

Структурная характеристика углеродных нанотрубок с использованием электронного комбинационного рассеяния света

М.В. Авраменко, Д.И. Левшов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Работа посвящена вопросам структурной характеристики углеродных нанотрубок с использованием электронного комбинационного рассеяния света. Были синтезированы образцы двустенных углеродных нанотрубок с различной электронной конфигурацией слоев, выполнено их исследование при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, дифракции электронов, рэлеевской спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света. Была проведена структурная характеристика полученных нанотрубок с использованием электронного комбинационного рассеяния света, которое может выступать в качестве дополнительного критерия при индексации нанотрубок, помогая уточнить и верифицировать полученные результаты.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, каталитическое химическое осаждение из газовой фазы, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

Введение

Электронное комбинационное рассеяние света (ЭКРС) представляет собой результат неупругого взаимодействия света с электронным континуумом вещества и проявляется в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) ряда материалов вместе с обычными фононными пиками в виде широких полос, положение, полуширина и интенсивность которых напрямую зависят от особенностей электронной структуры исследуемого вещества [1].

ЭКРС было успешно зарегистрировано в углеродных материалах: графите, монослойном и малослойном графене [2], а также углеродных нанотрубках (УНТ). В частности, первое сообщение [3] о регистрации ЭКРС в УНТ относится к одностенным металлическим нанотрубкам и датируется 2011 годом. Позднее наблюдаемое явление получило подробное теоретическое объяснение [4] и было изучено на примере как индивидуальных одностенных УНТ, так и их небольших пучков, в различном окружении и с учетом нагрева нанотрубок под воздействием лазера [5–7]. Также в работах [5, 6] было показано, что ЭКРС является прекрасным

инструментом для изучения электронной структуры одностенных УНТ и определения их индексов хиральности. Что касается двустенных и многостенных УНТ, какие-либо систематические работы по данному вопросу отсутствуют.

Спектроскопия КРС является одним из наиболее популярных неразрушающих методов анализа атомной структуры УНТ. Стандартная процедура определения индексов хиральности (n, m) одностенной УНТ заключается в вычислении ее диаметра по частоте радиально-дыхательной моды с последующим сопоставлением теоретических и экспериментальных энергий электронных переходов E_{ii} по графику Катаура. Данная процедура адаптирована и для случая двустенных УНТ (ДУНТ) [8]. В свою очередь, ЭКРС может служить источником дополнительной информации, которую можно получить из обычных спектров КРС. В данной работе впервые изучается структурная характеристика образцов ДУНТ, содержащих металлические слои, с использованием ЭКРС.

Особенности эксперимента

Образцы подвешенных индивидуальных ДУНТ (с различными сочетаниями типов проводимости внешнего и внутреннего слоя – М@М, ПП@ПП, М@ПП, ПП@М, где М соответствует металлической нанотрубке, ПП – полупроводниковой) были получены методом каталитического химического осаждения из газовой фазы на специально подготовленных кремниевых подложках со сквозными траншеями. Особенности и преимущества использованного протокола синтеза описаны в работах [9, 10]. Отбор качественных образцов проводился при помощи рэлеевской спектроскопии и спектроскопии КРС согласно процедуре, описанной в наших предыдущих работах [8, 10]. В результате для дальнейшего изучения были выбраны девять индивидуальных ДУНТ: две ПП@М, пять М@ПП, три

M@M, которые были структурно идентифицированы при помощи дифракции электронов [8, 9].

Результаты и обсуждение

В качестве примера рассмотрим одну из полученных нами ДУНТ – (14,1)@(15,12) (конфигурация ПП@М). Ее индексирование было проведено при помощи дифракции электронов [8, 9]. Данные рэлеевской спектроскопии и спектроскопии КРС для этой нанотрубки приведены на рисунке 1.

