

## ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

**Особенности спектров комбинационного рассеяния света в массивах вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок**К. А. Букунов,<sup>1</sup> Е. А. Воробьева,<sup>1,2,a</sup> Н. Г. Чеченин<sup>1</sup><sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова  
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*<sup>2</sup> *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1*

Поступила в редакцию 03.11.2021, после доработки 15.11.2021, принята к публикации 16.11.2021.

В статье обсуждается проблема анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС) для углеродных нанотрубок и установления связи наблюдаемых особенностей с распределением дефектов структуры. На примере полученных спектров многостенных углеродных нанотрубок представлено комплексное графическое представление их спектральных особенностей и рассмотрены фундаментальные аспекты их интерпретации. Показана возможность сравнения структуры различных образцов данного наноматериала с помощью спектроскопии КРС.

*Ключевые слова:* массив вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок, комбинационное рассеяние света, деконволюция спектра, пиролитическое газофазное осаждение  
УДК: 539.2. PACS: 68.90.+g.

**ВВЕДЕНИЕ**

Многостенные и одностенные углеродные нанотрубки [1, 2], которые являются уникальными материалами по своим физическим характеристикам, активно рассматриваются в качестве элементов различных электронных устройств, например логического инвертора, электродов, микропроцессора и т.д. Многостенные углеродные нанотрубки используют в качестве сенсорных элементов [3], наполнителей композитных материалов (см. статью Воробьевой и др., 2021, в этом журнале), функциональных поверхностей [4], однако сильная вариация структуры и дефектов синтезируемых УНТ в методиках синтеза усложняет промышленное производство таких материалов и устройств на их основе.

На данный момент существует достаточно большое количество способов, в том числе коммерческих, синтеза углеродных наноматериалов, таких как графен, фуллерены, углеродные нанотрубки. Большая часть работ посвящена изучению одиночных нанотрубок [5] либо материалам с включением углеродных нанотрубок (УНТ) [6]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) для углеродных нанотрубок используется для определения диаметра одностенных нанотрубок (ОУНТ) [7], отношение (как правило, интегральных) интенсивностей характерных D- (disorder) и G- (graphite) пиков используется для качественного определения степени разупорядочения нанотрубок [8] и т.д. Эти исследования позволяют судить о типе дефектов, образующихся на поверхности многостенных и одностенных УНТ, графена и других подобных аллотропных модификациях углерода.

Характерный спектр многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) приводится во многих статьях [9–11], причем внимание уделяется наиболее

изученным пикам D и G. Однако присутствует неочевидное разложение спектра на компоненты, для более точного описания (например, симметрии пиков) необходимо введение дополнительных пиков, как, например, приведено в работе [12] с другим углеродным материалом – графеном. На данный момент отсутствует единообразие теоретического описания спектра комбинационного рассеяния МУНТ, существует проблема деконволюции сильно перекрывающихся компонент спектра и, как следствие, проблема извлечения интенсивностей D- и G-пиков для анализа дефектности структуры МУНТ. Существует также проблема в интерпретации дополнительных пиков. Это обсуждается в данной статье.

Использование микрорамановского рассеяния позволяет измерять спектры КРС на различном удалении от подложки, отслеживая изменение спектров с высотой массива ОУНТ. С помощью этого метода в данной работе показано, что спектры КРС для массива вертикально ориентированных многостенных нанотрубок зависят от положения тестирующего пучка вдоль нанотрубок, что позволяет реконструировать эволюцию структуры нанотрубок с их ростом массива. Знание этих закономерностей позволит направленным образом формировать степень и профиль дефектности синтезируемых нанотрубок, что имеет практическое значение для синтеза нанотрубок с определенной степенью дефектности. В работе обсуждаются фундаментальные аспекты интерпретации особенностей спектров комбинационного рассеяния света массивом углеродных нанотрубок и связь данных особенностей с распределением дефектов.

**1. ЭКСПЕРИМЕНТ**

Массивы вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были синтезированы методом пиролитического газофазного осаждения [13].

