

# СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

С.Тихомиров, Т.Кимстач itbk@intertech-corp.ru

**У**ГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, в силу своих многочисленных уникальных свойств, исключительно интересны для практического применения в различных отраслях промышленности. Соответственно, растет и спрос на технику оценки и контроля качества изготовления наноматериалов. Рассмотрим применение спектроскопии комбинационного рассеяния или, как ее называют в зарубежной литературе, рамановской спектроскопии, для исследования многих свойств углеродных материалов.

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ УГЛЕРОДА

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) наиболее чувствительна к высокосимметричным ковалентным связям с маленьким или отсутствующим дипольным моментом. Углерод-углеродные связи полностью соответствуют этому критерию, поэтому спектроскопия КР способна обнаруживать мельчайшие изменения в структуре материала, что делает ее чрезвычайно ценным методом исследования.

Есть определенные черты, которые роднят все разнообразные углеродные наноструктуры. Они построены исключительно из атомов углерода и могут считаться аллотропными модификациями. В их число входят не только широко распространенные алмаз и графит, но и фуллерены, графен и более сложные структуры, такие как нанотрубки. Все эти материалы образованы исключительно связями углерод-углерод, пространственная ори-

ентация этих связей различна в разных материалах, поэтому для контроля необходим метод, чувствительный к небольшим изменениям ориентации неполярных связей.

Спектроскопия КР прекрасно подходит для исследования строения углеродных материалов. Каждая полоса в спектре соответствует опреде-

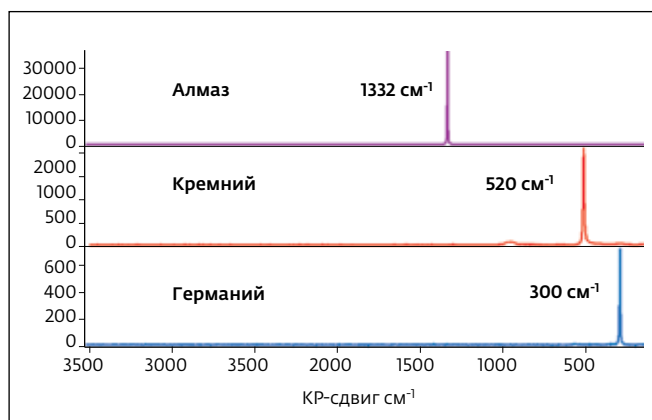


Рис.1. Спектры КР алмаза, кремния и германия

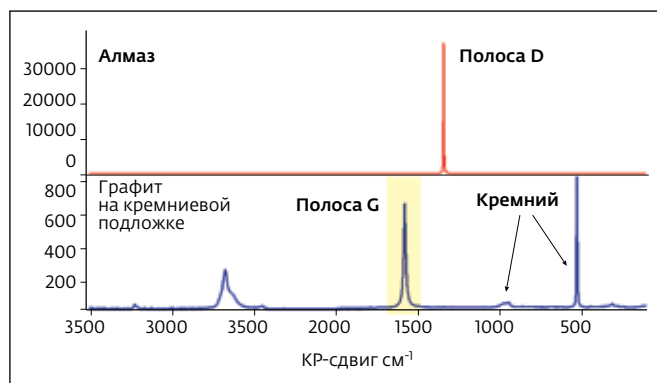


Рис.2. Спектры КР алмаза и графита

ленному колебанию молекулы, причем ее частота чрезвычайно чувствительна к пространственной ориентации связей и массе атомов. Из сравнения спектров КР алмаза, кремния и германия (рис.1) видно, что в случае высокосимметричной тетраэдрической кристаллической решетки алмаза в спектре присутствует лишь одна полоса. Спектр КР алмаза отличается от спектров кремния и германия из-за большой разницы в частотах колебаний решетки, несмотря на то, что тип кристаллической решетки у них одинаковый: более тяжелые атомы, участвующие в связи, вызывают существенное снижение частоты.

