

УДК 00

Комбинационное рассеяние света как метод анализа углеродных наноструктур

# 10, сентябрь 2012

Волкова Я.Б, Янович С.В.

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Кононенко О.В.\*  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, \*ИПТМ г. Черногоровка, Россия.

МГТУ им. Н.Э. Баумана  
[bauman@bmstu.ru](mailto:bauman@bmstu.ru)

### Введение

Идеальная углеродная наноструктура  $sp^2$  начинается с одного листа графена, монослой обозначается 1-LG. Эта система может быть большой (в идеале бесконечной плоскостью), толщиной в один атом, таким образом, образуя двумерную (2D)  $sp^2$  структуру, содержащую два атома в элементарной ячейке, А и В (рис. 1а).

Когда два листа графена сложены, формируется материал называемый биграфеном (2-LG) (рис. 1, b, c). Три листа образуют трехслойный графен (3-LG), как показано на рисунке 1d, и множество графеновых слоев наложенных друг на друга являются графитом.

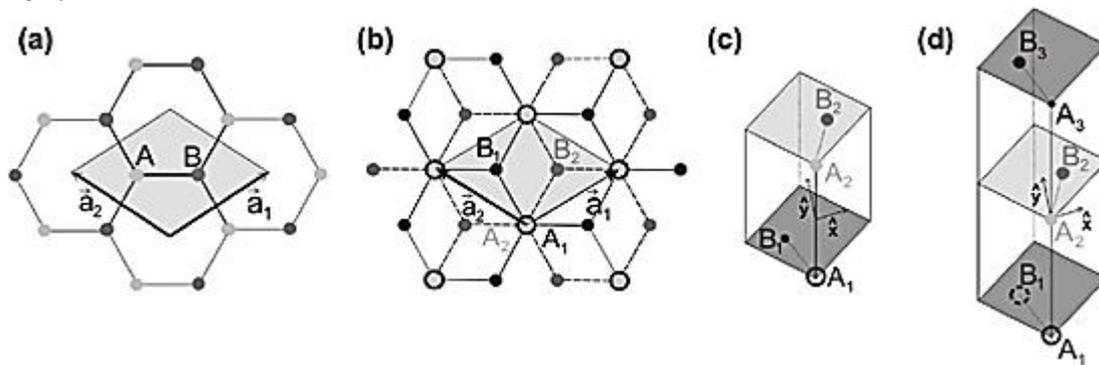


Рис. 1 – Методы формирования элементарных ячеек углеродных структур  $sp^2$

На рисунке 1(а) показан монослой графена (1-LG). Два вектора  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  определяют элементарную ячейку (серый ромб), содержащую два атома А и В, на рисунке 1(б) - двухслойный графен (2-LG), единичный вектор, ячейки, и четырех атомов (A1, B1 от одного слоя плюс A2, B2 от другого) в пределах элементарной ячейки, на рисунке 1(с) - трехмерный (3D) с учетом структуры (б) и на рисунке 1(д) - 3D вид ячейки на три слоя графена (3-LG).

## 1 Основные характеристики углеродных $sp^2$ наноструктур

Узкая полоска графена (меньше 100 нм в ширину) называется графеновой нанолентой, и наноленты могут быть сложены, чтобы одномерный (1D) слой углерода превратился в многослойную наноленту.

В формировании такой многослойной наноленты, важен порядок расположения элементарных ячеек АВ, так называемой Берналь укладки (см. рис. 2), и как показано на

рисунке 1b-d, что приводит к низкой энергии геометрии (основное состояние) и равновесию с осью, постоянной решетки 0,335 нм.

