

Спектральные характеристики материалов на основе углеродных нанотрубок

Аннотация

Исследованы нанодисперсные и нанокomпозиционные материалы на основе углеродных нанотрубок, применяемые в лимитерах мощного лазерного излучения, опасного для органов зрения и светочувствительной аппаратуры. Приведены данные о спектрах поглощения (в видимой и ИК-областях спектра), флуоресценции и комбинационного рассеяния материалов.

Введение

Создание дисперсных и композитных материалов на основе наночастиц в последние годы является темой многочисленных исследований. Однако сфера применения таких материалов, потребность в которых возрастает ввиду ограниченности природных ресурсов и дороговизны традиционных промышленных материалов, не полностью отвечает современным требованиям. Поэтому следует обратить внимание на синтез нанокomпозиционных материалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ), чей сырьевой потенциал кажется неограниченным, а стоимость производства вполне реалистична. Высокие механические, электрические и термические характеристики таких нанокomпозитов определяют их применение в различных областях техники [1]. В ряде применений нанокomпозитных материалов велико влияние их спектральных свойств, которые определялись в ходе настоящего исследования. Проводились измерения спектров поглощения в видимом и инфракрасном диапазонах, а также спектров флуоресценции и комбинационного рассеяния материалов.

Материалы и методы

При изготовлении дисперсных и композитных материалов использовались однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), изготовленные в Институте проблем химической физики РАН [2], и многослойные нанотрубки, изготовленные в Российском новом открытом университете (РосНОУ) (МУНТ I [3] и

МУНТ II, представляющие собой очищенные нанотрубки МУНТ I) и на тамбовском заводе «Комсомолец» (МУНТ III) [4]. Помимо этого выполнялась функционализация карбоксилированных ОУНТ (ОУНТ-COCl) производными фталоцианина цинка PcZn – конъюгатом OtPcZn (ОУНТ-К) или биконъюгатом (OtPcZn)² (ОУНТ-К²) [5].

Результаты

Измерения спектров поглощения наноматериалов производились на спектрофлуориметре-спектрофотометре СМ2203 и на спектрофотометре «Сару 100». Результаты измерений спектров поглощения дисперсий на основе нанотрубок ОУНТ и МУНТ I представлены на *рис. 1а*. На *рис. 1б-г* показаны спектры поглощения нанокomпозиционных материалов с нанотрубками СОУНТ-COCl, СОУНТ-К и СОУНТ-К².

Как видно из *рис. 1*, с увеличением длины волны происходит монотонный спад оптической плотности дисперсий и нанокomпозитов. В случае однослойных нанотрубок наблюдаются слабо выраженные максимумы, присущие нанотрубкам металлического и полупроводникового типов.

Исследования спектров флуоресценции проводились на спектрофлуориметре СМ2203 в схеме «на отражение» под углом 30° в кюветах толщиной 5 мм с щелями размером 5 нм на монохроматорах возбуждения и в кюветах толщиной 10 нм на регистрации.

На *рис. 2а, б* приведены спектры флуоресценции дисперсий нанотрубок ОУНТ-К и ОУНТ-К² в ДМФА. На *рис. 2в, г* пред-