<sup>a</sup> E-mail: [vorkate89@mail.ru](mailto:vorkate89@mail.ru)

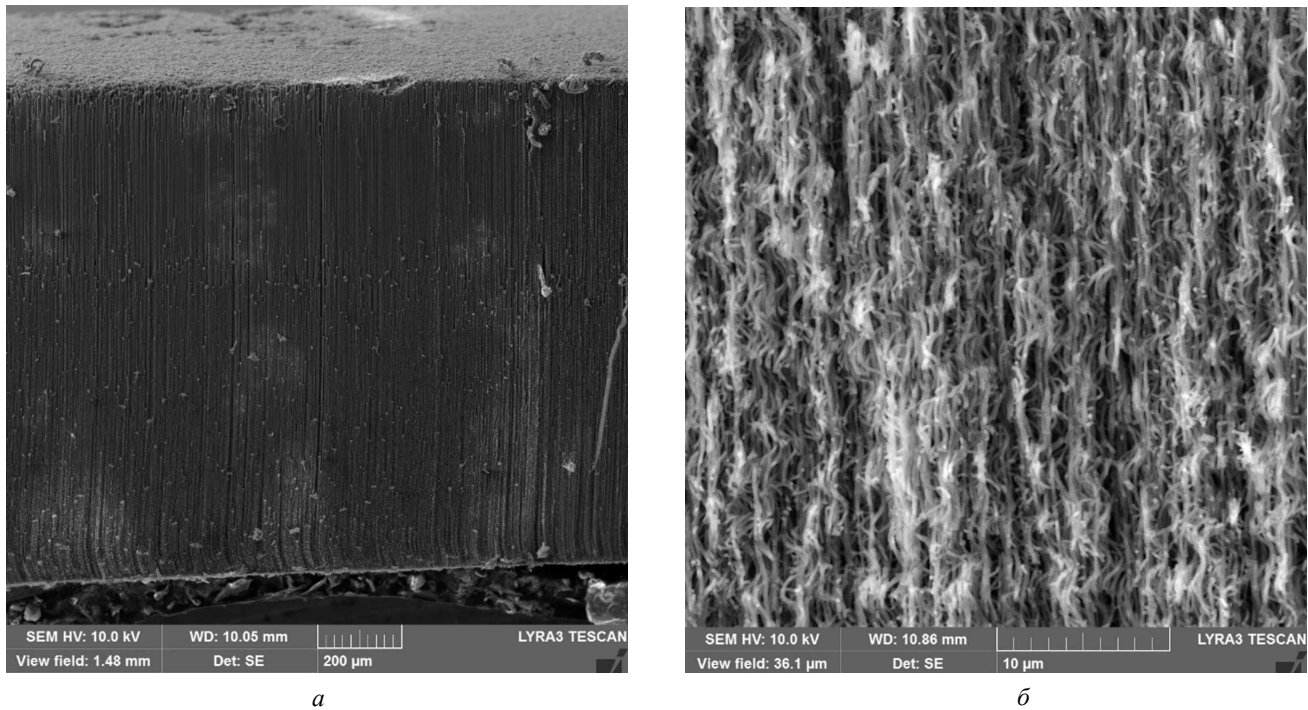


Рис. 1. СЭМ-изображения массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, полученных методом пиролитического газозафазного осаждения (при различном увеличении)

Образцы были исследованы методами электронной сканирующей микроскопии (рис. 1) на LYRA 3 TESCAN и методом микрорамановской спектроскопии с использованием зондовой нанолаборатории Интегра Спектра НТ МДТ. На СЭМ-изображении виден массив ориентированных углеродных нанотрубок (рис. 1, а), при большем увеличении видна извилистая структура углеродных нанотрубок (рис. 1, б), что позволяет предположить наличие дефектов, приводящих к искривлению и изгибу, в частности 5- и 7-членные углеродные циклы вместо 6-членных (так называемых дефектов Стоуна–Уэйлса [14]), однако более детального анализа структуры нанотрубок сканирующая электронная микроскопия не дает. Для дальнейшего структурного анализа использовалась микрорамановская спектроскопия, которая позволяет осуществлять неразрушающий контроль степени упорядоченности структуры на микроуровне. Экспериментальные данные представляют собой серии спектров КРС, полученные при фиксированной длине волны источника возбуждающего излучения  $\lambda = 473$  нм.

