

УДК 540.145

Е.М. Байтингер¹, И.Н. Ковалев², Н.А. Векесер¹, Рябков Ю.И.¹, *В.В. Виктор¹¹ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет», Россия, г. Челябинск²ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», Россия, г. Челябинск

*E-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru

Статистический анализ дефектной структуры многослойных углеродных нанотрубок методом рамановской спектроскопии

В статье представлены результаты статистических исследований рамановской дефектной зоны в многослойных углеродных нанотрубках. Показано, что экспериментальные результаты можно интерпретировать, введя конкурирующую вероятность рассеяния на дефектах. Неупругое рамановское рассеяние на дефектах структуры нанотрубок обуславливает появление «дефектной рамановской зоны». Эти зоны имеют различную высоту и ширину. Два типа рассеяния носят конкурирующий характер и приводят к гиперболической связи между парциальными вероятностями внутризонных D- и 2D-рассеяний.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, нанотрубки, дефектная структура.

E.M. Baitinger, I.N. Kovalev, N.A. Vekesser, U.I. Ryabkov, V.V. Victorov

Static analysis of the defect structure of multilayered carbon nanotubes by the method of ramanov's spectroscopy

The results of static studies Raman defective area in Multilayered carbon nanotubes are represented. The experimental results can be interpreted by introducing a competing probability of scattering by defects. Inelastic Raman scattering on structural defects nanotubes cause the appearance of "deficiency of the Raman band." These zones are of different height and width. Two types of scattering are competitive and result in a hyperbolic relationship between partial probabilities intraband D-and 2D-scattering.

Keywords: Raman spectroscopy, nanotubes, defect structure.

Е.М. Байтингер, И.Н. Ковалев, Н.А. Векесер, Ю.И. Рябков, В.В. Виктор

Раман спектроскопиясы арқылы көпдеңгейлі көмір нанотрубкаларының құрылыс дефектілеріне статистикалық талдау

Мақалада көпқабатты көміртек нанотүтікшелеріндегі раман дефекті аймағының статистикалық зерттеу нәтижелері келтірілген. Тәжірибе нәтижелерін бәсекелестік ықтималдықты енгізе отырып, дефекттердегі шашырауды түсіндіруге болатындығы көрсетілген. Нанотүтікшелердің құрылымындағы дефекттердегі рамандық шашыраудың серпімсіздігі «дефектті раман аймағының» пайда болуымен түсіндіріледі. Бұл аймақтардың биіктігі мен ені әртүрлі болып келеді. Шашыраудың екі типі бәсекелестік сипатқа ие және ішкіаймақтық D-және 2D-шашыраулардың парциалды ықтималдықтарының арасында гиперболалық байланыстың түзілуіне әкеледі.

Түйін сөздер: раман спектроскопиясы, нанотрубкалар, құрылыс дефектілер.

Введение

Метод рамановской спектроскопии (РС) используется для контроля физико-химического состояния углеродных нанотрубок, поскольку он чувствителен к особенностям дефектообразования как при получении нанотрубок, так и при дальнейшей многоцелевой обработке [1-3]. Количество и природа дефектов углеродных слоев, из которых состоят стенки нанотрубок, играет определяющую роль при использовании их в промышленности.

Многослойные нанотрубки (МСНТ) могут выступать в качестве наполнителя в различных композиционных материалах для придания этим материалам необходимый набор свойств [4]. Строение слоев многослойных нанотрубок графитоподобно. Основным типом дефектов являются слоевые дефекты, которые обусловлены отклонениями в расположении атомов в слое от гексагональной упаковки [5]. В работе [6] показано, что статистика распределения дефектов в многослойных нанотрубках может быть выявлена при помощи РС.

В рамановском неупругом рассеянии света (комбинационном рассеянии) в графитоподобных материалах принимают участие π -электроны слоя и фононы [3]. Рассеяние на дефектах при этом играет важную роль [7,8]. Рамановский спектр многослойных нанотрубок содержит два главных максимума: графитоподобный при волновом числе около $n \gg 1580 \text{ см}^{-1}$ (G -зона) и дефектный при волновых числах $n \gg 1300\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$ (D -зона) [8]. Обе зоны обусловлены продольными колебаниями графитоподобных слоев (оптическими фононами). Значительное число публикаций посвящено теоретическим и экспериментальным исследованиям природы обеих зон, в частности зависимости положения и формы дефектной D -зоны от энергии лазерного облучения [3, 8].