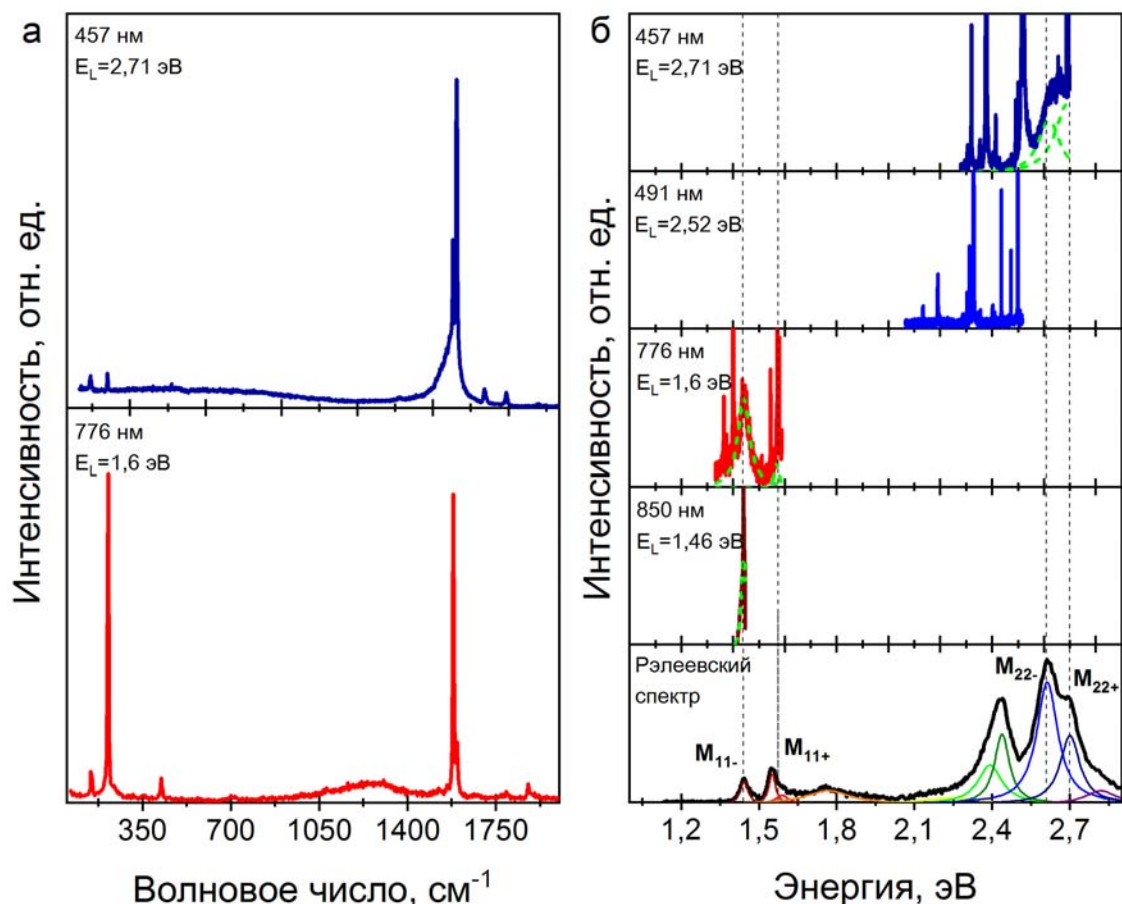


Рис. 1. – Данные рэлеевской спектроскопии и спектроскопии КРС для ДУНТ (14,1)@(15,12): спектры, построенные в зависимости от волнового числа в см^{-1} (а) и энергии в эВ (б). Зеленые пунктирные линии соответствуют ЭКРС.

Используя частоты радиальных дыхательно-подобных мод (RBLM) ДУНТ (211 ± 3 и $144 \pm 3 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 1(а)), можно оценить [8] диаметры внутренней и внешней нанотрубок: $1,123 \pm 0,040 \text{ нм}$ и $1,833 \pm 0,030 \text{ нм}$,

соответственно. В свою очередь, разложение рэлеевского спектра ДУНТ (рис. 1 (б), нижний спектр) на составляющие компоненты при помощи функции Лоренца позволило обнаружить следующие энергии переходов E_{ii} : 1,44, 1,55, 1,59, 1,76, 2,24, 2,4, 2,44, 2,61, 2,7, 2,81 эВ. Анализ резонансных условий, то есть наличия или отсутствия в спектрах КРС RBLM и G-мод при определенных энергиях возбуждения, позволил нам присвоить пики на 1,44, 1,59, 2,61 и 2,7 эВ оптическим переходам во внешней нанотрубке, а все остальные – во внутренней. Также наблюдение широкого и асимметричного пика в G-полосе при энергиях возбуждения 1,46 и 2,71 эВ свидетельствует о металлическом типе проводимости внешнего слоя, а узкий и симметричный профиль G-полосы при энергии возбуждения 2,52 эВ подтверждает, что внутренний слой является полупроводниковым.