Процедура обработки экспериментальных данных КРС-спектров состояла из последовательных этапов.

1. Сглаживание полученных спектров методом фильтра быстрого преобразования Фурье (FFT-фильтра) (частота отсечки выбиралась минимально возможной, чтобы при этом не вносилось существенных искажений в форму линий хорошо различимых спектральных особенностей).
2. Вычитание фона (форма линии фона устанавливалась прямой, положение которой выбиралось из условия прохождения данной прямой вдоль участков спектра, где отсутствовали хорошо различимые особенности).

3. Нормировка шкалы интенсивности в каждом спектре на значение максимума интенсивности G-пика. G-пик, извлеченный после разложения на компоненты, имеет несколько меньшую, чем единица, интенсивность, что отражает вклад рядом расположенных пиков в суммарное значение интенсивности спектра в окрестности максимума G-пика.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный спектр КРС МУНТ, измеренный в локальной пространственной области массива вблизи подложки, представлен на рис. 2. Данный спектр содержит хорошо различимые особенности, присущие графитоподобным материалам [12, 15]: D ( $\sim 1360$   $\text{cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1576$   $\text{cm}^{-1}$ ), D+D'' ( $\sim 2438$   $\text{cm}^{-1}$ ), 2D ( $\sim 2714$   $\text{cm}^{-1}$ ), D+D' ( $\sim 2935$   $\text{cm}^{-1}$ ), 2D' ( $\sim 3223$   $\text{cm}^{-1}$ ). Низкочастотная спектральная область ( $100\text{--}300$   $\text{cm}^{-1}$ ) демонстрирует отсутствие радиальных дыхательных мод (RBM), характерных для одностенных УНТ. Перекрывающиеся D- и G-пики, а также их окружение, формирующее характерную для МУНТ форму спектра, расположены в области  $1000\text{--}1800$   $\text{cm}^{-1}$ . Комбинация режима RBM + G ( $\sim 1750$   $\text{cm}^{-1}$ ) часто наблюдается в спектрах комбинационного рассеяния УНТ.

Малоинтенсивный пик ( $\sim 2332$   $\text{cm}^{-1}$ ) соответствует колебательной моде N2. Отметим возможные причины появления атомов азота в качестве заместителей атомов углерода. В процессе синтеза МУНТ с непрерывной подачей Fe-катализатора, который имел место в данной работе, использовался несущий газ  $\text{N}_2$ . При температурах синтеза ( $\sim 860^\circ\text{C}$ ) он считается инертным для углеродной фазы, однако при каталитическом пиролизе циклогексана может выделяться свободный  $\text{H}_2$ , который с  $\text{N}_2$  образует

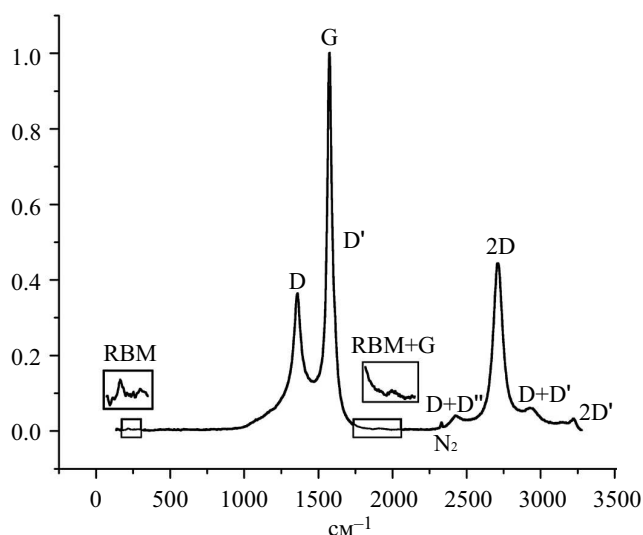


Рис. 2. Характерный спектр комбинационного рассеяния света МУНТ

$\text{NH}_3$  в обратимой реакции:



