Влияние мощности лазерного излучения на спектры комбинационного рассеяния многостенных углеродных нанотрубок

Е. А. Воробьева,^{1, 2, а} К. А. Букунов,¹ А. П. Евсеев,¹ Д. К. Миннебаев,¹ Н. Г. Чеченин¹

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельшына

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Поступила в редакцию 08.04.2022, после доработки 25.04.2022, принята к публикации 26.04.2022.

Спектрометрия комбинационного рассеяния света является одной из наиболее широко используемых методик анализа ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), при этом анализирующий лазерный пучок также является источником локального нагрева. При увеличении мощности лазерного излучения, а затем уменьшении до первоначальных значений отслеживалось поведение характерных пиков в спектре МУНТ: D, G, 2D(G'), а также D'. Был введен дополнительный пик для компенсации разницы между экспериментальным спектром и суммой компонент разложения (в области 1500 см⁻¹), характер изменения которого отличается от поведения известных пиков, что говорит о различной природе их происхождения. Отмечено, что увеличение мощности лазера приводит к уменьшению количества дефектов в углеродных нанотрубках.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, пиролитическое газофазное осаждение, комбинационное рассеяние света, мощность индуцирующего лазерного излучения. УДК: 535.211, 539.24. PACS: 61.46.-w

введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным свойствам достаточно часто применяются для инновационных разработок среди ученых по всему миру [1, 2]. Структура УНТ, в том числе присутствующие в них дефекты, оказывает существенное влияние на их электрофизические и оптические свойства [3], смачиваемость [4], биосовместимость [5]. Одним из основных научных инструментов, используемых для анализа структуры углеродных нанотрубок, является спектрометрия комбинационного рассеяния света [6], которая является методом неразрушающего контроля на микроуровне. При исследовании углеродных материалов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света используют источники возбуждающего излучения, как правило, малых интенсивностей, чтобы исключить эффект локального нагрева образца. Однако анализ поведения системы, намеренно подверженный локальному нагреву от источника возбуждающего излучения, может дать дополнительную информацию о ее тепловых свойствах.

В углеродных нанотрубках причина температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния связана с растяжением углерод-углеродных связей, дефектами, а также взаимодействиями Ван-дер-Ваальса между нанотрубками в массиве нанотрубок [7].

В работе [8] установлено, что интенсивность D-полосы спектра комбинационного рассеяния от одностенных углеродных нанотрубок существенно изменяется при лазерном облучении и термическом отжиге, в то время как спектральная особенность G-полосы остается практически неизменной.

Большая часть работ указывает на линейный сдвиг частоты рамановской моды при изменении мощности лазера [7, 9], лишь в нескольких исследованиях сообшается о нелинейном изменении положении G-пика одностенных УНТ, причем это изменение связывают с ангармоническими членами в потенциальной энергии решетки, вызванными процессами трех- и четырехфононного рассеяния [10]. В работе [11] для исследования ангармонических эффектов в многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ) было проведено температурнозависимое спектромикроскопическое исследование комбинационного рассеяния света. Температурный сдвиг G-пика объяснен ангармоническими свойствами решетки графита. При этом было показано, что ширина G-полосы МУНТ относительно не зависит от температуры.

В работе [12] была исследована температурная зависимость изменения спектров комбинационного рассеяния света: при температуре 120 К наблюдается скачок в сдвиге частоты фононов, однако выше 120 К моды смещаются в сторону более высоких частот, а ширина на полувысоте уменьшается с повышением температуры как для G, так и для D-пика.

Исследованы тепловые свойства тонких пленок, образованные как одностенными, так и многостенными углеродными нанотрубками в работе [13], где представлено лазерное облучение в различной атмосфере, используя комбинационное рассеяние в качестве зонда для морфологии УНТ, так и локального нагрева. Лазерное облучение в атмосфере азота не привело к каким-либо заметным эффектам, в то время как облучение в вакууме приводит к небольшому уменьшению количества дефектов,

^a E-mail: vorkate89@mail.ru

судя по уменьшению соотношения интенсивностей I_D/I_G , что объясняется переходом структур sp³ в структуры sp². Однако самым эффективным является облучение на воздухе: для одностенных УНТ заметного эффекта нет, а для многостенных углеродных нанотрубок наблюдается заметное окисление при лазерном облучении на воздухе (увеличение соотношения I_D/I_G), которое приводит к «сшиванию» нанотрубок между собой, тем самым улучшая теплопроводность и уменьшая контактное тепловое сопротивление.