Данная статья является развитием исследований в этом направлении. Основной задачей являлось продемонстрировать возможности РС для статистического анализа дефектности многослойных нанотрубок.

Эксперимент

Порошкообразный углеродный наноматериал, содержащий многослойные нанотрубки, получали методом химического осаждения из газовой фазы (так называемый *CVD*-метод) при температуре 650°C с использованием бутан-пропановой смеси и никелевого катализатора (менее 0,5% от объема) [3]. В качестве инертного газа использован аргон. Время синтеза составляло 30 мин. Последующая физико-химическая очистка

позволила довести содержание МСНТ в пробах до 99%.

Для исследования рамановских спектров использовали конфокальный рамановский спектрометр-микроскоп «Senterra» фирмы «Bruker». Прибор имеет следующие параметры: длина волны лазерного излучения 532 нм, разрешение $1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$, пространственное разрешение 1 мкм . Измерялась только стоксова компонента рассеяния в интервале волновых чисел $1000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. Все измерения выполнены при постоянной мощности лазера. Проба насыпалась на лабораторное стекло, а затем вводилась в камеру спектрометра.

В качестве дополнительного использован метод трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) высокого разрешения (JEOL JEM 2000 FX II). Максимальное разрешение, которое достигалось при измерениях, составляло $0,2 \text{ нм}$.

Результаты и обсуждение

Рамановский спектр многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) представляет несколько максимумов различной интенсивности. Пример РС одной из проб МУНТ приведен на рисунке 1 в интервале волновых чисел $1000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. Буквами D , G , $2D$ и $G+D$ на рисунке обозначены спектральные максимумы. Максимум D , как отмечено выше, называют «дефектной рамановской зоной». Он обусловлен неупругим рамановским рассеянием на дефектах структуры нанотрубок.

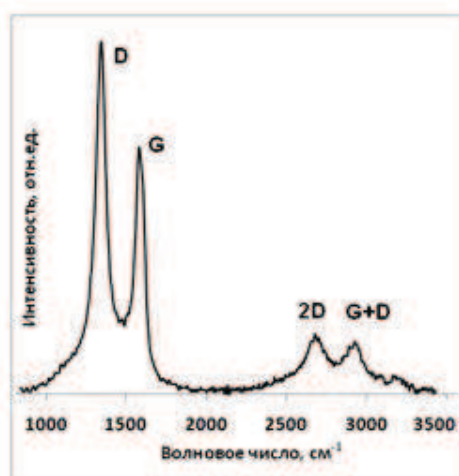


Рисунок 1 – Типичный рамановский спектр многослойных углеродных нанотрубок

Максимум G соответствует рассеянию на фононах и локализован при волновом числе $n \gg 1584\text{--}1585 \text{ см}^{-1}$. Это соответствует спектру оптических фононов кристалла графита вблизи центра зоны Бриллюэна ($n \gg 1580\text{--}1582 \text{ см}^{-1}$) [3]. Этой же величиной характеризуются колебания двойных углерод-углеродных связей [5]. Обе указанные зоны, как правило, доминируют в спектрах. Следующие два максимума имеют составную природу: это обертоны. $2D$ отвечает удвоенной частоте «дефектной рамановской зоны», а $G+D$ – сумме частот максимума G и D . Основными показателями, характеризующими углеродный наноматериал, являются положения центра тяжести G и D максимумов (ν), ширина на половине высоты ($d\nu$), а также интенсивности (I_D, I_G). Интенсивности I_D и I_G могут существенно изменяться в разных сортах нанотрубок. Интенсивности максимумов определялись в данной работе как площади под соответствующими спектральными кривыми. Интенсивность графитоподобной G -зоны (I_G) зависит от структуры материала, интенсивности лазерного облучения,

формы образцов, свойств детектора и др. Поэтому она вполне может служить в качестве репера при определении относительных интенсивностей других рамановских зон, например, I_D и I_{2D} [9].