Несмотря на то, что она идет с выделением тепла, равновесие вправо может сдвинуть Fe-катализатор, присутствующий в синтезе массива МУНТ.  $\text{NH}_3$  перестает быть инертным для углеродной фазы и при характерных температурах для синтеза УНТ начинает встраивать азот в углеродные шестичленные кольца, из которых состоят стенки нанотрубок, образуя пиррольные/пиридиновые циклы, являющиеся дефектами в структуре МУНТ.

Спектральная область  $2400\text{--}3250\text{ см}^{-1}$  содержит обертоны и комбинационные моды.

Для количественного описания изменения спектра выполнялась процедура разложения спектра на компоненты (деконволюция спектра). Так как пики в представленных спектрах обладают достаточно острой формой линии, было произведено разложение на лоренцевы компоненты. Особое внимание было уделено разложению спектра на компоненты в области значительно перекрывающихся D- и G-пиков ( $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ ). Характерный спектр МУНТ, полученный с повышенным спектральным разрешением в данной области, а также его вторая производная представлены на рис. 3. Помимо особенностей, соответствующих явно различимым D- и G-пикам в спектре, график второй производной содержит особенность в районе  $1615\text{ см}^{-1}$ , что выявляет наличие D'-пика, значительно перекрывающегося с G-пиком в спектре.

Учитывая наличие вышеупомянутых трех пиков D, G и D', на рис. 4, б представлено разложение спектра в данной области на три компоненты лоренцевой формы. Области, где имеется видимое несоответствие экспериментального спектра и суммы компонент лоренцевой формы, обозначены красными стрелками. Для устранения данного несоответствия были предложены иные варианты разложения, учитывающие вспомогательные компоненты, расположенные относительно исходных трех так, как показано на рис. 4, в-ж. Введение вспомогательных

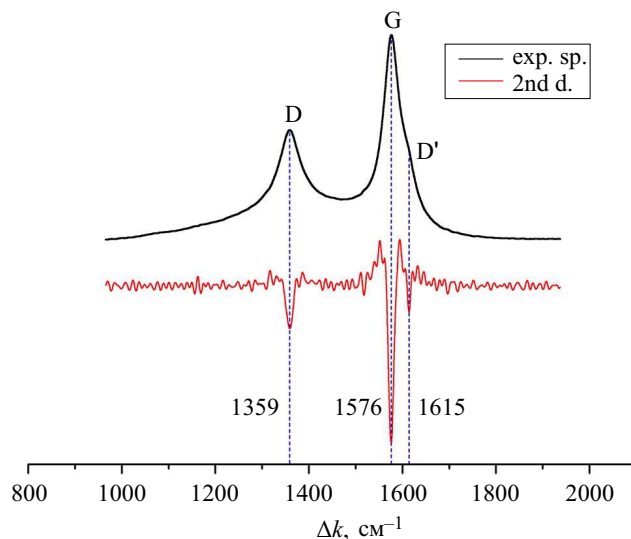


Рис. 3. Характерный спектр МУНТ (верхний график), полученный с повышенным спектральным разрешением в области  $1000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ , а также его вторая производная (нижний график)

