

4. Pruvost F., Bustarret E., Deneuille A. *Diam. Relat. Mater.*, 2000, v. 9, p. 295–299.
5. Locher R., Wagner J., Fuchs F. e.a. *Ibid*, 1995, v. 4, p. 678–683.
6. Wentorf R.H. J. *Chem. Phys.*, 1971, v. 75, p. 1833–1837; Strong H.M., Chrenko R.M. *Ibid*, 1971, v. 75, p. 1838–1843.
7. Kim H., Vogelsegang R., Ramdas A.K. e.a. *Phys. Rev. B*, 1998, v. 57, p. 15315–15327.
8. Mermoux M., Marcus B., Swain G.W., Butler J.E. J. *Phys. Chem. B*, 2002, v. 106, p. 10816–10827.
9. Thomsen C., Reich S. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, v. 85, p. 5214–5217.
10. Mamin R.F., Inushima T. *Phys. Rev. B*, 2001, v. 63, p. 033201.

УДК 546.26-162:543.42

Спектральные характеристики углеродных нанотрубок при высоком давлении

**В. Д. Бланк, В. Н. Денисов, А. Захидов, А. Н. Кириченко, Н. А. Львова,
Б. Н. Маврин, С. Ю. Мартюшов, М. Ю. Попов, Е. В. Татьяна**

ВЛАДИМИР ДАВЫДОВИЧ БЛАНК — доктор физико-математических наук, директор Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ). Область научных интересов: физика и химия углеродных материалов.

ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ ДЕНИСОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН и ТИСНУМ. Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния и люминесценция.

АНВАР ЗАХИДОВ — доктор физико-математических наук, заместитель директора НаноТех института Отделения физики Техасского университета, США. Область научных интересов: физика и технология наноматериалов.

АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ КИРИЧЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории оптики и спектроскопии ТИСНУМ. Область научных интересов: техника спектроскопии комбинационного рассеяния при высоком давлении.

НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА ЛЬВОВА — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории зондовой микроскопии ТИСНУМ. Область научных интересов: сканирующая зондовая микроскопия.

БОРИС НИКОЛАЕВИЧ МАВРИН — доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией спектроскопии конденсированных сред Института спектроскопии РАН. Область научных интересов: комбинационное рассеяние и динамика кристаллической решетки.

СТЕПАН ЮРЬЕВИЧ МАРТЮШОВ — младший научный сотрудник лаборатории исследований материалов в экстремальных условиях ТИСНУМ. Область научных интересов: техника высокого давления и рентгеновские спектры.

МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ ПОПОВ — кандидат физико-математических наук, зав. лабораторией исследований материалов в экстремальных условиях ТИСНУМ. Область научных интересов: алмазные ячейки со сдвиговой деформацией и фазовые переходы.

ЕВГЕНИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ТАТЬЯНИН — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии ТИСНУМ. Область научных интересов: электронная микроскопия.

142190 Троицк Московской обл., ТИСНУМ, тел. (495)334-08-55, E-mail alexkir@ntcstm.troitsk.ru

142190 Троицк Московской обл., Институт спектроскопии РАН, тел. (495)334-02-38, E-mail mavrin@isan.troitsk.ru

Приложение высоких давлений позволяет непрерывно изменять характер связей и структуру твердого тела, что приводит к трансформации колебательного спектра. Вызванные давлением изменения колебательного спектра однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) представляют особый интерес в связи с присутствием как ковалентных (внутри слоя), так и ван-

дер-ваальсовых (между слоями) взаимодействий. Колебательные спектры ОУНТ в алмазной ячейке высокого давления удобно исследовать методом комбинационного рассеяния света (КРС).