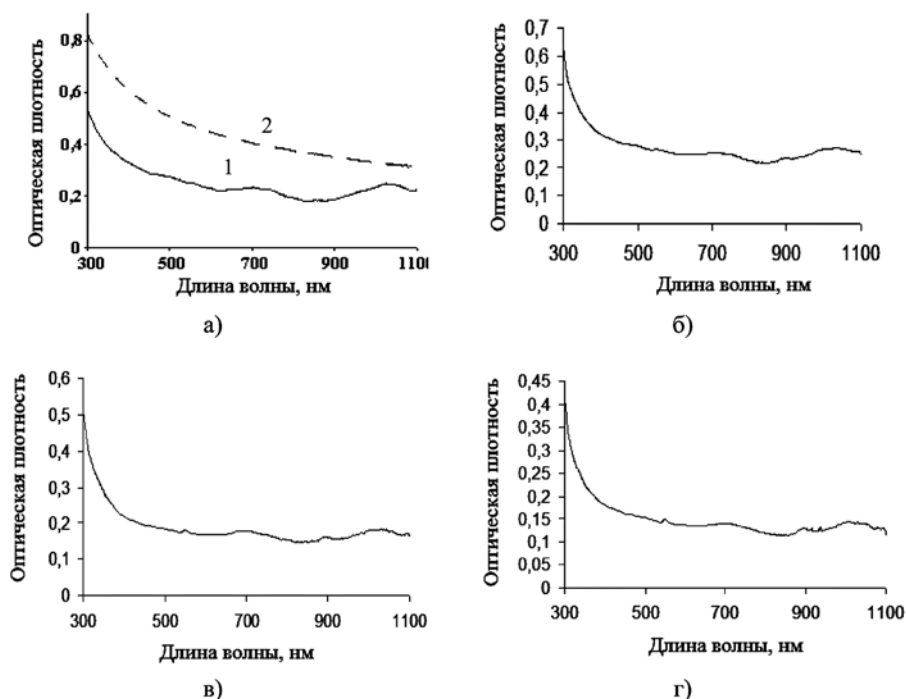


Рис. 1. Спектры поглощения дисперсий нанотрубок ОУНТ (а) и МУНТ I (2) в диметилформамиде ДМФ, измеренные относительно растворителя (а) и нанокomпозитных материалов на основе полиметилметакрилата ПММА с нанотрубками ОУНТ-COCl (а), ОУНТ-К (б) и ОУНТ-К² (в). Толщина слоя дисперсии – 10 мм, образцов – 5 мм

ставлен спектр возбуждения флуоресценции этих же дисперсий с регистрацией излучения рядом с максимумом на длинноволновом крае полосы флуоресценции, который хорошо соответствует спектру поглощения $PcZn$ (максимумы на длинах волн ~ 610 и 675 нм).

Для проведения исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) навески нанотрубок МУНТ I, после помещения в 1 мл 2-пропанола, подвергались ультразвуковой обработке в течение 6 мин для создания коллоидного состава. При более длительном 24-часовом воздействии ультразвука состав внедрялся в стенки полимерной пробирки, формируя равномерное темное покрытие, которое не переходило в жидкость. Предположительно, это могло быть вызвано тем, что состав с МУНТ I переходил в мелкодисперсную аморфную фазу.

В отличие от этого нанотрубки МУНТ III после помещения в 1 мл 2-пропанола подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 24 ч. После этого пробирки с дисперсией помещали в центрифугу для удаления осадка в течение 10 мин на 10000 об. Далее микродозатором забирали приповерхностный слой жидкости, который наносили на кремниевую подложку КДБ-10 три раза по 2 мкл, после чего образец высушивали в течение 30 мин при температуре $350^\circ C$ на воздухе.

Измерения спектров комбинационного рассеяния проводили с использованием совмещенного сканирующего зондового микроскопа и конфокального микроскопа/спектрометра «Centaur U HR». Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла 532 нм, рабочая мощность – 2,5 мВт. Ис-

пользовался объектив «Olympus 50x» с числовой апертурой $NA = 0,55$.

Результаты измерений спектров для однослойных нанотрубок ОУНТ представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3а, б, с такими нанотрубками был получен достаточно сильный сигнал СКР, близкий к «идеальному». Соотношение интенсивностей пиков G и D равно ~ 70 , что говорит о высоком совершенстве кристаллической структуры ОСУНТ. обозначение G соответствует здесь тангенциальной (графитовой) моде, присущей малодефектным УНТ; а D – алмазной (diamant) моде, характерной для дефектных УНТ. При этом в образце присутствуют ОУНТ как полупроводникового, так и металлического типа, причем число полупроводниковых ОУНТ превышает число металлических в несколько раз [данный вывод проистекает из соотношения интенсивностей G^+ (частота $\omega = 1577$ cm^{-1}) и G^- пиков ($\omega = 1557$ cm^{-1})]. Отличительной чертой спектров ОУСНТ является наличие радиальной, «дышащей», RMB-моды. Наблюдается узкий разброс по пикам. Максимальная интенсивность сигнала наблюдается на частоте $\omega = 133$ cm^{-1} , также можно выделить пик на $\omega = 149$ cm^{-1} (рис. 3в).