Следует отметить, что, наряду с колебательными модами в спектрах КРС металлических ДУНТ можно заметить широкие «куполообразные» полосы различной интенсивности (показаны зелеными пунктирными линиями на рис. 1(б)), которые не соответствуют экспериментальным артефактам и являются особенностью металлических слоев ДУНТ, представляя собой сигнал ЭКРС. Если интенсивность спектров КРС представлена в зависимости от сдвига КРС в см^{-1} (рис. 1(а)), положение пиков ЭКРС будет зависеть от длины волны возбуждающего излучения. Напротив, если изобразить интенсивность спектра в зависимости от энергии в эВ, положение этих пиков будет фиксированным, соответствуя энергиям оптических переходов M_{ii} металлического слоя ДУНТ (рис. 1(б)).

Процесс ЭКРС в нанотрубках носит резонансный характер [3, 4] и может быть описан следующей формулой: $E_L = E_{e-h} + E_{ii}$, где E_{ii} – энергия i -го оптического перехода в нанотрубке, E_L – энергия падающего фотона, возбуждающего фотоэкситон на виртуальный уровень чуть выше одного из реальных оптических переходов E_{ii} нанотрубки, E_{e-h} – энергия, которую

фотоэкситон тратит на взаимодействие с одним или несколькими экситонами вблизи точки K обратного пространства нанотрубки (порядка десятых долей эВ). Следует отметить, что разрешенные электронные состояния вблизи точки K обратного пространства существуют только в металлических нанотрубках; в электронной структуре полупроводниковых нанотрубок ширина запрещенной зоны составляет, как правило, несколько эВ, следовательно, формирование экситонов посредством экситон-экситонного взаимодействия с энергией порядка долей эВ невозможно, и в ДУНТ конфигурации ПП@ПП рассматриваемый эффект не наблюдается. Очевидно, что необходимое условие для наблюдения ЭКРС можно записать как $E_L > E_{ii}$. На практике это означает, что переходы M_{ii-} и M_{ii+} для металлического слоя данной ДУНТ мы сможем увидеть в спектрах, записанных в соответствующих диапазонах энергий. Так, M_{11-} (1,44 эВ) и M_{11+} (1,59 эВ) «попадают» в спектры, полученные при $E_L \leq 1.6$ эВ, а M_{22-} (2,61 эВ) и M_{22+} (2,7 эВ) окажутся видны при $E_L \geq 2.6$ эВ и $E_L \geq 2.7$ эВ, соответственно.

Сигнал ЭКРС также может служить источником новой информации об электронной структуре ДУНТ, недоступной на основе рэлеевских спектров. Так, для некоторых ДУНТ мы наблюдали ЭКРС-пики в спектрах КРС, отсутствующие при этом в их рэлеевском спектре. Это может происходить по двум причинам: 1) в силу низкой чувствительности детектора в диапазоне малых эВ; 2) из-за перекрытия рэлеевских пиков разных слоев (например, металлического и полупроводникового) в области больших энергий. Тогда ЭКРС может помочь определить реальное положение пиков M_{ii} (что является проблемой для нанотрубок с количеством слоев два и более). В рассматриваемом случае ДУНТ (14,1)@(15,12) спектр КРС, полученный при длине волны возбуждающего излучения 776 нм (рис. 1 (б)), позволяет выявить оптические переходы M_{11-} (1,44 эВ) и M_{11+} (1,57 эВ), в то время согласно одному лишь рэлеевскому спектру энергия перехода M_{11+} равна

1,59 эВ. Таким образом, ЭКРС позволило уточнить энергию одного из оптических переходов в металлическом слое ДУНТ. Отметим, что точность определения энергии оптического перехода на основе данных рэлеевской спектроскопии составляет ~ 3 мэВ, а использование для этих целей сигнала ЭКРС позволяет повысить эту точность в десять раз (до $\sim 0,3$ мэВ) [6]. Следовательно, сигнал ЭКРС может выступать в качестве дополнительного критерия при индексации ДУНТ, помогая как уточнить, так и верифицировать полученные результаты.

