

УДК 538.975:537.6

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КАРБИНОФУЛЛЕРЕНОВЫХ СТРУКТУР

Н. Н. Мельник¹, Д. Ю. Коробов¹, О. С. Пляшечник¹, В. В. Савранский²

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы углеродные пленки, полученные на основе процесса спекания углеродных нанокластеров размером 1–3 нм. Из сравнения спектров КРС фуллерена, β -карбина, алмаза и полученных углеродных пленок сделано предположение, что структура пленок относится к “карбинофуллеренам”, существование которых было теоретически предсказано в работах [14 – 16].

Ключевые слова: карбинофуллерены, комбинационное рассеяние света, карбин, фуллерен.

Исследовались спектры КРС углеродных пленок, полученных на основе углеродных композиций [1, 2]. Данные композиции содержат законсервированные в жидкой среде (вода, растворы глицерина, эмульсии углеводородов) углеродные кластеры величиной ~ 1 –3 нм, в объеме которых находится ~ 30 –60 атомов углерода. Консервация и сохранение кластеров обеспечивается за счет образования в процессе синтеза на поверхности кластеров тонкого слоя жидкости (окристаллизованной воды, углеводородов или спиртов). При удалении консервирующей оболочки, при нагреве или испарении в вакууме, кластеры проявляют необычно высокую активность и начинают самопроизвольно спекаться до размеров 40–60 нм с образованием плотной углеродной структуры. Исходные углеродные композиции в виде суспензии или пасты черного цвета содержат в своем составе от 5 до 25% углерода. Они разбавляются водой, спиртом или маслом до нужной консистенции/вязкости и наносятся тонким (микронным) слоем на поверхность подложки. Затем образец помещается в печь с атмосферой аргона и водорода и нагревается до 600–700 °С в течение примерно одного часа, до тех пор пока пленка не спечется и станет совершенно прозрачной.

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

² ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

На рис. 1 приведен типичный спектр КРС получаемых пленок. Спектр КРС представляет широкую полосу, на которой присутствуют характерные три максимума ($\sim 1140 \text{ см}^{-1}$, $\sim 1345 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1470 \text{ см}^{-1}$).

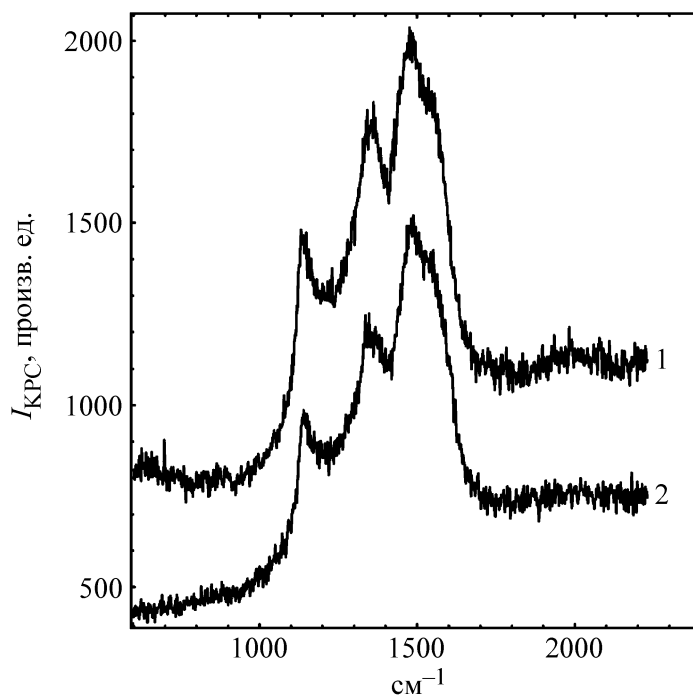
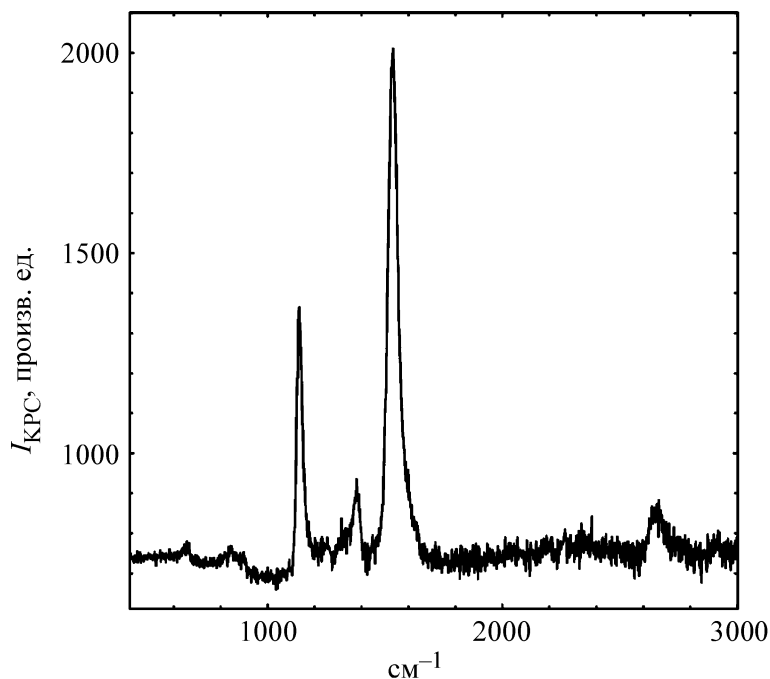