На рисунке 2 показана форма D -зоны (тонкие линии) и ее обертона $2D$. Оба спектра предварительно нормированы по высоте максимума. Для сравнения приведен также экспериментальный результат для тест-объекта (рисунок 2, А), которым является высокоориентированный пиролитический графит. Внешне рамановские дефектные D и $2D$ зоны в графите и нанотрубках сходны. Отличия в основном заключаются в ширине на половине высоты. Спектр D -зоны в МСНТ ($d\nu \sim 80\text{--}90 \text{ см}^{-1}$) более чем в 2 раза шире, чем аналогичный спектр D -зоны в графите ($d\nu \sim 32\text{--}35 \text{ см}^{-1}$), однако в отличие от аналогичного спектра графита полностью симметричен. Вертикальный пунктир показывает ожидаемое положение максимума $2D$ -зоны в графите, соответствующее удвоенной частоте D -зоны. Однако справа от него наблюдается еще один сопутствующий максимум.

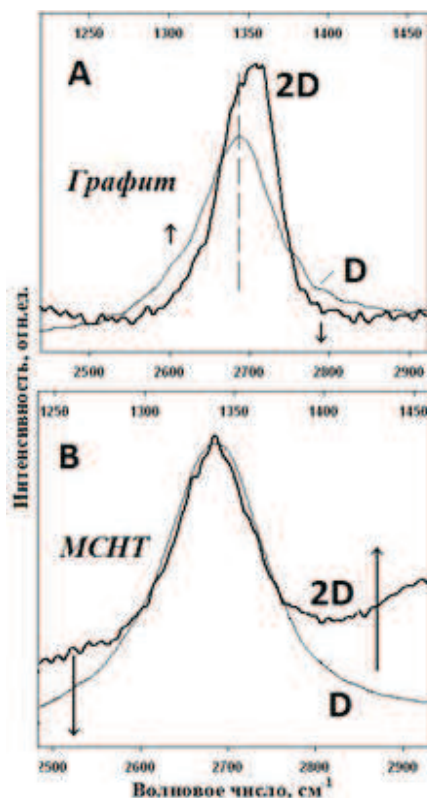


Рисунок 2 – Рамановские спектры дефектной зоны D (тонкие линии, верхняя шкала волновых чисел) и ее обертона $2D$ (жирные линии, нижняя шкала волновых чисел) пиролитического графита (А) и многослойных нанотрубок (В). Стрелки показывают, какая из двух шкал волновых чисел соответствует данной кривой.

Вертикальная пунктирная линия показывает «ожидаемое» положение максимума $2D$ -зоны в графите.

Форма обертона $2D$ должна повторять форму D -зоны и наблюдаться при удвоенных по сравнению D -зоной значениях волновых чисел. Выбранные на рисунке 2 масштабы по оси абсцисс

позволяют легко подтвердить это предположение. Действительно, в МСНТ (рисунок 2, В) форма $2D$ -зоны точно повторяет форму D -зоны, но имеет вдвое большую ширину на половине высоты.

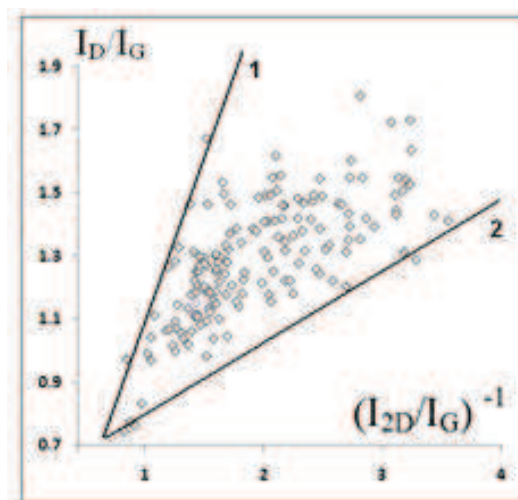


Рисунок 3 – Статистическая взаимосвязь относительных интенсивностей обертона дефектной зоны (I_{2D}/I_G) и относительной интенсивности D -зоны (I_D/I_G) в многослойных нанотрубках.