При высоких давлениях ОУНТ исследовали методами спектрального анализа: комбинационного рассеяния света [1–9], рентгеновской [9–11] и нейтрон-

ной [12] дифракции. В спектрах КРС было обнаружено исчезновение интенсивности радиальных дыхательных мод нанотрубок при давлениях около 2 ГПа, что объяснялось либо гексагональным [1], либо овальным [3] искажением цилиндрического сечения нанотрубок, либо коллапсом [8]. В результате теоретических исследований деформации структуры нанотрубок с ростом давления пришли к выводу о существовании критического давления, обратно пропорционального диаметру нанотрубки, выше которого сечение нанотрубки становится эллиптическим с последующим коллапсом [13, 14]. Недавно показано, что эффекты давления обратимы после снятия нагрузки в 25,9 ГПа [5], 55 ГПа [6] и 40 ГПа [15]. Возможная полимеризация нанотрубок предсказывалась ранее в некоторых работах, однако для полимеризации требовались давления [16] выше критического давления коллапса [13, 14]. Было высказано предположение, что идет полимеризация нанотрубок под давлением 24 ГПа в условиях пластической деформации образца [7].

В данной работе исследованы спектры КРС однослойных углеродных нанотрубок HiPco в алмазной ячейке высокого давления с приложением сдвиговой деформации. Были также измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и твердость образцов после нагрузки. Мы нашли, что при давлениях выше 35 ГПа приложение сдвиговой деформации позволяет получить наноструктурированную сверхтвердую фазу углерода, сохраняющуюся и после снятия давления.

Методика эксперимента

Исходные нанотрубки HiPco (Carbon Technologies, Inc) очищались от атомов железа по методике, описанной в [9]. Эксперименты при высоком давлении проводились в алмазной ячейке высокого давления со сдвиговой деформацией без среды, передающей давление на образец в гаскетке. Приложение сдвиговой деформации уменьшало гистерезис фазовых превращений.

Для регистрации спектров КРС, возбуждаемых линиями Ag-Kg лазера, использовали спектрометр с тройной монохроматизацией, охлаждаемую азотом CCD-камеру и конфокальный КРС-микроскоп с пространственным разрешением 1–2 мкм. Давление в алмазной ячейке определялось методом пьезоспектроскопии [17]. Спектры фотолюминесценции возбуждались линией 488 нм и были получены с помощью спектрографа TRIAX.

Измерение твердости производилось с помощью системы NanoScan [18], которая также позволяла измерять модуль Юнга образцов [19].

Результаты эксперимента

При исследовании спектров КРС мы сосредоточили основное внимание на области выше 1000 см⁻¹, где ожидаются тангенциальные моды *sp*²-связей нанотрубок и их обертона. В начале цикла приложения давления (*P* = 1 ГПа) в спектре были видны, кроме линии КРС от алмазной наковальни, две перекрывающиеся полосы 1592 и 1520 см⁻¹ (рис. 1).

Выше 10 ГПа интенсивность спектра нанотрубок уменьшалась и полосы сливались в одну широкую полосу, максимум которой сдвигался с ростом давления, что наблюдалось и ранее [17]. При давлении