При сравнении спектров различных аллотропных модификаций углерода также видна существенная разница в спектрах КР. Так, если наиболее интенсивная полоса в спектре КР у алмаза –  $1332\text{ см}^{-1}$ , то в спектре графита она смещена к  $1582\text{ см}^{-1}$  (рис.2). Полоса КР графита  $1582\text{ см}^{-1}$  обычно называется полосой G (от Graphite); полоса алмаза – полосой D (от Diamond). Полоса G смещена, поскольку она относится к углероду в состоянии  $sp^2$ , имеющему более высокую энергию, чем  $sp^3$ -состояние в структуре алмаза. Дополнительные полосы в спектре

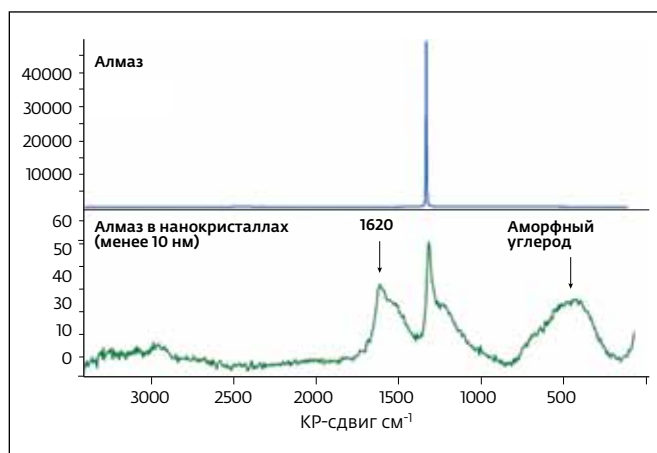


Рис.3. Спектры КР алмаза в различных состояниях

графита указывают на наличие в его структуре различных углерод-углеродных связей.

Другой пример высокой чувствительности КР к структуре материала – при сравнении спектров алмаза и нанокристаллического алмаза с размером кристаллов менее 10 нм (рис.3) видно, что из-за многочисленных искажений решетки на краю кристаллов в спектре КР возникают дополнительные полосы и снижается частота основной полосы алмаза. Полоса  $1620\text{ см}^{-1}$ , а также низкочастотные плечи этой полосы и полосы D указывают на наличие углерода в  $sp^2$ -состоянии, обусловленном поверхностными дефектами. Наконец, широкая полоса около  $500\text{ см}^{-1}$  относится к аморфному углероду в  $sp^3$ -состоянии.

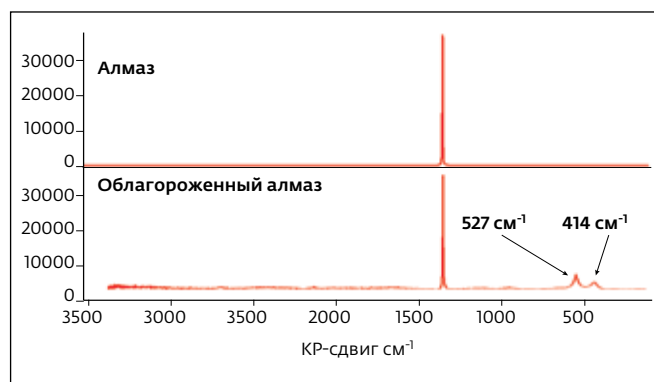


Рис.4. Сравнение спектров КР натурального и облагороженного алмазов

Такая чувствительность спектрального метода позволяет использовать его в анализе бриллиантов: спектры природных, облагороженных и искусственных камней существенно различаются. Появление в спектрах искусственных алмазов довольно интенсивных полос G и аморфного углерода позволяет надежно отличить их от природных, в спектрах облагороженных алмазов присутствует характерная группа полос в области  $530\text{--}400\text{ см}^{-1}$  (рис.4).

## БОЛЕЕ СЛОЖНЫЕ СТРУКТУРЫ

**Фуллерены** – полые ячейки из углеродных атомов – другой пример высокосимметричных углеродных структур. Наиболее известен Бакминстерфуллерен C<sub>60</sub>, хотя существуют молекулы и с другим количеством углеродных атомов, вплоть до нескольких сотен. Из сравнения спектров фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> (рис.5) видно, что основная полоса в спектре C<sub>60</sub> расположена на частоте  $1460\text{--}1470\text{ см}^{-1}$  и соответствует тангенциальной моде колебания пятигранника моле-