Относительные интенсивности обеих зон взаимосвязаны статистически. На рисунке 3 приведена экспериментальная зависимость относительной интенсивности D -зоны (I_D/I_G) от обратной относительной интенсивности ее обертона (I_{2D}/I_G)⁻¹ в исследованных МСНТ. Сплошные линии на рисунке 1 и 2 представляют функции типа:

$$Y = A + \alpha X^{-1} \quad (1),$$

которые ограничивают сверху и снизу совокупность экспериментальных точек. В формуле (1): $Y = I_{2D}/I_G$; $X = I_D/I_G$; A и α - коэффициенты.

Совокупность экспериментальных точек вполне можно аппроксимировать гиперболическими функциями типа (1) с изменяющимися коэффициентами A и α . Результаты, приведенные на рисунке 4, явно демонстрируют наличие полюса, т.е. таких значений аргумента I_D/I_G , менее которых не существует экспериментальных данных. Функция I_{2D}/I_G при этом также ограничена сверху. В точке полюса сумма аргумента I_D/I_G и функции I_{2D}/I_G приблизительно равна 2, т.е. суммарная интенсивность D и D^* зон в два раза превышает интенсивность собственной графитовой G -зоны. Коэффициент α увели-

чивается в 2,5 раза при переходе от кривой 1 к кривой 2.

Для лучшего восприятия результатов рамановских экспериментов проведено дополнительное изучение структуры слоев МСНТ методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ). Установлено, что слоям в МСНТ действительно присущи множественные искривления и нарушения.

На рисунке 4 для примера приведено одно из изображений фрагмента МСНТ. Видно, что не все графитоподобные слои ориентированы параллельно главной оси МСНТ. Видны участки значительно деформированных слоев (это так называемая слоевая «турбулентная» структура), а также участки с относительно совершенным строением графитоподобных слоев. Относительное содержание в объеме тех и других структур носит вероятностный характер, определяется условиями при химическом синтезе нанотрубок. Нарушения ближнего и дальнего порядка, связанные с этим, как раз и обуславливают дефектное рамановское рассеяние света. Множественность дефектов с различными вероятностями рассеяния на них, следовательно, и обуславливает статистическую зависимость

интенсивности $2D$ -зоны от интенсивности D -зоны. Указанные два типа рамановского рассеяния являются конкурирующими. Объяснение этому можно дать, исходя из общих закономерностей упругого/неупругого взаимодействия π -электронов на фонах и дефектах. Известно, что рамановское рассеяние света в

графите и графитоподобных материалах характеризуется двойным резонансным рассеянием, возбужденным светом π -электронов [3]. На рисунке 5 схематически изображен фрагмент зонной дисперсии π -электронов в графите вблизи точек K (слева) и H (справа) бокового ребра трехмерной зоны Бриллюэна.

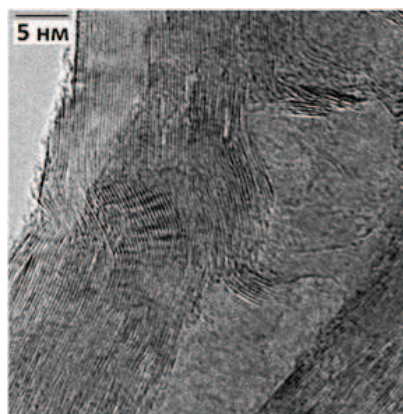


Рисунок 4 – Электронномикроскопическое изображение фрагмента стенки многослойной углеродной нанотрубки