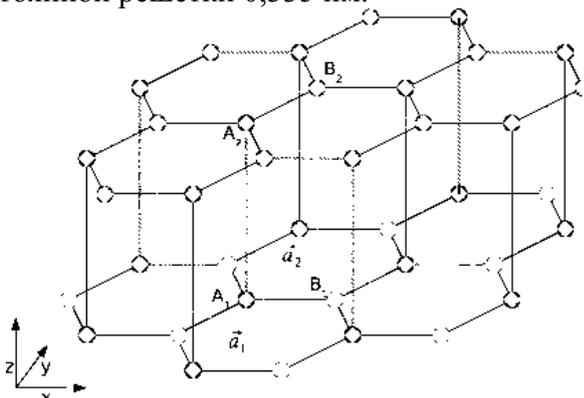


Рис. 2 – Структура решетки бислоя графена(2-LG). Элементарная ячейка – параллелепипед, сформированная по методу Бернала

Подвижная узкая полоска монослоя графена преобразуется «бесшовным» способом в цилиндрическую форму, одностенную углеродную нанотрубку (ОНТ). Концептуально нанолента и нанотрубка могут быть бесконечно длинными, таким образом, представляя одномерную систему. Добавляя одно- или двухслойный концентрический цилиндр, мы получаем двойную и тройную углеродную нанотрубку, а также путем добавления множества свернутых концентрических цилиндров, многослойные углеродные нанотрубки (УНТ).

## 2 Спектроскопия КРС углеродных наноструктур

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) исторически играла важную роль в изучении и характеристике графитовых материалов, широко используется на протяжении последних четырех десятилетий, чтобы охарактеризовать свойства пиролитического графита, углеродных волокон, стеклоуглерода, смолы на основе графитовой пены, лент нанографита, фуллеренов, углеродных нанотрубок, и графена.

Для  $sp^2$  наноструктур углерода: графена и нанотрубок, спектроскопия КРС может дать информацию о размере кристаллитов, фазы кластеризации  $sp^2$ , наличие  $sp^2$ -  $sp^3$  гибридизации и внедрение химических примесей, оптической ширины запрещенной зоны, упругих постоянных, дефектов и других параметров кристаллов, структуры края, оценить, количество слоев графена, диаметр нанотрубок, хиральность, кривизну, и наконец, металлические и полупроводниковые характеристики, которые делают уникальными различные виды углеродных структур и определяют их возможное применение в современной нано- и молекулярной электронике [1].

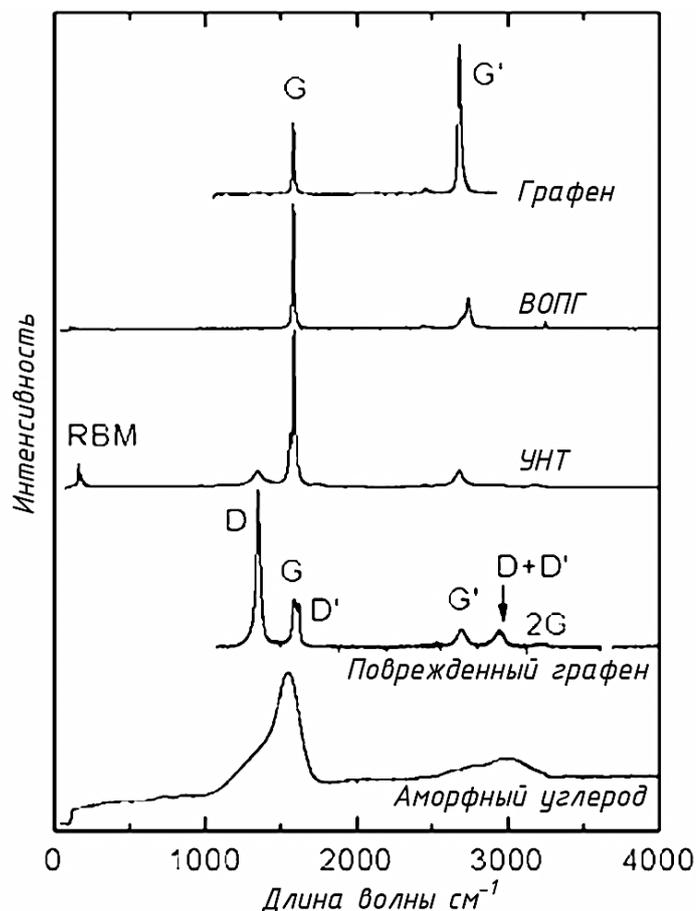


Рис. 3 – Спектры КРС для различных типов  $sp^2$  углеродных наноструктур

Рассмотрим спектры КРС, особенности G – линии при  $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ \*, которая является общей для всех форм  $sp^2$  углерода, радиальной дышащей спектральной линией (Radial breathing mode (RBM)), что позволяет проанализировать диаметр УНТ и провести оптический анализ энергетического перехода нанотрубок, и D и G' линии, которые имеют важное значение в предоставлении информации об электронной и атомарной структуре через двойной процесс резонанса (обертон).