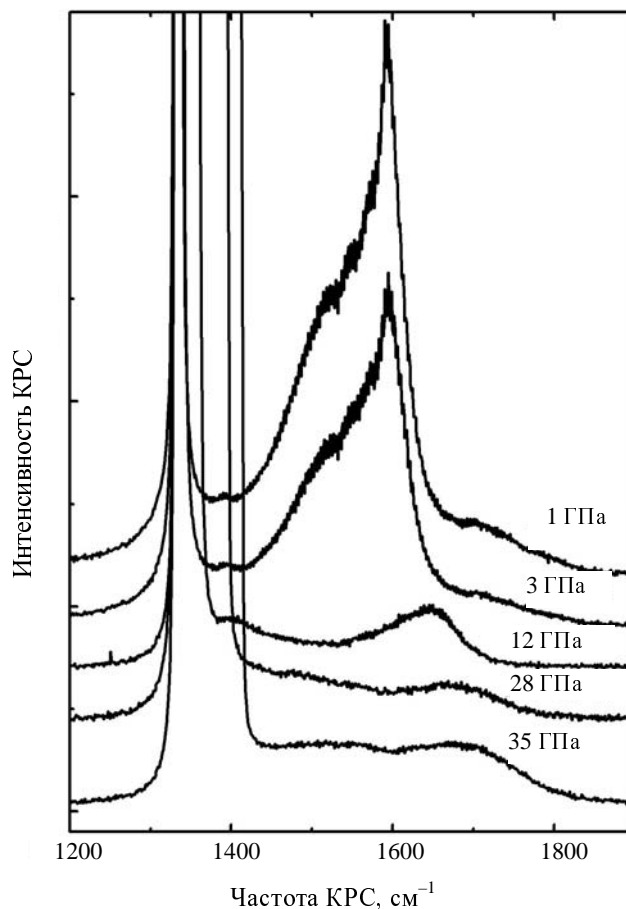


Рис. 1. Спектры КРС однослойных нанотрубок HiPco при повышении давления до приложения сдвиговой деформации

35 ГПа была приложена сдвиговая деформация, в результате чего происходила мультипликация давления от 35 до 60 ГПа. После этого интенсивность спектра возрастала более чем в 10 раз, увеличивалась ширина максимума, но его положение практически не изменялось. Значительно возрастал фон люминесценции, на котором был виден спектр КРС (рис. 2). При уменьшении давления интенсивность спектра и сопровождающего его фона люминесценции уменьшались, а максимум полосы сдвигался к низким частотам (рис. 2). При полной разгрузке ячейки оставалась одна широкая полоса с максимумом 1534 см⁻¹ и очень слабое плечо вблизи 1350 см⁻¹.

Мы исследовали зависимость спектра КРС от длины волны возбуждения λ_i . Для того чтобы наблюдать эту зависимость и для полосы 1350 см⁻¹, мы провели новый эксперимент с приложением сдвиговой деформации при более низком давлении (максимальное давление после сдвига составляло *P* = 50 ГПа). В этом случае полоса 1350 см⁻¹ была более интенсивной после снятия давления, но характер спектра сразу после приложения сдвиговой деформации оставался тем же, что и в первом эксперименте. Сначала мы исследовали зависимость спектра от λ_i сразу после сдвиговой деформации (*P* = 50 ГПа). При возбуждении λ_i = 488 нм максимум полосы был на частоте 1697 см⁻¹

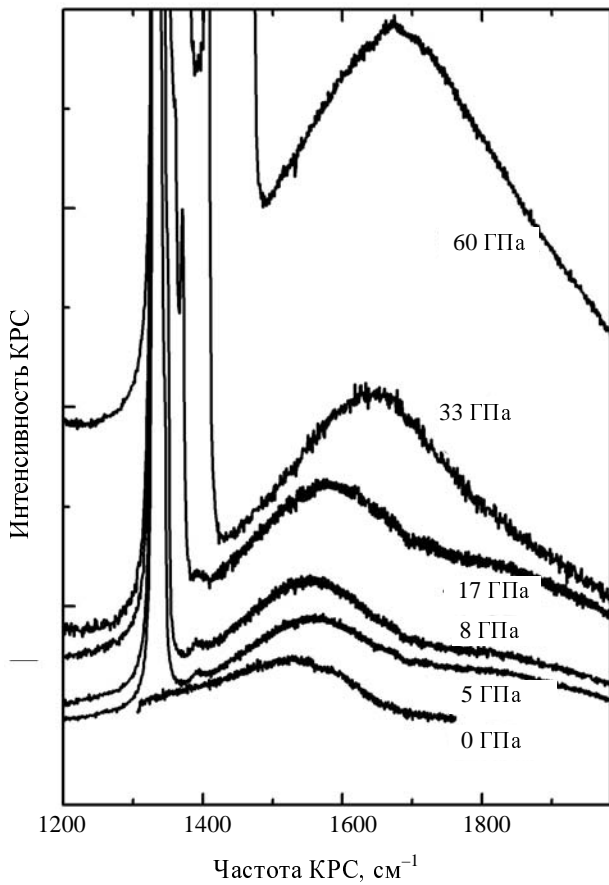


Рис. 2. Спектры КРС однослойных нанотрубок NiPco с понижением давления после приложения сдвиговой деформации при 35 ГПа

