зоны зависят от энергии несущего пучка.

Заключение. Разработан простой метод контроля дефектного состояния многослойных нанотрубок методом рамановской спектроскопии. Суть метода заключается в статистическом анализе экспериментально полученной совокупности рамановских спектров МСНТ в интервале волновых чисел $1000-4000 \text{ см}^{-1}$. Именно этот спектральный интервал содержит рамановские полосы, характеризующие как графитоподобный слой (G -зона), так его дефектность (D -зона). Отношение соответствующих интенсивностей $X = I_D/I_G$ является локальной характеристикой дефектного состояния. Концентрация и распределение дефектности являются основными характеристиками нанотрубок и необходимы для их модификации. В частности установлено, что при модификации МСНТ (метод деагломерирования) происходит существенное изменение дефектной структуры.

Литература

1. Carbon, The future Material for Advanced Technology Applications / под ред. G. Messina, S. Santagello. – Springer, Berlin–Heidelberg, 2006. – 625 с.
2. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение, 2007. – 314 с.
3. Байтингер, Е.М. Исследование многослойных углеродных нанотрубок методом комплексной просвечивающей электронной микроскопии / Е.М. Байтингер, Н.А. Вексесер, И.Н. Ковалев // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 614–617.
4. Байтингер, Е.М. Изучение дефектной структуры многослойных углеродных нанотрубок методом рамановской спектроскопии / Е.М. Байтингер, Н.А. Вексесер, И.Н. Ковалев // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 5. – С. 471–474.

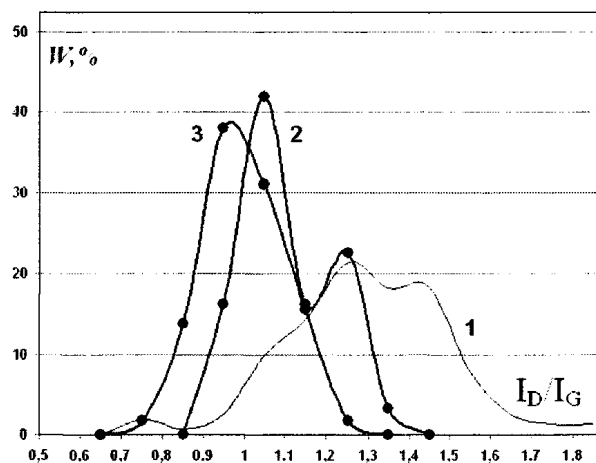


Рис. 2. Зависимость вероятности W существования в пробе фрагментов с разной дефектностью от величины $X = I_D/I_G$: 1 – исходные МСНТ; 2 – после деагломерирования; 3 – после дополнительной термообработки при 500°C

5. Reich G.S. Carbon Nanotubes / G.S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch // Viley-VCH Verlag, Weinheim. – 2004. – 215 с.
6. Шулпов, С.В. Физика углеродных материалов / С.В. Шулпов. – М.: Металлургия, 1990. – 336 с.
7. Беленков, Е.А. Топологические дефекты графеновых слоев / Е.А. Беленков, Ю.А. Зинатулина // Вестник ЧелГУ. Серия «Физика». – 2008. – № 25(126). – С. 32–38.
8. Carbon, The future Material for Advanced Technology Applications: сб. науч. тр. / М. Коос, М. Верес, С. Тóth, М. Фүле; под ред. G. Messina, S. Santagello. – Springer, Berlin-Heidelberg, 2006. – С. 423–445.

Поступила в редакцию 15 декабря 2011 г.

STRUCTURE FEATURES OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES

E.M. Baitinger¹, N.A. Vekesser², I.N. Kovalev³, A.N. Bechetev⁴, V.V. Viktorov⁵

The samples of carbon nanotubes were investigated by Raman spectroscopy method. It was found, defects of nanotubes have an influence on intensity of defect zone spectrum lines. The technique of structure defects degree estimation was proposed. One based on statistical analysis of Raman spectra totality in range wave numbers 1000–4000 cm⁻¹.

Keywords: Carbon nanotubes, Raman spectroscopy, structure defects.

References

1. Messina G. (Editor), Santagello S. (Editor) *Carbon: The future Material for Advanced Technology Applications*. Springer, Berlin–Heidelberg, 2006. 551 p.
2. Tkachev A.G., Zolotukhin I.V. *Apparatura i metody sinteza tverdotel'nykh nanostruktur* (Apparatus and methods for the synthesis of solid-state nanostructures). Moscow, Mashinostroenie, 2007. 314 p. (in Russ.).
3. Bajjtinger E.M., Vekesser N.A., Kovalev I.N. Issledovanie mnogoslóevykh uglerodnykh nanotrubok metodom kompleksnojj prosvechivajushhejj ehlektronnojj mikroskopii (Investigation of Multilayered carbon nanotubes by transmission electron microscopy of the complex). *Neorganicheskie materialy*. 2011. Vol. 47, no. 6. pp. 614–617. (in Russ.).
4. Bajjtinger E.M., Vekesser N.A., Kovalev I.N. Izuchenie defektnojjj struktury mnogoslóevykh uglerodnykh nanotrubok metodom ramanovskojjj spektroskopii (The study of defect structure Multilayered carbon nanotubes by Raman spectroscopy). *Neorganicheskie materialy*. 2011. Vol. 47, no. 5. pp. 471–474. (in Russ.).
5. Reich G.S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon Nanotubes. Viley-VCH Verlag, Weinheim. 2004. 215 p.
6. Shulepov S.V. *Fizika uglegrafitovykh materialov* (Physics of carbon-graphite materials). Moscow, Metallurgija, 1990. 336 p.
7. Belenkov E.A., Zinatulina Ju.A. Topologicheskie defekty grafenovykh sloev (Topological defects of graphene layers). *Vestnik ChelGU. Serija «Fizika»*. 2008. no. 25(126). pp. 32–38. (in Russ.).
8. Koos M., Veres M., Tóth S., Füle M. in: Carbon: The future Material for Advanced Technology Applications. – Springer, Berlin-Heidelberg, 2006. pp. 423–445.

¹ Baitinger Evgeny Mikhailovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

² Vekesser Natalya Alexandrovna is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Lecturer, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. E-mail: vekesser@rambler.ru

³ Kovalev Igor Nikolaevich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Solid State Chemistry Department, Chelyabinsk State University.

⁴ Bechetev Alexandr Nikolaevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General Physics Department, Magnitogorsk State University

⁵ Viktorov Valery Viktorovich is Dr. Sc. (Chemistry), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.