Большое значение для сравнения исследований воздействия лазерного излучения на УНТ играет не только отличие одностенных от многостенных, но и являются ли они свежеприготовленными или окисленными МУНТ, как показано в одной из первых работ в этом направлении [14]. Интенсивное лазерное облучение оказывает на образцы такое же воздействие, как и окисление. Уменьшение ширины на полувысоте D- и G-моды после увеличения, а затем уменьшения мощности лазера связано с увеличением времени жизни фононов из-за меньшей концентрации дефектов или более низкой температуры.

Из-за повышения температуры УНТ могут подвергаться различным структурным изменениям, таким как избирательное разрушение, самовосстановление, очистка, изменение молекулярного легирования и др. [15, 16].

В данной работе исследованы и проанализированы изменения спектра комбинационного рассеяния от массива ориентированных углеродных нанотрубок с помощью изменения мощности лазерного излучения.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Многостенные углеродные нанотрубки были получены методом пиролитического газофазного осаждения [17]. Синтез нанотрубок производился в лабораторной трубчатой печи при температуре 800°С в течение 40 мин на кремниевой подложке. Средний диаметр нанотрубок — 60 нм, средняя длина — 200 мкм. Изображение синтезированных образцов, полученное с помощью электронной сканирующей микроскопии на установке LYRA 3 Tescan, представлено на рис. 1.

Получение серий экспериментальных спектров комбинационного рассеяния от углеродных нанотрубок проводилось в геометрии на отражение, при нормальном падении возбуждающего света, при комнатной температуре с помощью Зондовой Нано-Лаборатории ИНТЕГРА Спектра со спектрометром SOLAR TII.

Спектральное разрешение, гарантированное документацией, при использовании дифракционной решетки с 1800 штрихов/мм — менее 2 см⁻¹. Фактическое разрешение, с учетом инструментальной функции прибора, было оценено по уширению одной из линий (546.1 нм) в видимом спектре ртутной лампы низкого давления. При ее аппроксимации гауссовой формой линии параметр полной ширины на полувысоте оказался равным 2.6 см⁻¹.



Рис. 1. СЭМ-изображение массива вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, полученных методом пиролитического газофазного осаждения

Источники оптического возбуждающего излучения:

- Не-Ne лазер, 633 нм (1.6 эВ), 6.8 мВт максимальная эффективная мощность;
- твердотельный лазер LM473, 473 нм (2.62 эВ), 8.4 мВт — максимальная эффективная мощность.

Время экспозиции каждого спектра варьировалось от 1 до 5 минут в зависимости от качества облучаемой поверхности и мощности лазера.

Спектр МУНТ содержит следующие хорошо различимые узкие пики: D (1320–1370 см⁻¹), G (1575– 1600 см⁻¹), 2D (2600–2750 см⁻¹); менее различимые: D' (1600–1620 см⁻¹), D + D' (2920–2940 см⁻¹), D + D'' (2440–2520 см⁻¹). Разложение экспериментальных спектров в данной работе проводилось на пики, которые были достаточно разрешимы спектрометром: D, G, D', 2D (G'), также спектр дополнялся пиком в области 1500 см⁻¹ (В–пик) для того, чтобы скомпенсировать разницу между экспериментальным спектром и суммой компонент разложения. При разложении спектра на компоненты использовалась аппроксимация функциями Лоренца (рис. 2).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были получены и исследованы серии спектров комбинационного рассеяния света от массивов вертикально ориентированных МУНТ при различных уровнях мощности лазера. Данные представлены на рис. 3 и 4.