компонент производилось последовательно, увеличивая их количество (N), по принципу, изложенному далее. Вариант разложения на четыре компоненты (рис. 4, в) содержит одну вспомогательную компоненту в спектральной области перекрытия D- и G-пиков, компенсирует явно заметный «провал», на который указывает красная стрелка на рис. 4, б. Данная компонента обозначена «А» (amorphous), так как приписана к содержанию аморфной фазы в [16]. Вариант разложения на пять компонент (рис. 4, г) в дополнение к предыдущему набору содержит одну вспомогательную компоненту в спектральной области, предшествующей D-пику, компенсирует «провал» в этой области, на который указывает стрелка на рис. 4, в. Данная компонента обозначена «Т» (tetrahedral), так как приписана к содержанию  $sp^3$  углеродной фазы в [17]. С целью более точного описания формы спектра было произведено последующее увеличение количества компонент разложения за счет «расщепления» упомянутых выше вспомогательных компонент (рис. 4, д-ж). Форма дополнительных компонент отличается особой пологостью по сравнению с формой обоснованных компонент (пиков D, G и D'), что, возможно, свидетельствует о качественно ином механизме их формирования.

Соответствие экспериментального спектра и суммы лоренцевых компонент, на которые производилось разложение исходного спектра, количественно характеризует скорректированный коэффициент детерминации adjusted R2. Для сравнения перечисленных выше способов разложения спектра на компоненты каждый из этих способов был применен при разложении выборки из 32 спектров. Данная выборка состоит из спектров, полученных при равномерном изменении положения локальной пространственной области вдоль направления роста массива. Изменение выборочных среднего значения и среднеквадратичного отклонения скорректированного коэффициента детерминации adjusted R2