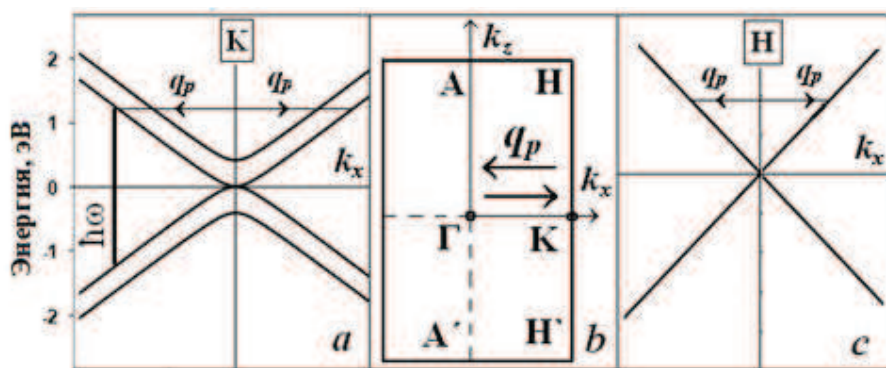


Рисунок 5 – Упрощенная схема дисперсии π -зон в графите вблизи экстремальных точек K (слева) и H (справа) вертикального ребра зоны Бриллюэна (в центре). Энергия Ферми принята за начало отсчета. $h\omega$ – энергия фотона, q – возможные импульсы фононов при рамановском рассеянии

Уровень Ферми локализован при нулевом значении энергии. В этой точке две ветви зонной дисперсии соприкасаются или слегка перекрываются, обеспечивая графиту и всем другим графитоподобным материалам полуметаллические свойства. Дублетность каждой из дисперсионных кривых вблизи точки K обусловлена неэквивалентностью соседних гексагональных слоев. Этот эффект хорошо виден и на рисунке 2 (слева). Величина расщепления подзон существенно зависит от проекции

волнового вектора k на гексагональную z -ось кристалла, которая направлена перпендикулярно слою. При $k_z=0$ (левая часть на рисунке 5) это расщепление оценивается 0,4-0,6 эВ [10]. Однако при появлении у движущегося электрона z -компоненты квазиимпульса расщепление подзон постепенно уменьшается. При $k_z=\pi/c$ (c – период решетки в перпендикулярном слоям направлении) в точке H на верхней границе зоны Бриллюэна (ЗБ) π -подзоны полностью вырождены. Жирной вертикальной чертой на рисун-

ке 5 обозначена энергия фотона $h\omega$ лазерного источника, возбуждающего резонансные межзонные переходы. Для осуществления этих межзонных переходов необходимо сперва «перенести» фотон из центра к ребру ЗБ (ближе точкам K или H) с помощью, например, фононов. Это не прямые межзонные переходы, которые способствуют образованию графитовой G -зоны в рамановском спектре. На схеме этот перенос показан в центральной части рисунка двумя горизонтальными стрелками. Важно что в рамановском рассеянии принимают участие кроме фотона, π -электрона и нескольких фононов (как оптических, так и акустических), также дефекты, встречающиеся на «пути следования» возбужденного электрона (D -рассеяние). Все указанные взаимодействия случайны, но некоторые носят конкурирующий характер. Суммарная ненормированная вероятность неупругого рассеяния определяется:

$$W = \sum_n (W_i \times W_j \times W_l) = \sum_n W_n \quad (2)$$

Здесь суммирование осуществляется по n различным типам дефектов. W_i - вероятность неупругого рассеяния π -электрона на любом конкретном типе дефектов (D -процесс), W_j , W_l - вероятности, например, $2D$ или $4D$ -процессов при условии, что D -рассеяние уже произошло. Для соотношения интересующих нас парциальных вероятностей только двух каналов рассеяния (D и $2D$) на определенном дефекте:

$$W_{D^*} = W_{eff}/W_D ; W_{eff} = W_n/W_l \quad (3)$$

Вероятность W_l определяется более высокими (кроме двух основных: D и $2D$) порядками рассеяния. Например, это может быть $G+D$ -рассеяние, которое хорошо наблюдается на рисунке 1 в виде широкой зоны при волновых числах 2990 см^{-1} . Формула (3) качественно описывает результаты статистического эксперимента (рисунок 3).