Основные полосы в спектре МУНТ значительно более «острые», чем в спектре аморфного углерода. Относительно малая ширина полос свидетельствует о присутствии определенной меры упорядоченности в структуре МУНТ на атомном масштабе, что качественно противопоставляет МУНТ аморфной фазе. Наличие хорошо различимой D-полосы и ее



Рис. 2. Пример разложения КР-спектра МУНТ на компоненты, выделены: D, G, D', 2D (G'), В пики, а также D+D' и D+D''

комбинаций в спектре второго порядка отличает спектр МУНТ от спектра высокоупорядоченной кристаллической фазы, в котором полностью подавлена данная особенность [18, 19]. Данный факт является свидетельством наличия в МУНТ дефектов, но их природа не выявляется. Наличие хорошо различимых G и 2D-полос в характерных для них областях свидетельствует о присутствии графитоподобных кластеров в образце «леса» МУНТ. Но так как резонансные условия выполняются в основном для sp² углеродной фазы, возможности выявить особенности, являющиеся прямыми следствиями кластеризации sp¹ и sp³ углеродных атомов [20], нет. Несмотря на это, D-полоса потенциально может их содержать, как отражение одного из типов дефектов.

Увеличение мощности индуцирующего лазера вызывает увеличение температуры углеродных нанотрубок, в результате чего увеличивается межатомное расстояние углерод-углерод, и происходит сдвиг частот всех спектральных пиков в сторону низких частот у МУНТ, что явно прослеживается на рис. 3,6 и 4,6. Эксперименты производились с одним и тем же образцом друг за другом в порядке нумерации. Дальний и ближайший спектры соответствуют минимальным значениям мощности лазера. Спектр, соответствующий максимальному значению мощности индуцирующего лазера, находится в центре, т.е. является промежуточным: спектр № 17 для красного лазера и спектр № 32 для синего лазера. Как видно из рис. 3, в и 4, в, спектры от дальнего к ближайшему изменяются в своей геометрии относительно друг друга: отчетливо прослеживается как изменяются ширина и высота трех главных пиков — D-пик уменьшается в ширине и высоте, G-пик сужается и увеличивается в высоте, 2D-пик сужается и увеличивается в высоте.

На рисунках 5,*a*−5,∂ представлена зависимость координат видимых пиков в спектре комбинационного рассеяния МУНТ от мощностей индуцирующего лазера; красные отрезки, параллельные оси ординат, являются метками масштаба и введены для удобства: на каждом графике длина отрезка соответствует 2 см^{-1} . Как можно заметить, каждый из пиков подчиняется схожей тенденции: при увеличении мощности индуцирующего лазера координаты смещаются в сторону низких частот, затем, дойдя до критической точки, соответствующей максимальной мощности индуцирующего лазера, происходит сдвиг координат в сторону высоких частот, но по иной траектории. Стоит отметить тот факт, что траектории друг с другом не совпадают, что говорит о необратимом изменении в структуре массивов вертикально ориентированных MYHT.

Из тенденции, описанной выше, выпадает лишь В-пик, который, возможно, соответствует sp¹-гибридизации, в то время как все остальные пики соответствуют sp²-углеродной фазе.

Наличие D-пика свидетельствует о наличии дефектов в структуре и искаженных углеродных кольцах [21], сужение D-пика свидетельствует о том, что количество структурно искаженных колец уменьшается, т.е. снижается степень разупорядоченности системы.

Как уже отмечалось выше, сужение D-пика, которое можно наблюдать на рис. 6,a, свидетельствует о том, что количество структурно искаженных колец уменьшается, т.е. снижается степень разупорядоченности системы. Уменьшение высоты D-пика, которое можно наблюдать на рис. 6, s, свидетельствует об общем снижении количества дефектов всех типов в образце. Рис. 6, d отображает уменьшение площади D-пика, что также свидетельствует об общем снижении дефектности системы.

За природу формирования G-пика отвечают тангенциальные колебания каждой пары атомов углерода в графеновой плоскости с растяжением и сжатием sp²-связей [22]. Данный оптический фонон



Рис. 3. а — Связь номеров спектров в циклах измерений с мощностью и интенсивностью излучения; б, в нормализованные КР-спектры для серии экспериментов с лазером $\lambda = 633$ нм

принадлежит центру зоны Бриллюэна графита, где выполняется правило отбора $\overrightarrow{q} \approx 0$ [20].