(рис. 3), который уменьшался с ростом λ_i (1665 cm^{-1} при 514,5 нм и 1620 cm^{-1} при 647 нм). Сдвиг частоты составлял более 100 $\text{cm}^{-1}/\text{эВ}$. После снятия давления в спектре были видны две полосы, которые имели более слабую зависимость положения максимума от λ_i (рис. 3): 1557 и 1368 cm^{-1} при 488 нм, 1548 и 1335 cm^{-1} при 647 нм. Сдвиг частоты $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ составлял около 15 $\text{cm}^{-1}/\text{эВ}$. Относительные интенсивности обсуждаемой пары полос зависели от λ_i . Если при $\lambda_i = 647 \text{ nm}$ полосы были примерно равной интенсивности, то при $\lambda_i = 488 \text{ nm}$ полоса 1368 cm^{-1} была существенно слабее (рис. 3).

Спектры ФЛ были получены для образцов после снятия давления в области 480–1000 нм. В спектре ФЛ образца из второго эксперимента (рис. 4) видна очень широкая полоса ФЛ с максимумом PL около 650 нм ($\sim 1,9 \text{ эВ}$), на крыле которой видны полосы L (возбуждающая лазерная линия 488 нм), D (1368 cm^{-1}), G (1557 cm^{-1}) и широкая полоса обертонов 2930 cm^{-1} . Максимум полосы ФЛ образца из первого эксперимента смещался в коротковолновую область ($\sim 570 \text{ nm}$).

ТЕМ результаты получены при изучении частиц сверхтвердой фазы, приготовленных механическим дроблением образцов и нанесенных на медную сетку с аморфной углеродной подложкой (рис. 5). Структура

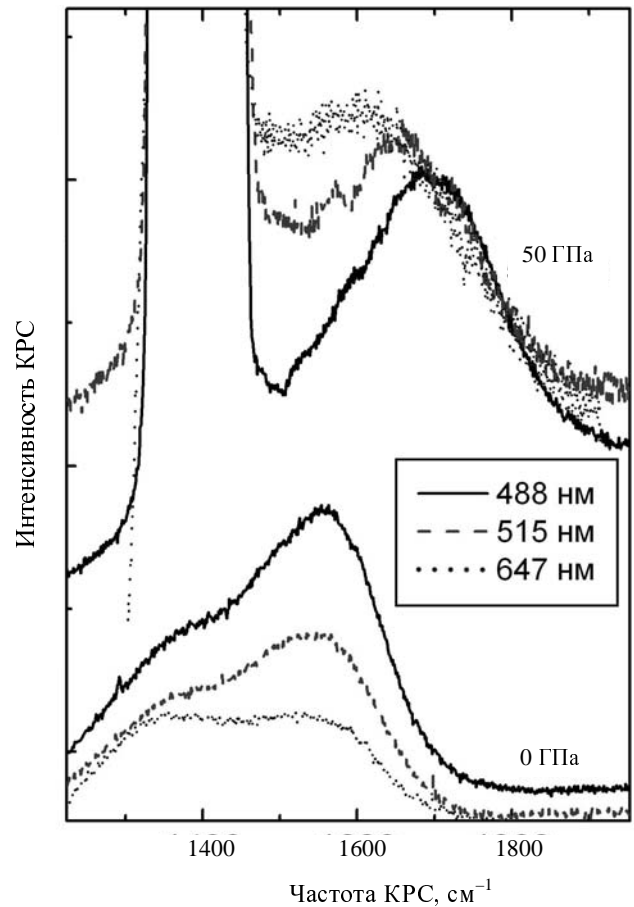


Рис. 3. Зависимость спектров КРС однослойных нанотрубок NiPco от длины волны возбуждения при давлении 50 ГПа (после приложения сдвиговой деформации) и после снятия давления

этой твердой фазы может быть описана как разупорядоченная структура турбоэпитакли графита (были видны только кольца $hk0$ и $00l$ около 0,3, 0,2 и 0,1 нм). На рис. 5a видны нанометрические области графеновых плоскостей и с сохранением преимущественной ориентировки этих плоскостей в разных доменах на расстояниях порядка 1 мкм. На границах этих доменов упаковка графеновых плоскостей нарушается, и наблюдается сильное искажение этих плоскостей. На рис. 5b можно также видеть характерные для многослойных «луковичных» фуллеренов формы графеновых колец. В то же время грубый полосчатый контраст, наблюдаемый в некоторых частицах при невысоком разрешении, позволяет предположить, что полного разрушения не произошло даже при очень высоких давлениях.