Рис. 1: Спектр КРС синтезированных пленок. 1 – $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ нм}$, 2 – $\lambda_{\text{exc}} = 488.0 \text{ нм}$.

Спектр КРС такой формы ранее наблюдался на нанокристаллических алмазных пленках, выращенных методом CVD [3–5]. Полосы $\sim 1145 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1470 \text{ см}^{-1}$ в этих работах приписывались нанокристаллическим алмазам размером 2–100 нм. Однако впоследствии Феррари и другие исследователи убедительно показали [6–8], что данные полосы не относятся к углеродным атомам с sp^3 связью. Было обнаружено, что они синхронно изменяют частотное положение и интенсивность при изменении частоты возбуждающего излучения и изменении температуры. Аналогичное поведение наблюдалось на близких по частоте полосах трансполиацетилена [6]. На основании этих данных авторами был сделан вывод, что эти полосы связаны с линейными углеродными цепочками.

Из известных форм углерода цепочечной структурой обладает форма карбина [9]. На рис. 2 приведен спектр β -карбина.

Впервые такой спектр КРС был получен на углеродной пленке, синтезированной дегидрофторированием ориентированной пленки поливинилиденфторида (PVDF) Ю. П. Кудрявцевым и др. [10]. Пленка была идентифицирована как β -карбин. Такой

Рис. 2: Спектр КРС β -карбина.

же спектр КРС получен в [11] для углеродной пленки, синтезированной дегидрогалогенированием хлорпарафина.

Проведем сравнение спектров КРС, полученных для β -карбина, фуллерена, алмаза и пленок, синтезированных описанным выше способом (рис. 3). В молекулярной спектроскопии существует понятие “характеристические колебания” [12]. Т.е., если в молекулярных соединениях существуют характерные, обособленные структуры (бензольные кольца, молекулярные цепочки, тетраэдры и т.п.), то в спектрах проявляются частоты, характерные для этих структур. Частоты их незначительно меняются в каком-то диапазоне, в зависимости от окружения. Наличие таких “характеристических колебаний” в спектре может указывать на наличие в соединении этих структур.

Сравнение спектров на рис. 3 и предположение о “молекулярной структуре” синтезированных пленок приводят к выводу, что в спектре КРС пленок можно выделить следующие частотные области “характеристических частот”:

- $\sim 1140 \text{ см}^{-1}$ – полоса, близкая к низкочастотной полосе β -карбина;
- $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ – полоса, близкая к линии алмаза и колебаниям деформированных sp^3 связей;
- $\sim 1480 \text{ см}^{-1}$ – широкая полоса, к которой близко находятся и линия фуллерена, и