Как можно наблюдать из рис. 7,*a*, ширина G-пика уменьшается, что свидетельствует об уменьшении дисперсии длин C-C связей в сторону равновесной. Высота же G-пика, как видно из рис. 7,*в*, увеличивается. Это происходит за счет восстановления дефектов в образце при тепловом воздействии. Стоит отметить, что изменение площади G-пика, изобра-

Рис. 4. a — Связь номеров спектров в циклах измерений с мощностью и интенсивностью излучения; б, s — нормализованные КР-спектры для серии экспериментов с лазером $\lambda = 473$ нм

женное на рис. 7,6, не существенно, т.е. площадь практически не изменилась. Это говорит о том, что при использовании лазера $\lambda = 633$ нм, в основном происходит восстановление только структурно изогнутых С–С связей.

На рис. 8,*a*-8,*в* изображены зависимости характеристик 2D-пика от мощности индуцирующего лазера.



Рис. 5. Динамика изменения положения пиков в зависимости от мощности индуцирующего лазера: *a* — D-пика, *б* — В-пика, *в* — G-пика, *г* — D'-пика, *д* — 2D(G')-пика



Рис. 6. Зависимость а — ширины на полувысоте, б — площади, в — высоты от мощности индуцирующего лазера для D-пика

Как и D-пик, 2D-пик обусловлен дыхательными модами шестиатомного кольца, но, в отличии от D-пика, не требует наличия дефектов [21]. Фо-

ноны, соответствующие частоте D-пика разрешены из правил отбора по симметрии именно для такого

колебания (соответствующего точке на LO моде



Рис. 7. Зависимость *а* — ширины на полувысоте, *б* — площади, *в* — высоты от мощности индуцирующего лазера для G-пика



Рис. 8. Зависимость *а* — ширины на полувысоте, *б* — площади, *в* — высоты от мощности индуцирующего лазера для 2D(G')-пика

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. Стоит отметить, что D-пик относится к рамановскому процессу первого порядка, который является наиболее вероятным, в то время как 2D-пик относится к рамановскому процессу второго порядка, вероятность которого меньше. В виду этого, при наличии дефектов, приоритетным в спектре является именно Dпик. При тепловом воздействии количество дефектов уменьшается, как уже описывалось выше. В таком случае дефекты уже не могут «удовлетворить» законы сохранения во многих случаях, как было раньше, в связи с этим в силу вступает рамановский процесс второго порядка (2D), в виду того, что фононы не запрещены. Таким образом, фононы продолжают участвовать в процессе, удовлетворяющем законам сохранения, только меняя вероятность. За счет этого площадь 2D-пика (рис. 8,6) увеличивается.

Данные, полученные в результате исследования, могут быть полезными как в развитии фундаментальных представлений о дефектах в многостенных углеродных нанотрубках, так и в практических приложениях при использовании метода комбинационного рассеяния для исследований структуры МУНТ с целью исключения возможной модификации структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение положения общепринятых пиков комбинационного рассеяния света от многостенных углеродных нанотрубок (G, D, D', 2D(G')) при изменении мощности индуцирующего лазера обусловлено sp^2 -гибридизацией, в то время как один дополнительный пик, расположенный в области 1500 см⁻¹, имеет иную тенденцию изменения, что, возможно, соответствует sp^1 -гибридизации. Отмечено, что увеличение мощности индуцирующего лазера приводит к уменьшению количества дефектов в углеродных нанотрубках, что может быть использовано для улучшения структуры УНТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-00190.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Beigmoradi R., Samimi A., Mohebbi-Kalhori // J. Nanotechnol. 2018. 9. P. 415.
- Воробьева Е.А., Евсеев А.П., Петров В.Л., Шемухин А.А., Чеченин Н.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2021, № 1. С.23. (Vorobyeva E.A., Evseev A.P., Petrov V.L. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2021. **76**. № 1. Р. 29)
- Tonkikh A.A., Eremina V.A., Obraztsova E.A. et al.// ACS Appl. Nano Mater. 2021. 4. 3. P. 3220.
- Evseev A.P., Vorobyeva E.A., Balakshin Yu V. et al. // SURFACES AND INTERFACES. 23.
- Popov A.P., Dimitrieva A.I., Kovalenko A.V. et al. // J. of Physics: Conference Series. 2020. 1611. 012009.
- 6. Jorio A., Saito R. // J. of Appl. Physics. 2021. **129**. 021102.