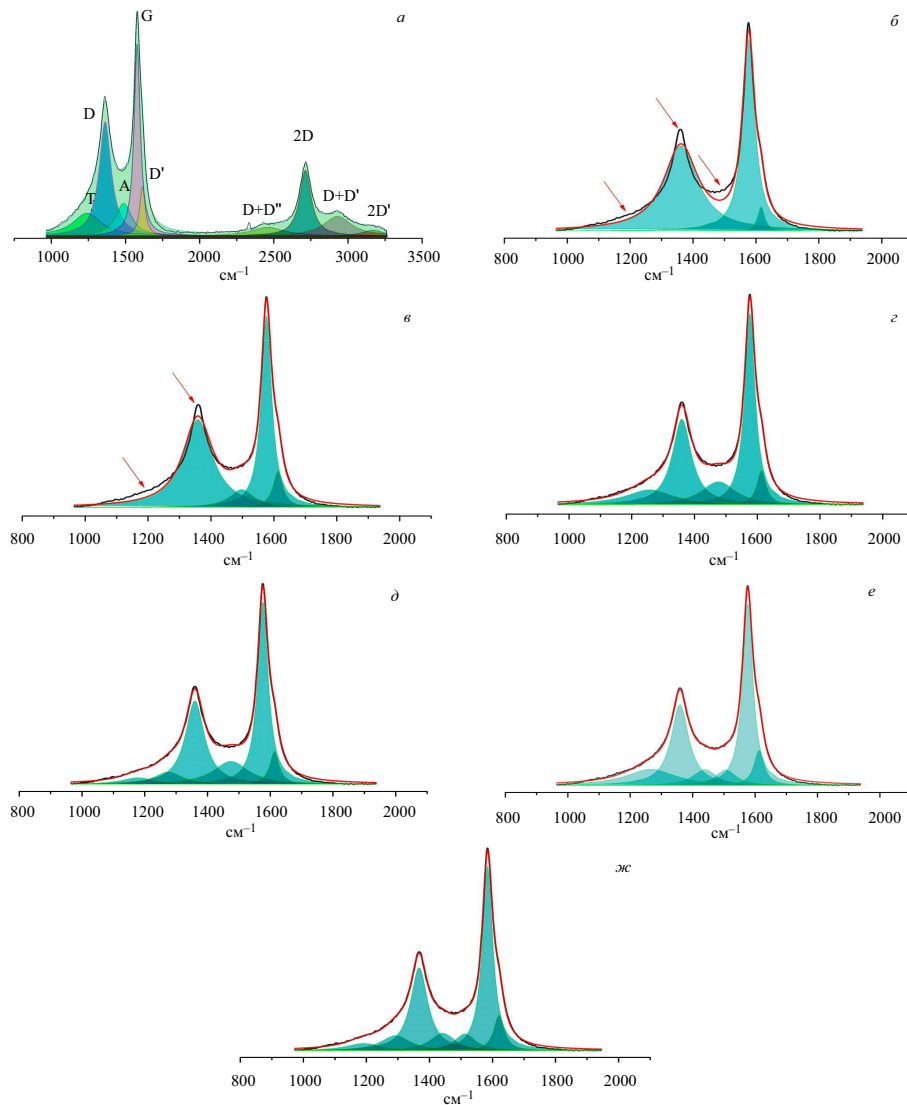


Рис. 4. Варианты разложения характерного спектра МУНТ на лоренцевы компоненты (представлены сплошной штриховкой, черная линия — экспериментальный спектр, красная линия — спектр, полученный из суммы компонент)

в зависимости от количества компонент разложения представлены на рис. 5.

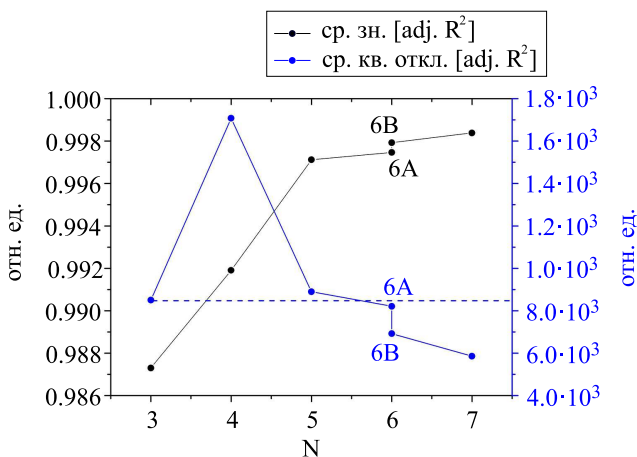


Рис. 5. Изменение среднего значения (черные точки) и среднеквадратичного отклонения скорректированного коэффициента детерминации adjusted R2 (синие точки) в зависимости от количества компонент разложения

Лучшей считается та модель, при которой значение скорректированного коэффициента детерминации максимально, при хорошем согласии экспериментальных данных и модели скорректированный коэффициент детерминации близок к 1. Исходя из рис. 5 не имеет смысла увеличивать количество дополнительных пиков больше N=5 для согласия с экспериментальным спектром, поскольку разница с N=6 и далее не существенна, уже имеется хорошее согласие модели с экспериментом, вводить новые пики без объяснения их происхождения не имеет смысла.

Стоит отметить, что при разложении экспериментальных спектров второго порядка на компоненты не возникало необходимости вводить дополнительные феноменологические компоненты.

Характерная серия спектров КРС МУНТ при равномерном изменении положения локальной пространственной области вдоль направления роста массива, представлена на рис. 6. Координата положения локальной пространственной области вблизи кремниевой подложки, откуда начинался рост нанотрубок, соответствует  $h = 0$ . На каждом из спектров данной серии представлена наиболее ин-