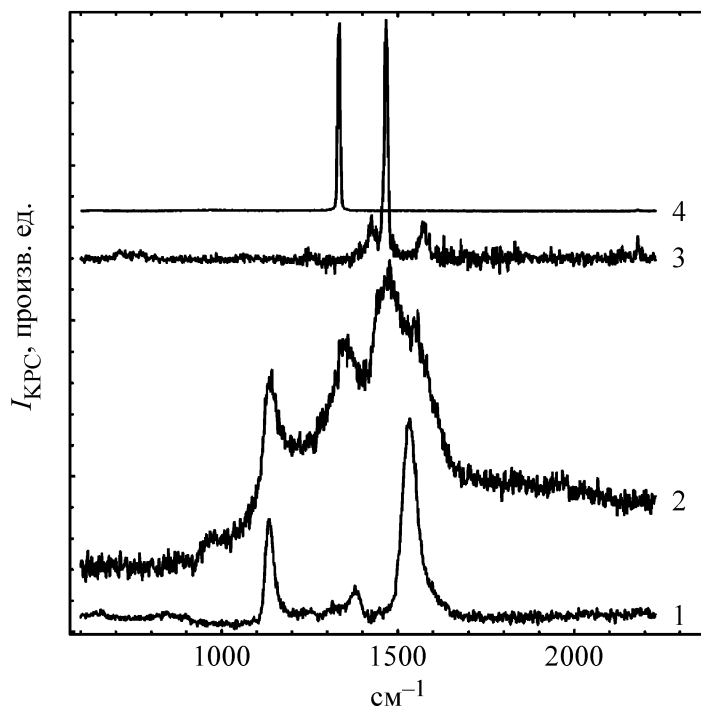


Рис. 3: Спектры КРС β -карбина (1), углеродной пленки, полученной на основе углеродных композиций (2), фуллерена (3), алмаза (4).

высокочастотная полоса β -карбина.

Поэтому, используя “молекулярный подход”, можно предположить, что синтезированные пленки могут иметь молекулярно-подобную углеродную структуру, в которой присутствуют фрагменты карбиноподобного цепочечного углерода, фуллерены с разупорядоченной структурой и напряженные sp^3 связи.

Существование различных структур, называемых “карбинофуллеренами”, рассматривалось теоретически. В работах [13, 14] рассчитаны квазилинейные углеродные молекулы, состоящие из фуллеренов и связывающих их линейных фрагментов карбинового типа, образующих “гантельную” структуру. В работе [15] смоделирована возможность существования карбинофуллереновых кластеров, состоящих из $sp + sp^2$ -, $sp + sp^3$ - и $sp + sp^2 + sp^3$ -углеродных атомов. В работе [16] рассчитывались различные изомеры фуллерена C_{46} с карбиновыми цепочками. Во всех этих работах, несмотря на различие подходов и методов вычислений, результаты указывают на то, что предполагаемые структуры довольно устойчивы и могут наблюдаться в эксперименте.

Таким образом, можно предположить, что в синтезированных пленках, возможно, происходит реализация структуры “карбинофуллеренов”. Присутствие в спектре КРС

пленок характеристических колебаний, относящихся к фуллерену и карбиновой цепочке, можно сделать вывод, что атомную структуру пленок более адекватно должны описывать модели, предложенные в работах [13, 14].

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Д. Ю. Коробов, Ю. А. Коробов, патент РФ № 2021851 (1992).
- [2] Д. Ю. Коробов, Ю. А. Коробов, патент РФ № 2049723 (1992).
- [3] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Shroder, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1783 (1988).
- [4] B. Marcus, L. F. Ayyette, M. Mermoux, et al., *J. Appl. Phys.* **76**, 3463 (1994).
- [5] L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko, et al., *Diamond and Related Materials* **6**, 159 (1997).
- [6] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **63**, 121405 (2001).
- [7] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, et al., *Diamond and Related Materials* **12**, 268 (2003).
- [8] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2477 (2004).
- [9] Ю. П. Кудрявцев, С. Е. Евсюков, М. В. Гусева и др., *Известия АН. Сер. Химическая* № 3, 450 (1993).
- [10] Ю. П. Кудрявцев, Н. А. Быстрова, *Известия Академии наук. Серия химическая* № 4, 589 (1998).
- [11] Franco Cataldo, *J.M.S.–PURE APPL. CHEM.*, **A37**(8), 881 (2000).
- [12] М. М. Сущинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов* (М., Наука, 1969), с. 220.
- [13] А. Р. Сабиров, И. В. Станкевич, Л. А. Чернозатонский, *Письма в ЖЭТФ* **79**(3), 153 (2004).
- [14] A. R. Sabirov, J. Bruening, L. A. Chernozatonskii, et al., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **14**, 489 (2006).
- [15] Е. А. Беленков, И. В. Шахова, *Физика твердого тела* **53** (11), 2265 (2011).
- [16] А. И. Подливаев, Л. А. Опенов, *Физика твердого тела* **54**(8), 1614 (2012).

Поступила в редакцию 31 мая 2013 г.