Представленные спектры не исчерпывают богатство спектров комбинационного рассеяния в углеродных наноструктурах  $sp^2$ , которые могут проявлять иные спектральные линии второго и высших порядков (см. Рисунок 3). Тем не менее, анализ именно этих спектральных линий, является базисом спектроскопии комбинационного рассеяния света углеродных наноструктур.

Основные спектральные характеристики  $sp^2$  углеродных наноструктур:

- Radial breathing mode (RBM) – радиальная дышащая спектральная линия;
- D, D' and D + D' – спектральная линия определяющая деформации в кристаллической структуре  $sp^2$  углеродных материалах.
- G – комбинационное рассеяние, спектральная полоса G первого порядка
- G' и 2G – комбинационное рассеяние, спектральная полоса G' и 2G второго порядка (обертон G).

Проведем детальный анализ частоты, формы спектральной линии и интенсивности спектральных полос, что объяснит принцип определения характеристик углеродных наноструктур.

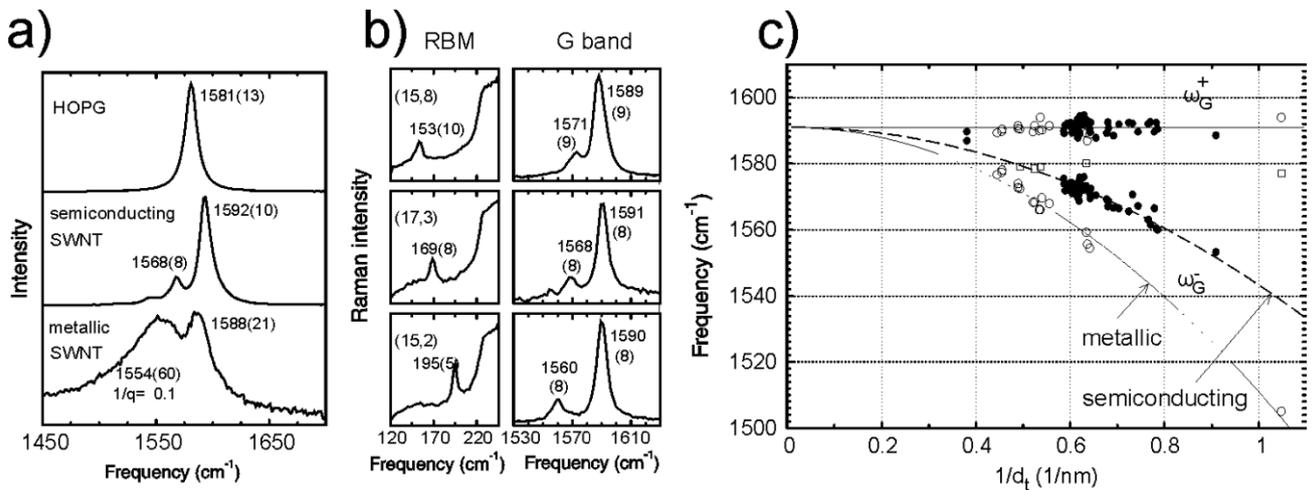


Рис. 4 – анализ спектральных линий углеродных  $sp^2$  наноструктур

- G-линия для пиролитического графита (HOPG), для полупроводниковых УНТ (SWNT), и для металлических УНТ (SWNT).
- Радиальная дышащая спектральная линия и G-линия КРС для трех полупроводниковых изолированных УНТ (SWNT) с указанными  $(n,m)$  значениями хиральности нанотрубок.
- Частота  $V_S$  к  $1/d_t$  для двух наиболее интенсивных G-линий КРС функции ( $\omega_{G^-}$  и  $\omega_{G^+}$ ) изолированных нанотрубок с металлическим и полупроводниковым типом проводимости соответственно.