- 7. Raravikar N.R., Keblinski P., Rao A.M. // Phys. Rev. B. 2002. 66. 235424.
- 8. *Tachibana M. /* Characterization of Laser-Induced Defects and Modification in Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. 2013.
- 9. Sahoo S., Chitturi V.R., Agarwal R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. 6. P. 19958. https://doi.org/
- Marquina J., Power C.H., Broto J.M. et al. // Rev. Mexic. Fisica. 2011. 57. P. 510.
- 11. Sharma M., Rani S., Pathak D.K. et al. // Carbon. 2021. **171**. P. 568.
- 12. Sharma N.D., Singh J., Vijay A. // J. of Applied Physics. 2018. **123**. 155101.
- Mialichi J.R., Brasil M.J.S.P., Iikawa F. et al. // J. of Applied Physics. 2013. 114. 024904.
- 14. Judek J., Jastrzebski C., Malolepszy A. et al. //

Phys. Status Solidi A. 2012. 209. № 2. P. 313.

- Puech P., Puccianti F., Bacsa R. et al. // Phys. Rev. B. 2007. 76. 054118.
- Olevik D., Soldatov A. V., Dossot M. et al. // Phys. Status Solidi B. 2008. 245. P. 2212.
- 17. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E.A. et al. // J. of Surf, Invest. 2015. 9. № 5. P. 1044.
- Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al. // Vacuum. 2020. 179. 109469.
- 19. Аникин В.А., Борисов А.М., Морковкин А.И и др. // Поверхность. Рентг., синхр. и нейтр. иссл. 2017. 12. С. 18.
- 20. Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2004. **362**. P. 2477.
- 21. Ferrari A.C., Basko D. M. // Nature nanotechnology. 2013. 8(4). P. 235.
- 22. Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др. // ФТТ. 2003. **45**(9). С. 1579.

The Influence of Laser Radiation Power on Raman Spectra of Multi-Walled Carbon Nanotubes

E.A. Vorobyeva^{1,2,a}, K.A. Bukunov¹, A.P. Evseev¹, D.K. Minnebaev¹, N.G. Chechenin¹

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University Moscow, 119991, Russia ²National Research Center «Kurchatov Institute». Moscow 123182, Russia

E-mail: ^{*a}</sup><i>vorkate89*@*mail.ru*</sup>

Raman spectrometry is one of the most widely used techniques for the analysis of oriented multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), while the analyzing laser beam is also a source of local heating. The behavior of characteristic peaks in the spectrum of MWCNTs (D, G, 2D(G'), and also D') is monitored by increasing the laser radiation power and then decreasing it to the initial values. An additional peak was introduced to compensate for the difference between the experimental spectrum and the sum of the decomposition components (in the region of 1500 cm^{?1}, the character of which differs from the behavior of the known peaks, which indicates the different nature of their origin. It is noted that an increase in laser power leads to a decrease in the number of defects in carbon nanotubes.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, pyrolytic vapor deposition, Raman scattering, inducing laser radiation power.

PACS: 61.46.-w. *Received 08 April 2022.*

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2022. 77, No. 3. Pp. 504-510.

Сведения об авторах

- 1. Воробьева Екатерина Андреевна канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, тел: (495) 939-24-53, e-mail: vorkate89@mail.ru.
- 2. Букунов Кирилл Александрович ведущий инженер.
- 3. Евсеев Александр Павлович аспирант.
- 4. Миннебаев Дамир Кашифович программист.
- 5. Чеченин Николай Гаврилович доктор физ.-мат. наук, заведующий отделом.