Как видно из рис. 4а, нанотрубкам МУНТ III соответствует характерный вид спектра комбинационного рассеяния с широкими G- и D-пиками. Интенсивность пика D превышает интенсивность пика G (кривая 1), что может свидетельствовать о большом числе дефектов в этих нанотрубках. Данный вывод подтверждается и наличием широкого пика 2D.

Сравнение качества МУНТ I и МУНТ III показывает идеальное совпадение частот пиков с $\omega = 1354$ cm^{-1} (D-пик) и 1589 cm^{-1} (G-пик), что определяется фундаментальными зна-

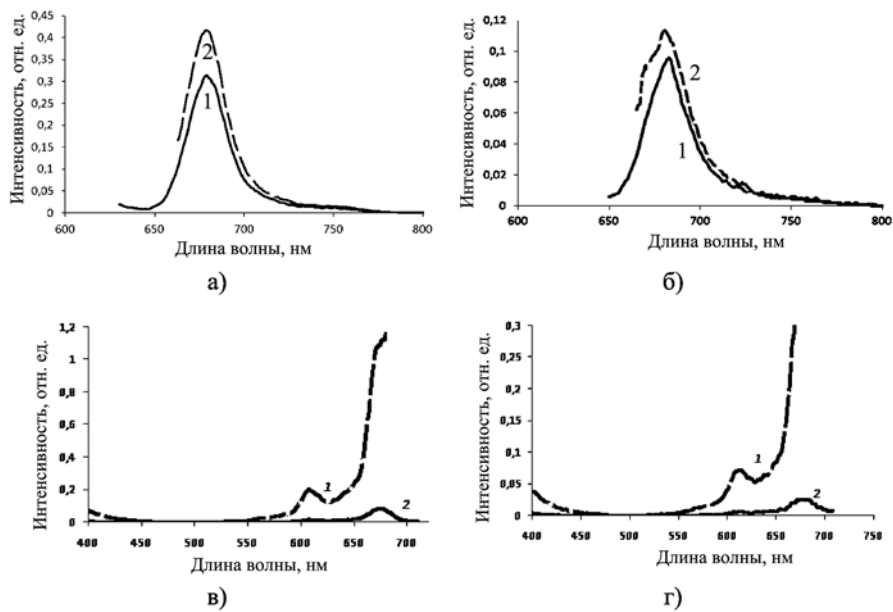


Рис. 2. Спектры флуоресценции (а, б) и возбуждения флуоресценции (в, г) дисперсий ОУНТ-К (а, в) и ОУНТ-К² (б, г) в ДМФА при возбуждении флуоресценции излучением с длиной волны 610 (1) и 650 нм (2) и спектры регистрации излучения флуоресценции на длинах волн 690 (1) и 740 нм (2)

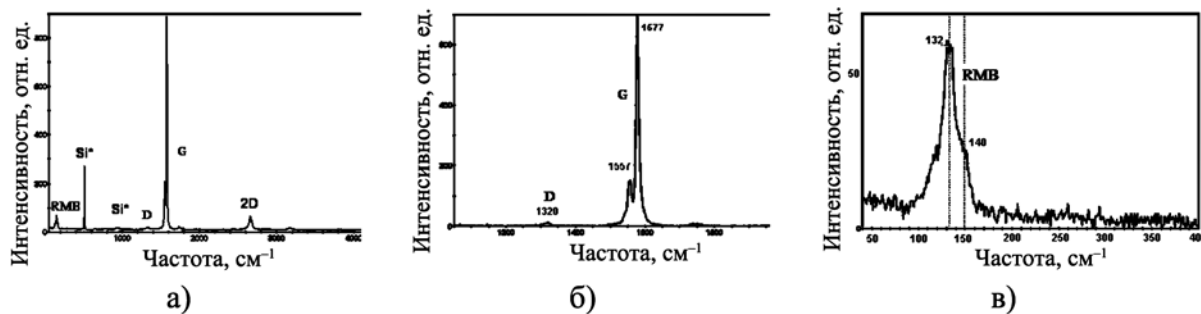


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок ОУНТ в диапазоне частот до 4500 cm^{-1} (а); в области G-пика (б) и RMB-пика (в)