Заключение

Рамановская спектроскопия является одним из основных методов изучения строения многослойных углеродных нанотрубок, которые являются существенно неоднородными нанообъектами. В статье впервые применен статистический метод изучения особенностей дефектности нанотрубок методом РС. Для этой цели исследованы стоковые компоненты рамановских спектров в интервале волновых чисел $1000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ на большом количестве порошкообразных образцов МСНТ. Предметом исследования были две дефектные рамановские зоны в спектрах, обусловленные D - и $2D$ -рассеянием зонных π -электронов. Установлено, что эти два типа рассеяния носят конкурирующий характер (логическое «или-или»), приводя к гиперболической связи между парциальными вероятностями внутризонных D - и $2D$ -рассеяний.

Полученные результаты могут быть использованы для неразрушающего контроля большого семейства многослойных нанотрубок как при производстве, так и при дальнейшей технологической обработке, например, путем нагревания.

Литература

- 1 Trends in Nanotubes research, Ed. D.A. Martin, Nova science Publ., New York, 2006. – 261 p.
- 2 Koos M., Veres M., Toth S., Fuole M., in book: Carbon, The future Material for Advanced Technology Applications, Ed.: G. Messina, S. Santagello, Springer. Berlin-Heidelberg, 2006. – P.423 – 445.
- 3 Reich S., Thomsen C., Maultzsch J., Carbon Nanotubes, VILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2004. – 215 p.
- 4 Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. – М., Машиностроение. 2007. – 314 с.
- 6 Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. Челябинск. Металлургия, Челябинское отделение, 1990. – 330 С.
- 7 Байтингер Е.М., Векессер Н.А., Ковалев И.Н., Рябков Ю.И., Викторов В.В. Изучение дефектной структуры многослойных углеродных нанотрубок методом рамановской спектроскопии // Неорганические материалы, 2011. – Т.47– № 5. – С. 471.–474.
- 8 Байтингер Е.М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск: изд-во УрГУ. 1988. –152 С.
- 9 Webster S., Maultzsch J., Thomsen C., Liu J., Czerw R., Terrones M. Raman Characterization of Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes, Materials Research Society. Symp. Proc. 2003. – V.772. – P. M7.8.–M7.8.6.
- 10 Reich S., Thomsen C., Duesberg G.S., Roth S. Intensities of the Raman active modes in single and multiwall nanotubes // Phys. Rev. B. 2001. – V.63. – P.041– 401(R).
- 11 Desselhaus M.S., Desselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Phys. Reports. 2005. – V.409. – P. 47–99.

References

- 1 Trends in Nanotubes research, Ed. D.A. Martin, Nova science Publ., New York, 2006.– 261 p.
- 2 Koos M., Veres M., Toth S., Fuole M., in book: Carbon, The future Material for Advanced Technology Applications, Ed.: G. Messina, S. Santagello, Springer. Berlin-Heidelberg, 2006. – P.423 –445.
- 3 Reich S., Thomsen C., Maultzsch J., Carbon Nanotubes, VILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2004.–215 p.
- 4 Tkachev A.G., Zolotukhin I.B. Apparatura i metody sinteza tverdotelnykh nanostruktur. M., Mashinostroenie. 2007.– 314С.
- 5 Shulepov S.V. Fizika uglerodnykh materialov. Chelyabinsk. Metallurgiya, Chelyabinskoe otdelenie. 1990.–330S.
- 6 Baitinger E.M., Vekesser N.A., Kovalev I.N., Ryabkov Yu.N., Viktorov V.V. Izuchenie defektnoi struktury mnogosloevykh uglerodnykh nanotrubok metodom ramanovskoi spektroskopii // Neorganicheskie materialy, 2011.– T.47– № 5. –S. 471.–474.
- 7 Baitinger E.M. Elektronnaya struktura kondensirovannogo ugleroda. Sverdlovsk: UrGU. 1988. –152 S.
- 8 Webster S., Maultzsch J., Thomsen C., Liu J., Czerw R., Terrones M. Raman Characterization of Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes, Materials Research Society. Symp. Proc. 2003.– V.772.–P. M7.8.–M7.8.6.
- 9 Reich S., Thomsen C., Duesberg G.S., Roth S. Intensities of the Raman active modes in single and multiwall nanotubes // Phys. Rev. B. 2001.– V.63.–P.041– 401(R).
- 10 Desselhaus M.S., Desselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Phys. Reports. 2005.–V.409.–P. 47–99.