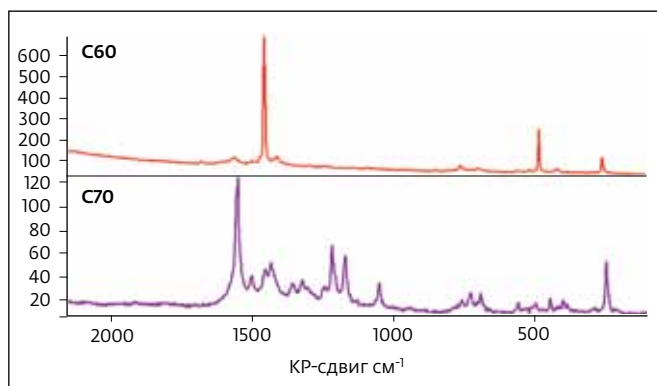


Рис.5. Спектры КР фуллеренов

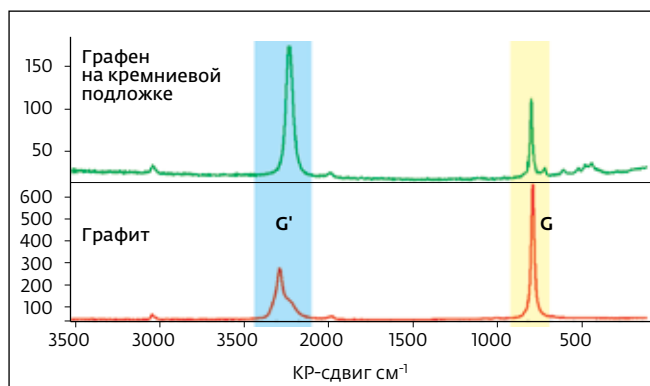


Рис.6. Спектры КР графена и графита

кулы фуллерена. Положение и интенсивность этой полосы указывает на то, что C60 состоит из углерода в  $sp^2$ -состоянии, а также на высокую однородность этой структуры. Напротив, в спектре C70 присутствует большое число полос, обусловленных неэквивалентностью различных атомов углерода и снижением симметрии молекулы.

**Графен** можно назвать "строительным элементом" многих других углеродных материалов, включая графит. Графит, по сути, это стопка плоских листов графена с  $sp^2$ -гибридизацией. На первый взгляд, спектры КР графита и графена весьма похожи, что неудивительно, учитывая особенности этих структур. Однако в них имеются и существенные различия (рис.6). Наиболее очевидно отличие в интенсивности G'-полосы (называемой также 2D-полосой)  $2700\text{ см}^{-1}$ , которая в графене превышает по интенсивности полосу G, а в графите это соотношение меняется на обратное. Более подробно различие в форме и положении G'-полосы показано на рис.7. Сдвиг полосы по частоте в графите – это результат взаимодействия между слоями, которое повышает частоту колебания.

**Углеродные нанотрубки** – это продукт сворачивания листов графена. Различают одностенные и многостенные трубки, причем все они, благодаря своим уникальным тепловым, механическим и электрическим свойствам, считаются самыми перспективными углеродными наноматериалами.

Из-за сходства структуры одностенных нанотрубок и графена спектры КР у них также сходны. В спектре одностенных трубок (рис.8) наблюдаются полосы G и G', характерные для графена и графита. Также заметна D-полоса в области  $1350\text{ см}^{-1}$ . Она обусловлена колебательной модой, связанной с краевыми эффектами графена и указывающей на нарушение его структуры. Относительная интенсивность этой полосы по сравнению с полосой G служит показателем качества нанотрубок. Для

одностенных нанотрубок также характерно появление группы полос в низкочастотной области спектра, обусловленных так называемой радиальной дыхательной модой (РДМ), т.е. раздуванием и сжатием трубки. Частота этих колебаний определяется диаметром трубок и может дать важную информацию в процессе их производства.

Основное отличие спектров многостенных трубок – отсутствие полос РДМ и постепенный рост относительной интенсивности D-полосы по мере увеличения диаметра трубки. Радиальная дыхательная мода в многостенных трубках отсутствует из-за ограничивающего влияния внешних трубок.

## КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА НАНОТРУБОК

Отношение интенсивностей полос D (около  $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G (около  $1582\text{ см}^{-1}$ ) служит показателем качества углеродных нанотрубок, причем в некоторых случаях вместо полосы D можно использовать полосу G'. В основном отношение интенсивностей D/G используется лишь для качественного сравнения спектра исследуемой пробы