чениями параметров С-С связей в многослойных структурах. Различие наблюдается в соотношении интенсивностей пиков, которые характеризуют число дефектов: образец МУНТ I, согласно данным СКР, обладает большим числом дефектов, чем образец МУНТ III. Тем не менее следует учитывать, что дефекты УНТ могли накапливаться в процессе ультразвуковой обработки.

Для проведения исследований спектроскопии КРС нанокompозитного материала на основе УНТ и ПММА были подобраны параметры лазерного излучения. Было выявлено, что при мощности 25 мВт не происходит заметных изменений в структуре материала. ПММА представляет собой сложную органику, обладающую множеством связей, а следовательно, и пиков. Основным пиком является пик CH_2 растягивающих колебаний на частоте 2948 см^{-1} . Все пики сохраняют свое положение и интенсивность независимо от концентрации нанотрубок. Более того, на их фоне сложно различить пики углеродных нанотрубок.

Для более детального изучения наличия нанотрубок в составе композита было проведено измерение единичного спектра в области G-пика для высоких концентраций нанотрубок в ПММА (рис. 4б). Отчетливо различим пик в области 1354 см^{-1} , который характерен для D-пика нанотрубок МУНТ III, ответственного за наличие дефектов. Более того, на всех спектрах нанокompозита отсутствует G-пик, соответствующий С-С колебаниям в нанотрубке. Таким образом, многослойные нанотрубки при любой концентрации неразличимы на фоне матрицы ПММА (рис. 5б, кривая 2).

Для композита, содержащего карбоксилированные ОСУНТ, отчетливо различим G-пик в области, характерной для С-С связи в гексагонах нанотрубок (рис. 4б, кривая 1). При этом отчетливо различимы G^+ -пик и G^- -пики. Таким образом, однослойные нанотрубки при любой концентрации хорошо различимы на фоне матрицы ПММА, что соответствует их высокому коэффициенту диспергирования по всему объему матрицы.

Тем не менее на спектрах КРС нанокompозита ПММА с ОСУНТ-СОСI обнаруживается новый пик в области 1648 см^{-1} , который ранее не наблюдался на КРС-спектрах ни ОСУНТ-СОСI, ни чистого ПММА. Природа этого пика требует дополнительного изучения.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), охватывающая длинноволновую область спектра, обычно применяется для установления строения молекул различных веществ. По положению и числу пиков в ИК-спектрах поглощения можно судить о природе вещества (качественный анализ), а по интенсивности полос поглощения – о количестве вещества (количественный анализ). Метод ИК-спектроскопии может быть также использован для определения размеров УНТ и для установления взаимодействия между нанотрубками и их окружением. В спектрах присутствуют три характерные полосы поглощения: $E_1 = 5630 \text{ см}^{-1}$, $E_2 = 9700 \text{ см}^{-1}$ и $E_3 = 13500 \text{ см}^{-1}$. Линии E_1 и E_2 связаны с 1-1 и 2-2 вертикальными переходами

между занятой валентной зоной и зоной проводимости нанотрубок. Появление третьей линии E_3 обусловлено низкоэнергетическим дипольно-разрешенным переходом. Эти переходы, в свою очередь, обусловлены сингулярностями Ван Хофа, т. е. особенностями плотности, электронных состояний вследствие одномерной структуры нанотрубок. Спектральное положение первого пика позволяет оценить средний диаметр нанотрубок $d = 2a\delta / E_1$, где a – расстояние между атомами углерода; δ – энергия связи ближайших углеродных атомов, причем a и d выражены в нанометрах, а δ – в электрон-вольтах. Согласно этому соотношению, $d \approx 1,06 \text{ нм}$ [6].