Твердость и модуль Юнга сверхтвердых образцов после снятия давления ($P = 50 \text{ ГПа}$ после сдвиговой деформации) составляли, соответственно, $58 \pm 6 \text{ ГПа}$ и $660 \pm 60 \text{ ГПа}$.

Обсуждение результатов

Обсуждение начнем со спектра ФЛ (рис. 4). Наиболее подробно фотолюминесценция углерода изучена

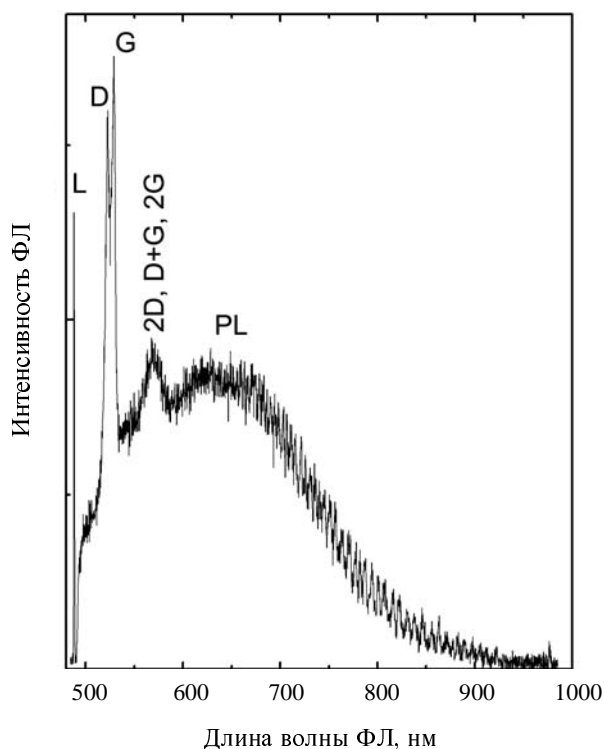
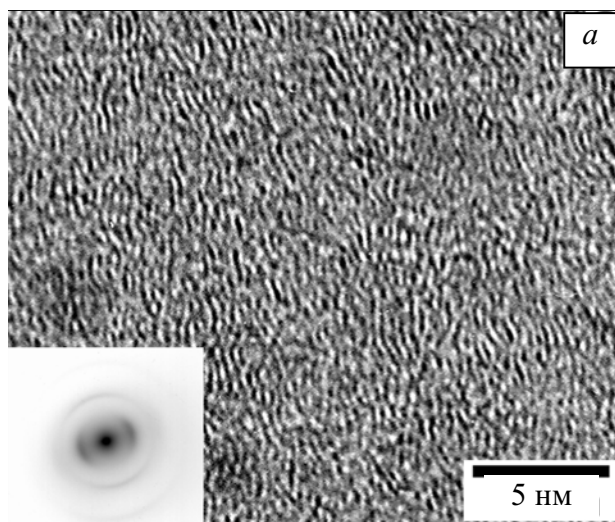


Рис. 4. Спектр ФЛ сверхтвердой фазы после снятия давления:

L — лазерная линия возбуждения 488 нм, D — дефектоиндуцированная D-мода, G — полоса G-моды, PL — максимум ФЛ

в гидрогенизированном аморфном углероде а-С:Н [20]. Ее возникновение отнесено за счет образования дефектных состояний. Недавно [20] показано, что дефекты в а-С:Н в основном обусловлены образованием sp^2 -кластеров. Кластеры sp^2 состоят из коротких олефиновых цепей или ароматических колец, благодаря которым оптическая щель может составлять от 1,5 до 3,5 эВ в зависимости от доли sp^2 -состояний [22].