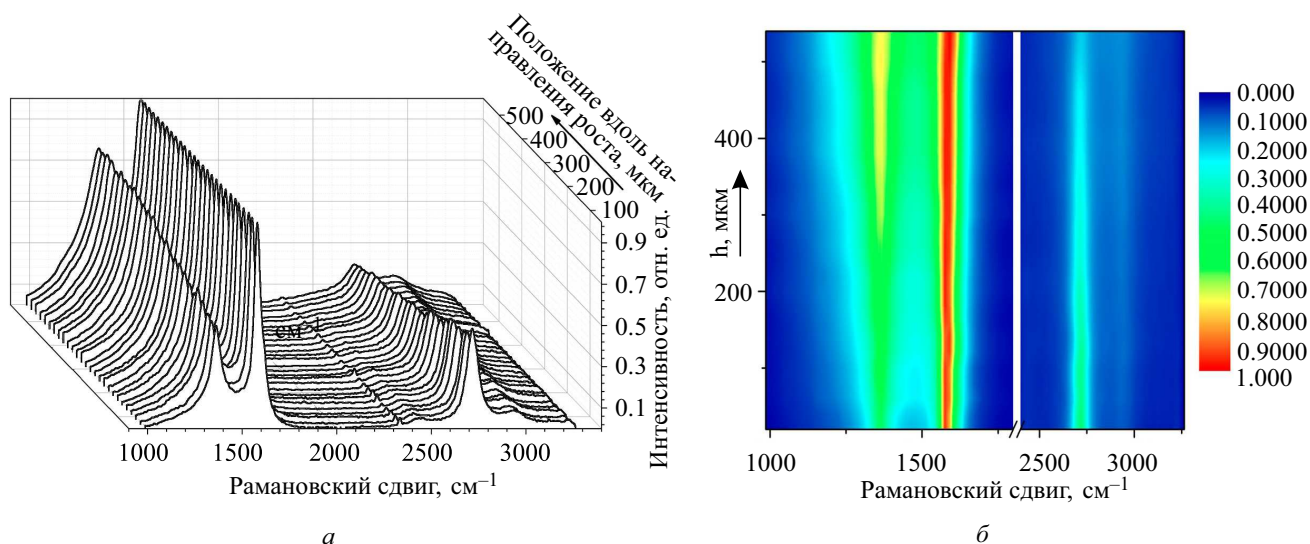


Рис. 6. Характерная серия спектров комбинационного рассеяния света массива ориентированных УНТ при равномерном изменении положения локальной пространственной области вдоль направления роста массива ( $h$ )

формативная область, содержащая вышеупомянутые особенности. С ростом координаты  $h$ , то есть по мере роста углеродных нанотрубок, имеет место изменение спектральных особенностей, которое качественно выражается в следующем:

1. в изменении формы спектральной линии в окрестности D-пика за счет увеличения площади интенсивности самого пика и увеличения вкладов в интенсивность его спектрального окружения;
2. в уширении G-пика;
3. в уменьшении интенсивности и уширении 2D-пика.

Первый факт об увеличении пика D относительно пика G говорит о нарастании количества дефектов всех типов по мере роста массива углеродных нанотрубок. За природу формирования G-пика отвечают тангенциальные колебания каждой пары атомов углерода в графеновой плоскости с растяжением и сжатием  $sp^2$ -связей. Уширение G-пика свидетельствует об увеличении дисперсии длин C-C связей. Как и D-пик, 2D-пик обусловлен дыхательными модами шестиатомного углеродного кольца, но в отличие от D-пика, не требует наличие дефектов. Фононы, соответствующие частоте D-пика, разрешены из правил отбора по симметрии именно для колебания, соответствующего точке на LO-моды фононной дисперсионной зависимости, которая располагается на краю зоны Бриллюэна, но при этом обязательно должен выполняться закон сохранения импульса и энергии. Для его выполнения нужно либо наличие дефекта, либо участие двух таких фононов с противоположными волновыми векторами. Последнее и соответствует случаю 2D-пика.

Положения абсолютных максимумов D, G, 2D-полос всегда остаются постоянными вдоль направления роста «леса» в случае источника возбуждающего излучения  $\lambda = 473$  нм, что свидетельствует о фиксированном распределении длин C-C связей однородно по всему образцу.

Данные, полученные в результате исследования, могут быть полезными как в развитии фундаментальных представлений о механизме роста МУНТ,