Спектральные свойства УНТ очень чувствительны к химическим связям атомов углерода, образующих нанотрубки. Например, образование химических связей водорода или органических молекул с УНТ приводит к исчезновению полосы поглощения E_1 . Слабое взаимодействие нанотрубок с окружением может быть определено и как результат сдвига полосы поглощения E_1 . В случае низкого содержания примесей линия E_1 является доминирующей в спектре поглощения нанотрубок. Поэтому данная линия является наиболее подходящей для анализа. Стоит отметить, что характерные для нанотрубок линии E_1 , E_2 и E_3 будут проявляться в спектрах поглощения только в том случае, если в исследуемых образцах не происходит агломерации нанотрубочного материала [7].

Для исследования композита, изготовленного лазерным методом на основе водно-альбуминовой дисперсии УНТ [8], использовался Фурье-спектрофотометр «FTIR Nicolet 6700». Измерения проводились в диапазоне $\omega = 500 \dots 8000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. В случае измерений в интервале $\omega = 500 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ образцы композитов при проведении измерения были закреплены в специальном держателе на воздухе или помещались между пластинами кремния, которые, в свою очередь, также закреплялись в держателе. Этот диапазон представляется информативным для материалов на основе УНТ.

Для измерений в спектральном диапазоне $\omega = 4000 \dots 8000 \text{ см}^{-1}$ образцы помещались между стеклянными пластинами, которые аналогичным образом крепились в держателе внутри прибора. Использование разных материалов (стекло и кремний) было обусловлено особенностями поведения этих веществ в рассматриваемом ИК-диапазоне. В области дальнего ИК ($\omega = 500 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$) использование стекла не представляется возможным из-за его сильного поглощения. В свою очередь, поглощение излучения кремнием начинается в районе $\omega = 8000 \text{ см}^{-1}$. Полученные данные для построения графиков обрабатывались с помощью программы OrijinPro.

На рис. 5а представлены ИК-спектры ($\omega = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$) образцов нанокompозитов, полученных лазерным методом из водно-альбуминовой дисперсии на основе ОСУНТ и МУНТ I [9]. На рис. 5б представлены диапазоны ИК-спектра образцов нанокompозитов, где проявляются наиболее характерные белковые колебания ($\omega = 1300 \dots 1800$ и $5300 \dots 5800 \text{ см}^{-1}$).

Данные по положению пиков на ИК-спектрах для двух образцов нанокompозитов приведены в табл. 1.

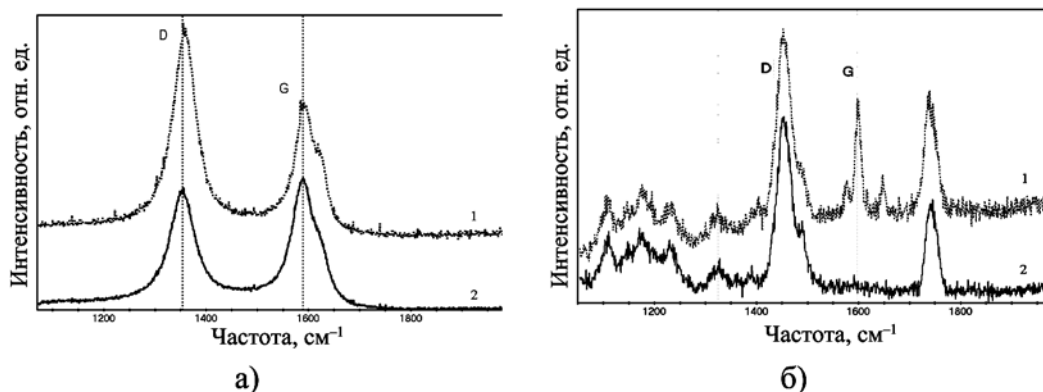


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния многослойных углеродных нанотрубок МУНТ I (1а) и МУНТ III (2а) и композитов на основе ПММА, содержащих нанотрубки ОСУНТ-СОСI (кривая 1б) и нанотрубки МУНТ III (кривая 2б), в области G-пика