Спектральные линии представлены  $\omega_G = 1591 - A/d_t^2$ , где  $A_{G^+} = 0$ ,  $A_{G^-s} = 47,7[cm^{-1}nm^2]$  (для полупроводника), и  $A_{G^-m} = 79,5[cm^{-1}nm^2]$  (для металла)

штриховая и длинные – штрих-пунктирные линии соответственно.

### 3 Спектральные линии углеродных $sp^2$ наноструктур первого порядка

#### 3.1 G – полоса спектра углеродных $sp^2$ наноструктур

Растяжение связи C-C в графитовых материалах приводит к так называемой G – линии в спектре КРС, которая является общей для всех  $sp^2$  углеродных структур (рис. 3 и 4). Эта спектральная линия аналогична для графенов и нанотрубок, но все же обладает свойствами, позволяющими отличить одну углеродную структуру от другой.

G – линия, весьма чувствительна к деформации в атомарной структуре, возникающий эффект, может использоваться, чтобы исследовать любые изменения в геометрии структуры графена, такое как напряжение, индуцированное внешними силами одного слоя графена на другой в нескольких слоях графена или многослойных нанотрубках, или даже кривизну боковой стенки при выращивании нанотрубок.

Эффект кривизны, происходящий в углеродных нанотрубках, приводит к появлению нескольких G-линий спектра для УНТ (SWNT), в то время как один пик ( $\omega_G \approx 1582[cm^{-1}]$ ) иллюстрирует 2D – лист графена (см. рис 2.2).

#### 3.2 RBM – радиальная дышащая спектральная линия

Радиальная дышащая (свободная) спектральная линия, характеризует два важнейших параметра УНТ:

- (1) Определение диаметра УНТ, согласно  $\omega_{RBM}$  относительно  $d_i$
- (2) Взаимосвязь  $\omega_{RBM}$  и резонансного оптического перехода энергии  $E_{ii}$  УНТ.

### 3.3 Дисперсионная G' спектральная линия, двойной процесс резонанса.

Все виды  $sp^2$  углерода обладают важной особенностью, наличием спектральной линией КРС в диапазоне длин волн  $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , показано на рисунок 3 .

Вместе с G линией ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ), G' – линия присутствует во всех углеродных  $sp^2$  спектрах, называется G' с целью подчеркнуть, что это линия является линией второго порядка (обертон), относительно первой.

Интересно, что группа G' второго порядка двухфононного процесса, проявляет сильную зависимость от частоты лазерного возбуждения энергии  $E_{laser}$ . Это дисперсионное поведение ( $\omega_{G'} = \omega_{G'}(E_{laser})$ ) является необычным в комбинационном рассеянии, так комбинационно-активном режиме частоты, как правило, не зависят от  $E_{laser}$ . Спектральная линия G', в частности, процесс второго порядка, связанные с фононным резонансом вблизи точки K в графене, активирует процесс двойного резонанса (DR), который отвечает за его дисперсионный характер и вызывают сильную зависимость от любых возмущений в электронной и / или фононной структуре графена.