Предполагая ту же природу ФЛ в наших образцах, максимум 1,9 эВ (полоса PL на рис. 4) соответствует оптической щели $E_{04} = 2,1 \div 2,3$ эВ. Кроме того, для а-С:Н ранее была измерена зависимость доли sp^2 -состояний в образце от величины E_{04} [22], в соответствии с которой можно предполагать, что в нашем образце доля sp^2 -состояний составляет около 0,4. Остальная часть принадлежит sp^3 -состояниям. Поскольку для sp^3 -состояния характерны прочные σ -связи, образующие каркасную сетку, твердость образца должна возрастать. Согласно нашим измерениям, твердость образца после снятия давления в первом эксперименте составляла около 58 ГПа, что сопоставимо с твердостью кристалла BN.

Вывод о большой доли sp^3 -состояний согласуется с обнаруженным низкочастотным сдвигом частоты полосы G-моды в спектрах после снятия давления (от 1589 см^{-1} в исходных нанотрубках до 1534 см^{-1} в сверхтвердой фазе).

Как отмечалось выше, интенсивность спектра КРС при высоком давлении возросла более чем в 10 раз после приложения сдвиговой деформации. Возрастание интенсивности может быть обусловлено увеличением оптической щели ($2,1 \div 2,3$ эВ после снятия давления) и, соответственно, резонансным усилением спектра. Относительные интенсивности полос 1350 см^{-1} и G-моды в спектрах КРС зависели как от концентрации дефектов, так и от длины волны λ_i возбуждения. Полоса 1350 см^{-1} является дефектоиндуцированной (D-мода) и поэтому ее интенсивность должна зависеть от концентрации дефектов. С другой стороны, размеры sp^2 -кластеров могут быть распределены в большом интервале. Из исследований полициклических углеводородов известно, что энергетическая щель кластера обратно пропорциональна размеру кластера. Поэтому при возбуждении спектра различными длинами волн резонансное усиление спектра КРС происходит для различных размеров кластеров. Чем больше длина волны λ_i , тем с кластерами больших размеров осуществляется резонансное усиление КРС. Согласно расчетам [23], интенсивность полосы D-моды возрастает

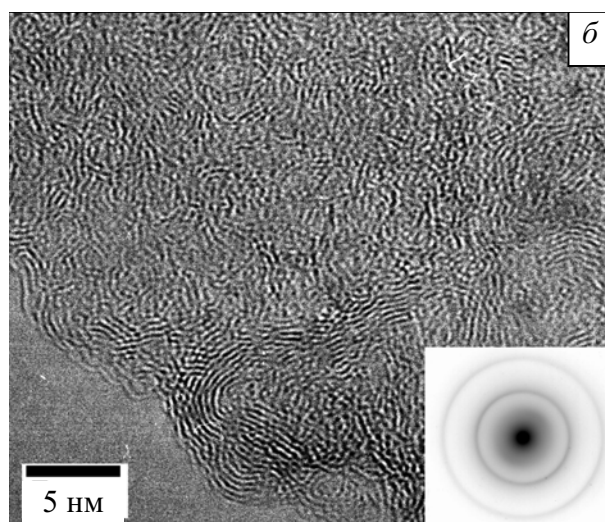


Рис. 5. ТЕМ-изображения и дифракция (вставки) некоторых частиц сверхтвердого образца:

а — области с параллельной упаковкой графеновых плоскостей; б — области с характерными для «луковичных» фуллеренов формами графеновых плоскостей

тает с увеличением размера кластера. Поэтому относительная интенсивность полосы D-моды по отношению к интенсивности G-моды должна возрастать с длиной волны возбуждения, что и видно на рис. 3.

Мы наблюдали зависимость частоты как D-, так и G-моды от длины волны возбуждения (рис. 3). Дисперсия G-моды была наибольшей сразу после приложения сдвиговой деформации при высоком давлении, она уменьшалась по мере уменьшения давления в ячейке и практически полностью отсутствовала после снятия давления. Дисперсию D-моды можно было исследовать только после снятия давления (во втором эксперименте). Как было показано [24], дисперсия этих мод зависит от степени разупорядоченности структуры. Если дисперсия D-моды максимальна для упорядоченной структуры, то дисперсия G-моды появляется и растет только с ростом беспорядка.