Как следует из данных экспериментов, в области $\omega = 4000 \dots 8000 \text{ см}^{-1}$, в которой должны лежать колебания, характерные для УНТ, принципиальных различий между ИК-спектрами нанокомпозитов 1 и 2 не выявлено. В характерной области амидных колебаний наблюдается возникновение ряда невыраженных пиков низкой интенсивности, среди которых имеются как и характерные для белка полосы поглощения ($\omega = 1538$ и 1650 см^{-1}), так и целый набор других колебаний. Для образца нанокомпозита 2 с МУНТ-1 отсутствует полоса поглощения с $\omega = 601 \text{ см}^{-1}$ и наблюдается другая полоса с частотой 671 см^{-1} . Здесь интересно появление пика в области частот свыше 3500 см^{-1} . В обоих композиционных материалах имеют место одинаковые изменения состояния белка и углеродной компоненты, не зависящие от типа нанотрубок.

На полученных ИК-спектрах не выявлено полос, характерных для углеродных нанотрубок, однако зафиксированы изменения положения пиков, характерных для альбумина в данной спектральной области. На основании этого можно предположить, что нанотрубки находятся в изучаемых материалах в виде агломератов, поскольку проявление на ИК-спектрах характерных для них колебаний требует высокой степени их раздробленности. Характер ИК-спектров нанокомпозитов в диапазоне $\omega = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии взаимодействия между органической и углеродной компонентами исследуемых материалов. В спектре одного из образцов нанокомпозита 1 в области $\omega = 500 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$ имеют место сразу

несколько пиков, природа которых, возможно, связана с образованием в композитах нового углеродного материала.

Заключение

В процессе исследований оптических спектров поглощения дисперсий однослойных и многослойных углеродных нанотрубок наблюдался монотонный спад оптической плотности по мере роста длины волны. В спектрах однослойных нанотрубок наблюдались также слабо выраженные максимумы, характеризующие металлические и полупроводниковые свойства нанотрубок. Аналогичный характер имели ИК-спектры нанокомпозитов, полученных лазерным методом из водно-альбуминовой дисперсии на основе таких нанотрубок. В этих спектрах не было выявлено полос, характерных для нанотрубок, что объяснялось их нахождением в виде агломератов. Имело место взаимодействие между органической и неорганической компонентами исследуемых материалов. В ИК-спектрах присутствовали несколько пиков, появление которых может быть связано с образованием в композитах нового углеродного материала. Исследования спектров комбинационного рассеяния указывали на высокое совершенство кристаллической структуры однослойных нанотрубок и на большое число дефектов в многослойных нанотрубках.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.575.21.0044).

Таблица 1

Данные ИК-спектроскопии (положение пиков, см^{-1})

Образец 1	667	1454	1504	1538	1554	1681	4539	4863	5203	5418	5777
Образец 2	574	667	971	1538	1646	4358	4547	4859	5172	5430	5754