так и в практических приложениях использования массивов МУНТ в качестве армирующего компонента нанокompозитов, так как дефекты в углеродных нанотрубках имеют важное значение для механических свойств нанотрубок и связи матрицы композита с УНТ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света чувствителен к наличию дефектов в структуре  $sp^2$ -углеродных материалов, что позволило выявить неоднородное распределение упорядоченности структуры массивов вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок вдоль направления их роста. Обнаружено увеличение концентрации дефектов при отдалении от подложки. Предложен метод комплексного графического представления спектральных особенностей МУНТ с целью развития стандарта для эмпирической классификации и сравнения структуры различных образцов данного объемного наноматериала с помощью спектроскопии КРС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00927.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zahid M.U., Pervaiz E., Hussain A., Shahzad M.I., Niazi M.B.K. // *Materials Research Express*. 2018. **5**, N 5.
2. Awasthi K., Kumar R., Raghubanshi H., Awasthi S., Pandey R., Singh D., Yadav T.P., Srivastava O.N. // *Bull. Mater. Sci.* 2011. **34**, № 4. P. 607.
3. Camilli L., Passacantando M. // *Chemosensors*. 2018. **6**. P. 62.
4. Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Balakshin Yu.V. et al. // *Surfaces and Interfaces*. 2021. **23**. 100955.
5. Venkataraman A., Amadi E.V., Chen Y. et al. // *Nanoscale Res Lett*. 2019. **14**. P. 220.
6. Tarfaoui M., Lafdi K., Moumen A.EI. // *Composites Part B: Engineering*. 2016. **103**. P. 113.
7. Stubrov Y., Nkolenko A., Gubanov V. et al. // *Nanoscale Res. Lett*. 2016. **11**. P. 2.

8. Schuepfer D.B., Badaczewski F., Guerra-Castro J.M., Hofmann D.M., Heiliger C., Smarsly B., Klar P.J. // *Carbon*. 2020. **161**, P. 359.
9. Bokobza L., Zhang J. // *eXPRESS Polymer Letters*. 2012. **6**, N 7. P. 601.
10. Bai W., Raghavendra A., Podila R., Brown J.M. // *Int. J Nanomedicine*. 2016. **11**, P. 4357.
11. Choi Y.C., Min K.-I., Jeong M.S. // *J. of Nanomaterials*. 2013. **2013**, Article ID 615915.
12. Kaniyoor A., Ramaprabhu S. // *AIP Advances*. 2012. **2**, N 3. 032183.
13. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A., Timofeev O.S. // *Applied Surface Science*. 2013. **275**. P. 217.
14. Sharma K., Saxena K. K., Shukla M. // *Procedia Engineering*. 2012. **38**. P. 3373.
15. Heller E.J., Yang Y., Kocia L., Chen W., Fang S., Borunda M., Kaxiras E. // *ACS Nano*. 2016. **10**, 2. P. 2803.
16. Düngen P., Prenzel M., Stappen C. V., Pfönder N., Heumann S., Schlögl R. // *Materials Sciences and Applications*. 2017. **8**, N 8.
17. Ferrari A.C., Robertson J. // *Phys. Rev. B*. 2001. **64**. 075414.

### Features of Raman Light Scattering in Arrays of Vertically Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes

K. A. Bukunov<sup>1</sup>, E. A. Vorobyeva<sup>1,2,a</sup>, N. G. Chechenin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia*

<sup>2</sup>*National Research Center Kurchatov Institute. Moscow, 123182, Russia*

E-mail: <sup>a</sup>[vorkate89@mail.ru](mailto:vorkate89@mail.ru)

This article discusses the problem of analyzing Raman scattering spectra for carbon nanotubes and establishing the connection of the observed features with the distribution of structural defects. Using the obtained spectra of multi-walled carbon nanotubes as an example, a complex graphical representation of their spectral features is presented and the fundamental aspects of their interpretation are considered. The possibility of comparing the structure of various samples of this nanomaterial using Raman spectroscopy is shown.

*Keywords:* array of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes, Raman light scattering, spectrum deconvolution, pyrolytic vapor deposition.

PACS: 68.90.+g.

Received 03 November 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2022. **77**, No. 1. Pp. 50–56.

#### Сведения об авторах

1. Букунов Кирилл Александрович — вед. инженер НИИЯФ МГУ.
2. Воробьева Екатерина Андреевна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: [avorkate89@mail.ru](mailto:avorkate89@mail.ru).
3. Чеченин Николай Гаврилович — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав.отделом.