Колоссальная дисперсия G-моды в спектрах сверхтвердой фазы (более $100 \text{ см}^{-1}/\text{эВ}$) при высоком давлении после приложения сдвиговой деформации (рис. 3) может свидетельствовать о высокой степени неупорядоченности полученной структуры. Постепенное уменьшение дисперсии G-моды с уменьшением давления и почти полное исчезновение дисперсии после разгрузки может быть обусловлено некоторой упорядоченностью структуры сверхтвердой фазы после снятия давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Venkateswaran U.D., Rao A.M., Richter E. e. a. Phys. Rev., 1999, v. 59B, p. 10928—10934.
2. Thomsen C., Reich S., Jantoljak H. e. a. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 1999, v. 69, p. 309—312.
3. Peters M.J., McNaill C.E., Lu J.P., Kahn D. Phys. Rev., 2000, v. 61B, p. 5939—5944.
4. Venkateswaran U.D., Brandsen E.A., Schlecht U. e. a. Phys. stat. sol., 2001, v. 223b, p. 225—236.
5. Teredesai P.V., Sood A.K., Sharma S.M. e. a. Chem. Phys. Lett., 2000, v. 319, p. 296—302; Phys. stat. sol., 2001, v. 223b, p. 479—487.
6. Popov M., Kyotani M., Koga Y., Nemanich R. J. Phys. Rev., 2002, v. 65B, p. 033408—4.
7. Venkateswaran U.D., Gosselin M.-E., Postek B. e. a. Phys. stat. sol., 2003, v. 235b, p. 364—368.
8. Sandler J., Shaffer M.S.P., Windle A.H. e. a. J. Phys. Rev., 2003, v. 67B, p. 035417—8.
9. Бланк В.Д., Ивденко В.А., Лобач А.С. и др. Оптика и спектроскопия, 2005, в печати.
10. Sharma S.M., Karmakar S., Sikka S. K. e. a. Phys. Rev., 2001, v. 63B, p. 205417—5.
11. Jie Tang, Lu-Chang Qin, Taizo Sasaki e. a. Phys. Rev. Lett., 2000, v. 85, p. 1887—1889.
12. Rols S., Gontcharenko I.N., Almairac R. e. a. Phys. Rev., 2001, v. 64, p. 153401—4.
13. Elliott J.A., Sandler J.K.W., Windle A.H. e. a. Phys. Rev. Lett., 2004, v. 92, p. 095501—4.
14. Sun D.Y., Shu D.J., Ji M. e. a. Phys. Rev., 2004, v. 70B, p. 165417—5.
15. Merlen A., Bendiab N., Toulemonde P. e. a. Ibid., 2005, v. 72B, p. 035409—6.
16. Tersoff J., Ruoff R.S. Phys. Rev. Lett., 1994, v. 73, p. 676—679.
17. Popov M. J. Appl. Phys., 2004, v. 95, p. 5509—5514.
18. Blank M., Popov M., Pivovarov G. e. a. Diam. Rel. Mat., 1999, v. 8, p. 1531—1535.
19. Gogolinskii K.V., Kosalovskaya Z. Ya., Useinov A.S., Chaban I.A. Acoustical Physics, 2004, v. 50, p. 664—669.
20. Koos M., Fule M., Veres M. e. a. Diam. Rel. Mat., 2002, v. 11, p. 1115—1118.
21. Von Bardeleben H.J., Cantin J.L., Zeinert A. e. a. Appl. Phys. Lett., 2001, v. 78, p. 2843—2845.
22. Robertson J. Phys. Rev., 1996, v. 53B, p. 16302—16305.
23. Rigolio M., Castiglioni C., Zerbi G., Negri F. J. Mol. Struct., 2001, v. 563—564, p. 79—87.
24. Ferrari A.C., Robertson J. Phys. Rev., 2001, v. 64B, p. 075414—13.