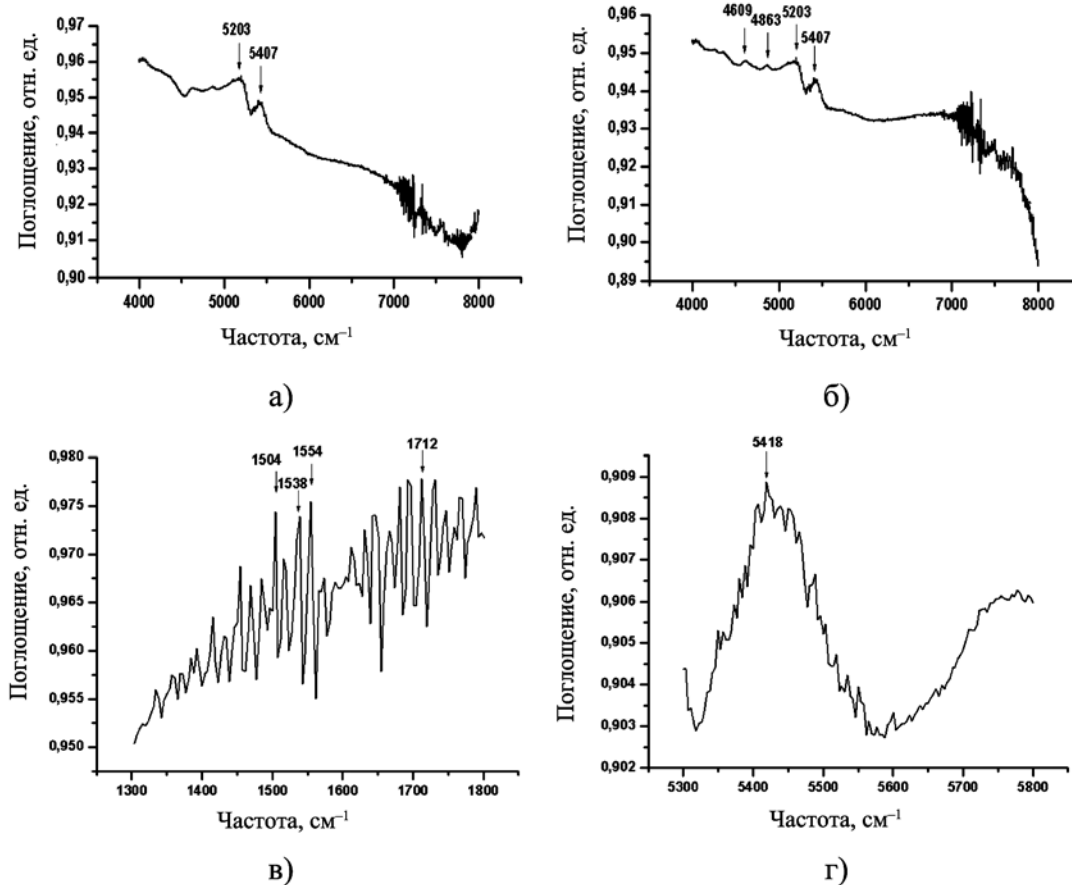


Рис. 5. Инфракрасные спектры образцов композитов, полученных лазерным методом на основе однослойных углеродных нанотрубок ОУНТ (5а) и многослойных углеродных нанотрубок МУНТ I (5б), в области частот $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ (а) и инфракрасные спектры образцов композитов, полученных лазерным методом на основе многослойных углеродных нанотрубок МУНТ I, в характерных областях частот $1300 \dots 1800$ (5в) и $5300 \dots 5800$ (2) см^{-1} (5г)

Список литературы:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. 416 с.
2. Зверева Г.И., Кислов М.Б., Давыдова Г.И., Крестинин А.В., Кнерельман Е.И. Характеризация продуктов на основе однослойных углеродных нанотрубок методом адсорбции азота // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11-12. С. 80-87.
3. Томшико М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томшико А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.Е. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 5. С. 39-43.
4. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Негров В.Л. и др. Промышленное производство углеродного наноструктурного материала «Таунит» // Наноиндустрия. 2007. № 2. С. 24-26.
5. Tolbin A. Yu., Khabashesku V.N., Tomilova L.G. Synthesis of phthalocyanine tert-butyl ligand conjugates with fluorinecontaining single-walled carbon nanotubes having mobile ether bonds // Mendeleev Communications. 2012. Vol. 22. № 2. PP. 59-61.
6. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 3-26.
7. Баженов А.В., Фурсова Т.Н., Колесников Н.Н. и др. Электронные и колебательные спектры геля из одностенных углеродных нанотрубок в ионной жидкости // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2008. Т. 2. № 1. С. 56-59.
8. Chernov A.I., Obraztsova E.D., Lobach A.S. Optical properties of polymer films with embedded single-wall carbon nanotubes // Physica status solidi (b). 2007. Vol. 244. № 11. PP. 4231-4235.
9. Герасименко А.Ю., Ичкитидзе Л.П., Подгаецкий В.М. и др. Лазерный метод создания биосовместимых наноматериалов с углеродными нанотрубками / Нанотехнологии в электронике. Вып. 2. / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2013. С. 407-448.