Заключение

Таким образом, были синтезированы образцы ДУНТ с различной электронной конфигурацией слоев, выполнено их исследование при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, дифракции электронов, рэлеевской спектроскопии и спектроскопии КРС. На основе полученных экспериментальных данных была проведена структурная характеристика ДУНТ с использованием ЭКРС, которое может выступать в качестве дополнительного критерия при индексации ДУНТ, помогая уточнить и верифицировать полученные результаты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-00397 мол_а).

Литература

1. Devereaux, T.P. and R. Hackl, 2007. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Reviews of Modern Physics*, 79: 175.
2. Ponosov, Yu.S., A.V. Ushakov and S.V. Streltsov, 2015. Electronic Raman scattering in graphite and single-layer and few-layer graphene. *Physical Review B*, 91: 195434.

3. Farhat, H., S. Berciaud, M. Kalbac, R. Saito, T.F. Heinz, M.S. Dresselhaus and J. Kong, 2011. Observation of Electronic Raman Scattering in Metallic Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 107: 157401.
 4. Hasdeo, E.H., A.R. Nugraha, K. Sato, M.S. Dresselhaus and R. Saito, 2013. Electronic Raman scattering and the Fano resonance in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 88: 115107.
 5. Zhang, D., J. Yang, E. H. Hasdeo, C. Liu, K. Liu, R. Saito and Y. Li, 2016. Multiple electronic Raman scatterings in a single metallic carbon nanotube. *Physical Review B*, 93: 245428.
 6. Zhang, D., J. Yang, M. Li and Y. Li, 2016. (n,m) Assignments of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy: The Importance of Electronic Raman Scattering. *ACS Nano*, 10: 10789.
 7. Chen, X., B. Zhu, A. Zhang, H. Zeng, Q. Zhang and X. Cui, 2014. Electronic Raman Scattering On Individual Semiconducting Single Walled Carbon Nanotubes. *Scientific Reports*, 4: 5969.
 8. Левшов Д. И., Авраменко М. В., Пимонов В. В. Анализ атомной структуры углеродных нанотрубок методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и электронной дифракции // Инженерный вестник Дона. 2014. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2679
 9. Левшов Д. И., Авраменко М. В. Электронные методы структурного анализа индивидуальных углеродных нанотрубок // Инженерный вестник Дона. 2013. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2006
 10. Левшов Д. И., Авраменко М. В., Пимонов В. В. Влияние эффектов окружения на колебательные свойства индивидуальных углеродных нанотрубок // Инженерный вестник Дона. 2014. №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2680
-

References

1. Devereaux, T.P. and R. Hackl, 2007. Inelastic light scattering from correlated electrons. *Reviews of Modern Physics*, 79: 175.
 2. Ponosov, Yu.S., A.V. Ushakov and S.V. Streltsov, 2015. Electronic Raman scattering in graphite and single-layer and few-layer graphene. *Physical Review B*, 91: 195434.
 3. Farhat, H., S. Berciaud, M. Kalbac, R. Saito, T.F. Heinz, M.S. Dresselhaus and J. Kong, 2011. Observation of Electronic Raman Scattering in Metallic Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 107: 157401.
 4. Hasdeo, E.H., A.R. Nugraha, K. Sato, M.S. Dresselhaus and R. Saito, 2013. Electronic Raman scattering and the Fano resonance in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 88: 115107.
 5. Zhang, D., J. Yang, E. H. Hasdeo, C. Liu, K. Liu, R. Saito and Y. Li, 2016. Multiple electronic Raman scatterings in a single metallic carbon nanotube. *Physical Review B*, 93: 245428.
 6. Zhang, D., J. Yang, M. Li and Y. Li, 2016. (n,m) Assignments of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy: The Importance of Electronic Raman Scattering. *ACS Nano*, 10: 10789.
 7. Chen, X., B. Zhu, A. Zhang, H. Zeng, Q. Zhang and X. Cui, 2014. Electronic Raman Scattering On Individual Semiconducting Single Walled Carbon Nanotubes. *Scientific Reports*, 4: 5969.
 8. Levshov D.I., Avramenko M.V., Pimonov V.V., *Inzenernyj vestnik Dona*, 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2679
 9. Levshov D.I., Avramenko M.V., *Inzenernyj vestnik Dona*, 2013, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2006
 10. Levshov D.I., Avramenko M.V., Pimonov V.V., *Inzenernyj vestnik Dona*, 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2680
-