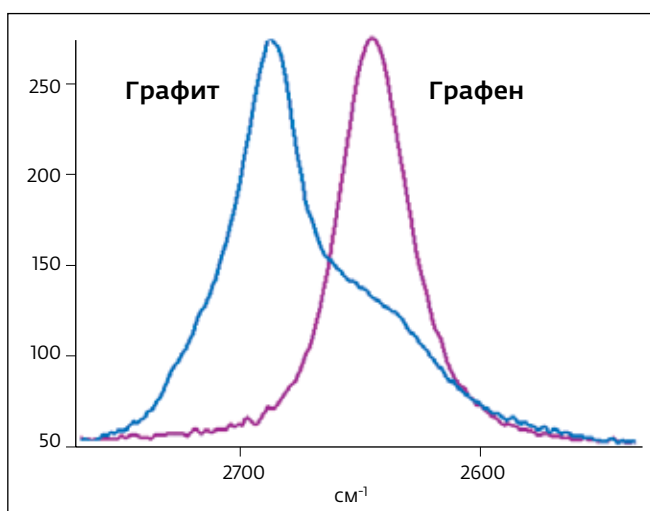


Рис.7. Сравнение полосы G' графена и графита

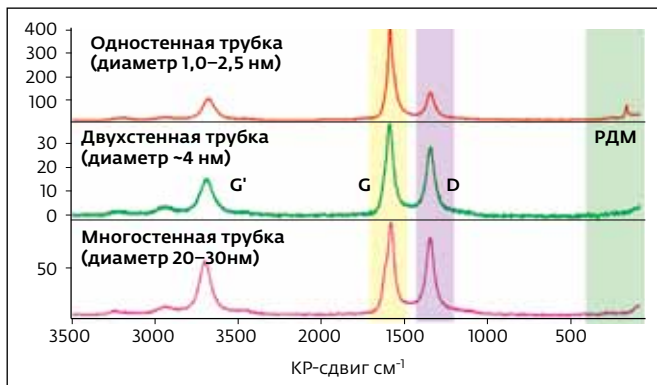


Рис.8. Спектры КР углеродных нанотрубок

со спектром стандарта. Однако возможно и количественное определение параметров нанотрубок, если есть набор стандартов для калибровки, предварительно проанализированных независимыми методами, например, посредством электронной микроскопии.

Основная причина, по которой спектроскопия КР все шире применяется для такого контроля, – быстрота метода. Типичное время регистрации спектра колеблется от 5 с для плотных проб до нескольких минут для рыхлых порошков. Причем пробы не требуют никакой дополнительной обработки или подготовки: небольшое количество исследуемого порошка просто помещается на предметное стекло спектрометра и прижимается вторым стеклом для повышения плотности. При

исследовании взвеси нанотрубок в растворителе достаточно нанести взвесь на предметное стекло и высушить. Таким образом, совокупное время пробоподготовки и измерения при КР-спектроскопии существенно ниже, чем для большинства других способов.

Несмотря на то, что спектроскопия КР зарекомендовала себя как быстрый и надежный метод контроля качества нанотрубок, он имеет и некоторые ограничения, понимание которых совершенно необходимо при внедрении его в промышленный анализ. Так, повышенная интенсивность D-полосы может быть обусловлена высокой концентрацией аморфной фазы, высоким содержанием дефектных трубок или большим числом коротких трубок, в которых краевые эффекты сказываются наиболее значительно. Интенсивность этой полосы значительно ниже для одностенных трубок по сравнению с многостенными. Кроме того, для многостенных трубок она сильно меняется в зависимости от числа коаксиальных слоев, формирующих трубку. Очевидно, что когда причин столь много, из соотношения интенсивностей D/C в общем случае невозможно получить однозначный ответ о качестве или чистоте исследуемых трубок. Однако в случае установившегося технологического процесса метод спектроскопии КР очень полезен и используется на многих предприятиях во всем мире. α

## НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



### АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Пупышев А.А.

Рассмотрены теоретические основы атомно-абсорбционного спектрального анализа, основные схемы измерений с использованием селективных источников света и ламп с непрерывным спектром, принципы действия и характеристики главных блоков атомно-абсорбционных приборов, различные способы реализации метода, включая пламенную и электротермическую атомизацию элементов, техники «холодного пара» и гидридов, атомизацию в тлеющем разряде, проточно-инжекционный анализ. Основное внимание при этом уделено термохимическим процессам, протекающим в атомизаторах с участием аналитов, матрицы пробы и химических модификаторов, оптимальным условиям измерений, помехам проведения анализа и способам их устранения. Приведены систематизированные данные по получению градуировочных функций, подготовке проб и растворов сравнения, текущему уходу за прибором.

Изложены теоретические представления по термодинамическому моделированию термохимических процессов в пламенных и электротермических атомизаторах. Проиллюстрированы возможности этого теоретического метода исследования и подробно изложен алгоритм моделирования для решения практических аналитических задач в области атомно-абсорбционного спектрального анализа.

Для инженерно-технических и научных работников, студентов, аспирантов, преподавателей вузов. Монография предназначена для инженеров, преподавателей и студентов высшей школы.

МОСКВА: ТЕХНОСФЕРА,  
2009. – 784 с.,  
ISBN 978-5-94836-231-1,

Цена: 550 р.

#### КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319 Москва, а/я 594; ☎ (495) 956-3346, 234-0110; [knigi@technosphera.ru](mailto:knigi@technosphera.ru), [sales@technosphera.ru](mailto:sales@technosphera.ru)