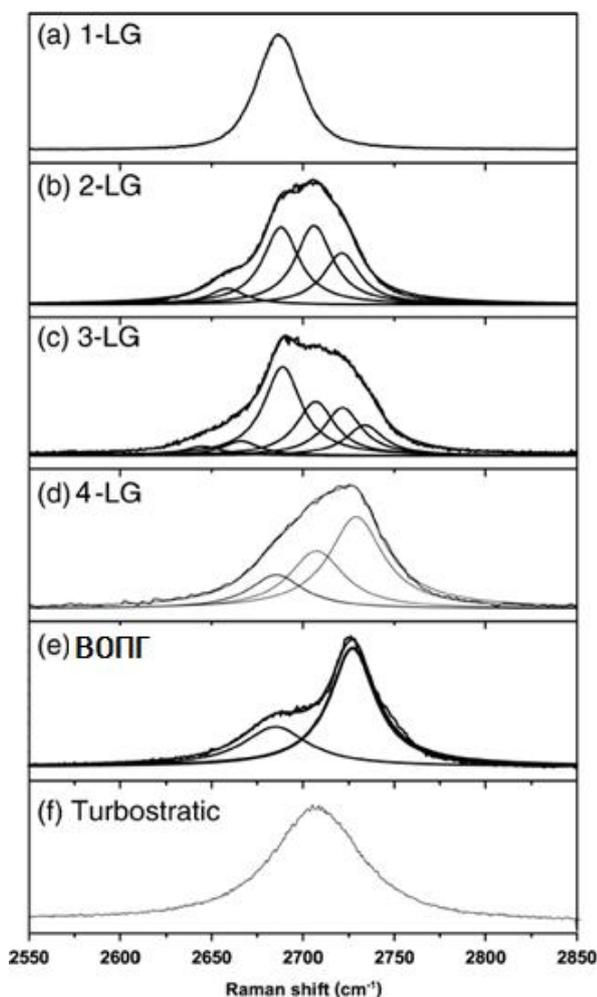


Рис. 5 – Зависимость G'-спектральной линии от количества слоев графена

По этой причине линия G' – очень чувствительный датчик для характеристики конкретных углеродных  $sp^2$  наноструктур. Например, спектральная линия G' может быть использована для различения одно- и двухслойного графена с АВ строением

элементарной ячейки для исследования аспектов электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок.

### 3.4 Спектральная D линия разупорядоченности углеродных $sp^2$ наноструктур

Разупорядоченность в  $sp^2$ -гибридизированных углеродных системах приводит к разнообразным явлениям в резонансе спектров комбинационного рассеяния, в результате чего спектры КРС характеризуют разупорядоченность в  $sp^2$  углеродных наноструктурах. Спектроскопии комбинационного рассеяния света, таким образом, становится одним из ключевых инструментов для выявления дефектов в структуре  $sp^2$  углеродных систем, таких как алмазоподобный углерод, аморфный углерод, наноструктурный углерод, а также углеродные нановолокна, нанотрубки.

### 4 Экспериментальные результаты КРС анализа углеродных $sp^2$ наноструктур

Экспериментальные спектральные характеристики КРС полученные на измерительном комплексе AIST\_NT SmartRaman – AFM, углеродных  $sp^2$  наноструктур, выращенных методом CVD.

Спектр представленный на рисунке 6, получен с образца сформированного методом химического осаждения этилового спирта из газовой фазы на установке CVDompa. Спектральные линии характеризуют одностенную углеродную нанотрубку, чему соответствует RBM – радиальная дышащая спектральная линия на  $164\text{cm}^{-1}$ , наличие спектральной линии  $G = 1545\text{cm}^{-1}$  определяет полупроводниковый тип проводимости УНТ, спектральная линия  $G'=2652\text{cm}^{-1}$  обуславливает высокую степень  $sp^2$  гибридизации.