*Иван Иванович Бобринецкий,
д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник,
Александр Юрьевич Герасименко,
канд. физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник,
Виталий Маркович Подгаецкий,
д-р физ.-мат. наук, профессор, гл. научный сотрудник,
Михаил Сергеевич Савельев,
аспирант,
кафедра биомедицинских систем,
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, г. Зеленоград,
e-mail: podgaetsky@yandex.ru*

А.Ю. Герасименко, В.М. Подгаецкий, М.С. Савельев, С.А. Терещенко

Исследование нелинейных свойств углеродных наноматериалов при пороговом ограничении мощного лазерного излучения

Аннотация

Исследованы нелинейные оптические характеристики дисперсных сред (дисперсий) на основе углеродных нанотрубок (УНТ), а также растворы полиметинового красителя ПК-7098 и дицианометиленипиранинового красителя ДЦМ-627. Рассчитаны значения пороговой интенсивности для нелинейных процессов и нелинейный коэффициент поглощения. Во всех дисперсиях на основе УНТ обнаружен пороговый эффект, а в красителях пороговый эффект не обнаружен.

Введение

В последнее время растет интерес к решению задачи о защите глаз и электронных сенсоров от вредного действия мощного лазерного излучения (МЛИ) в промышленности и медицине. При этом требуются новые материалы, которые способны не только ограничивать МЛИ высокой интенсивности, делая его тем самым безопасным, но и максимально уменьшать физические размеры ограничителя МЛИ. Основными нелинейно-оптическими характеристиками ограничителя МЛИ обычно являются:

- линейное пропускание (пропускание при малой плотности мощности лазерного излучения);
- нелинейное пропускание (значительно сниженное пропускание при достаточно большой плотности мощности МЛИ).

Кроме того, исследовался порог ограничения – интенсивность, при которой начинают проявляться нелинейные эффекты, однако преимущественно на качественном уровне.

В настоящей статье внимание уделяется количественному определению порога ограничения. Одно из первых исследований в этом направлении представлено в работе [1], в которой в режиме одиночных и частотных (частота повторения 1...10 Гц) импульсов МЛИ исследовались дисперсные среды (дисперсии) с поглощающими микрочастицами из технического углерода. Такого рода исследования проводились с фуллеренами [2], наночастицами полупроводников и металлов [3], красителями [4], бинарными расслаивающимися растворами [5] и т. п. В последнее время достаточно большое внимание уделяется исследованию углеродных наноматериалов, из которых стоит отме-

тить нанотрубки [6]-[12], графены и различные гибридные материалы на их основе [13].

К настоящему моменту уже выявлены некоторые факторы, влияющие на порог ограничения. Например, в дисперсиях рассеивающие центры представляют собой пузырьки пара, образующиеся около микро- или наночастиц вследствие нагрева их излучением. Рост пузырьков зависит от размеров этих частиц, причем увеличение диаметра нанотрубок позволяет ускорить рост пузырьков и, следовательно, увеличить эффективное рассеяние света, а увеличение длины нанотрубок практически не оказывает влияния на процессы рассеяния [1], [11]. Увеличение концентрации данных частиц в дисперсии вызывает уменьшение порога ограничения, что может быть объяснено увеличением количества пузырьков в единице объема [4], [6]-[8].

Кроме того, на величину порога ограничения также оказывают влияние термодинамические свойства растворителя [2], [8], [10], [11], [13]. Можно выделить две характеристики термодинамических свойств растворителя, влияющие на порог ограничения:

- 1) чем выше поверхностное натяжение границы растворитель-пузырек пара, тем выше величина порога ограничения [3], [8], [11], [13];
- 2) чем ниже температура кипения растворителя, тем ниже величина порога ограничения [3], [8], [10], [13].

В рассматриваемой работе использована пороговая модель зависимости коэффициента поглощения от интенсивности излучения. На основе этой модели по экспериментальным данным Z-сканирования рассчитаны значения пороговой интен-