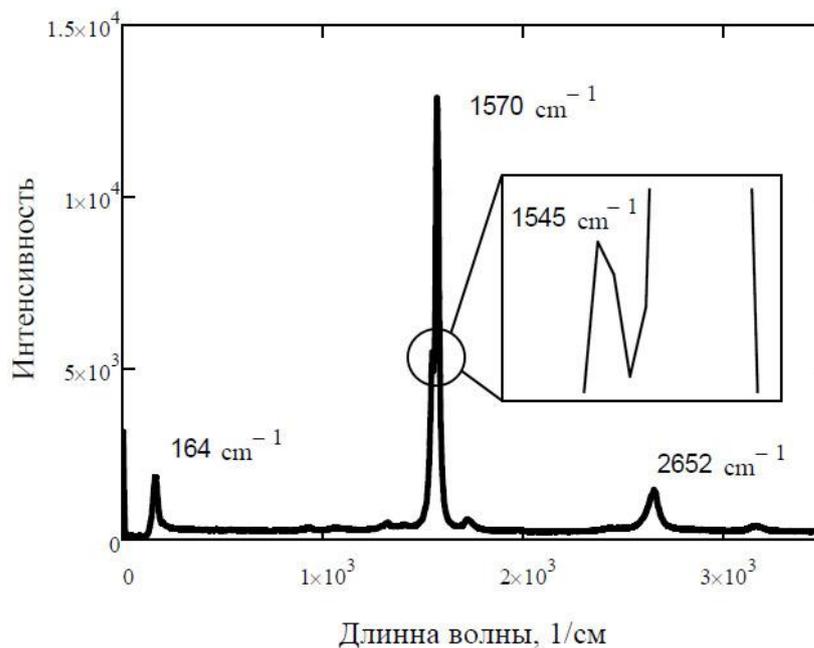


Рис. 6 – Спектральные характеристики УНТ

Спектр на рисунке 7, иллюстрирует спектральную характеристику графена, полученного методом CVD, спектральная линия  $G'=2685\text{cm}^{-1}$  характеризует 1 – LG монослой графена, наличие D и D' спектральной линии обуславливает, наличие напряжений в кристаллической структуре графена.

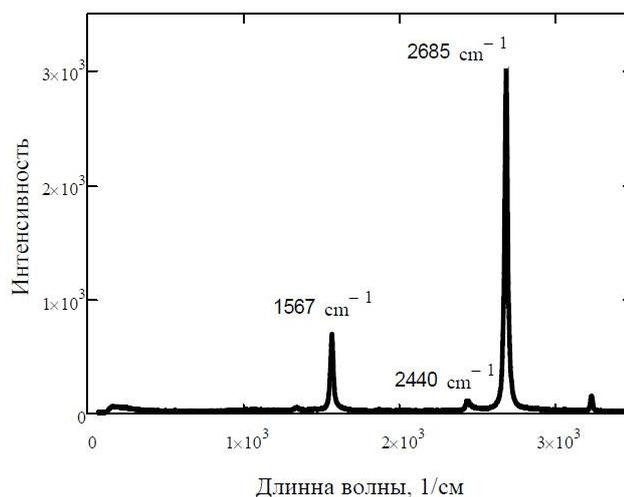


Рис. 7 – Спектральные характеристики графена

Больше усилий в настоящее время должно быть направлено на нахождение конкретных зависимостей спектров КРС от вида углеродной  $sp^2$  наноструктуры, наличия дефектов и деформаций в кристаллической структуре, её строения, присутствия примесей и локальных напряжений, как в самом углеродном материале, так и в подложке.

### Заключение

Полученные экспериментальные спектральные характеристики характеризуют тип проводимости УНТ а так же её вид, выраженный  $G'$  пик четко характеризует монослой графена, все эти параметры необходимы уже сейчас, для анализа экспериментальных образцов рабочих областей тезометрического датчика, анализа встроенного канала из графена полевого транзистора нового поколения микро- и нано- электроники.

На данный момент анализ спектральных характеристик КРС, охватывает широкую область параметров углеродных материалов, учитывая, что сама методика КРС довольно тривиальна, и не вызывает сложностей в использовании, дальнейшее развитие этого метода анализа даст базовую основу характеризации получаемых компонентов микро- и нано- электроники на основе углеродных  $sp^2$  наноструктур, графена и УНТ.

### Литература

1. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes R. Saito, M. Hofmann , G. Dresselhaus , A. Jorio. M. S. Dresselhaus, Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139-4307, USA Available online: 01 Jul 2011, <http://www.tandfonline.com/loi/tadp20>
2. Raman Scattering in Carbon Nanotubes Thomas Sand Jespersen, Ms.sc. Thesis Faculty of Science, University of Copenhagen, Ørsted Laboratory Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics
3. Макаrchук В.В., Родионов И.А. ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ НАНОСИСТЕМ: Библиотека Наноинженерии. - М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2011. - 61 с.: ил.
4. Варламов П.И., Елсуков К.А., Макаrchук В.В. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НАНОИНЖЕНЕРИИ: Библиотека Наноинженерии. - М.: МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2011. - 90 с.: ил.
5. Кононенко О.В., Матвеев В.Н., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Матвеев Д.В., Божко С.И., Волков В.Т., Князев М.А., Фирсов А.А., Ильин А.И. Селективный рост одностенных углеродных нанотрубок и изготовление устройств на их основе. - Известия РАН, сер.Физическая, V74, N7, с.1032, 2010.