

04;07

## **Внутривибрационная лазерная спектроскопия для идентификации наносред**

© И.И. Бобринецкий, А.Н. Колеров, В.К. Неволин

Московский государственный институт электронной техники  
(Технический университет), Зеленоград  
E-mail: vkn@miee.ru;

*В окончательной редакции 13 апреля 2009 г.*

Изучались спектры поглощения и эмиссии гетерогенных плазмообразований, в которых осуществлялся термический синтез углеродных наноматериалов. Выявлена характерная связь между синтезом углеродных нанотрубок (УНТ) в плазме и спектром гигантского комбинационного рассеяния. Наблюдался режим работы установки в качестве микроскопа ближнего поля (режим TERS-микроскопии). Зондом, усиливающим интенсивность эмиссионного излучения комбинационного рассеяния, служила синтезируемая в плазме УНТ.

PACS: 78.67.Ch

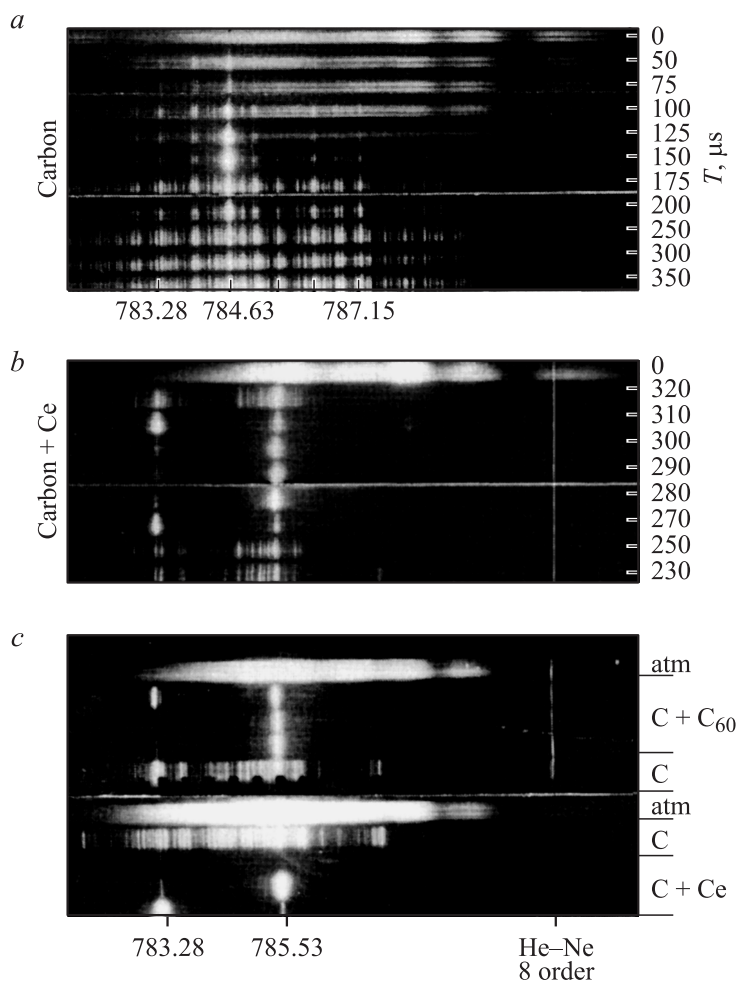
Основным способом получения фуллеренов и нанотрубок является их синтез в гетерогенной плазме сильноточного электрического разряда (электрическая дуга) или фотоэрозионном факеле потока лазерного излучения, взаимодействующего с углеродными мишенями. Получение конечной продукции в виде порошков фуллерена или углеродных нанотрубок (УНТ) можно осуществить по завершению процесса термического синтеза, химического разделения и других процедур. Этот процесс занимает промежуток времени, и качественно-количественный выход необходимого продукта заранее не прогнозируем, т. е. отсутствует надежный контроль стадий процесса приготовления наноматериалов. Поэтому разработка методов экспресс-тестирования синтезируемых наносред на наличие необходимых структур и поиск оптимальных условий синтеза наноматериалов следует отнести к актуальным задачам [1].

В настоящей работе были проведены исследования спектров эмиссии и поглощения лазерного фотоэрозионного факела и плазмы уг-

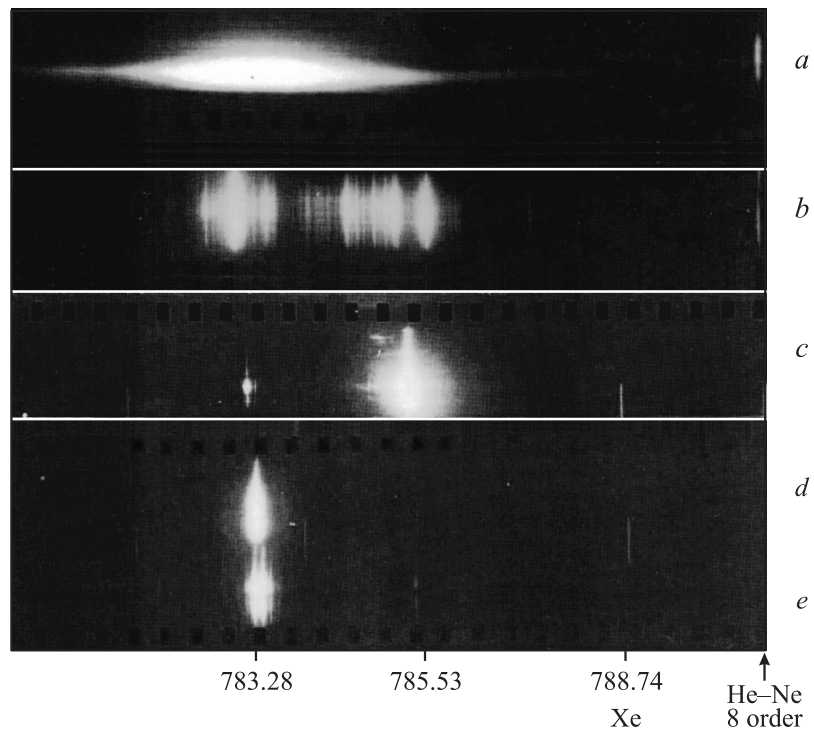
леродной дуги, служащих генераторами синтеза наноматериалов. Для этой цели использовался метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛ-спектроскопии), обладающей хорошим спектральным разрешением, быстродействием и высокой обнаружительной чувствительностью по спектральному коэффициенту поглощения. Во время проведения экспериментов было зарегистрировано возникновение эффекта „конденсации спектра“ (КС) излучения [2–5], выразившегося в аномально высоком спектральном усилении части излучения перестраиваемого лазера, являющегося основой ВРЛ-спектроанализатора. В ранних работах исследовались особенности этого явления без учета влияния комбинационного рассеяния. Особенно поразительными оказались результаты работ [2,5], в которых были проведены исследования спектров поглощения и эмиссии при внесении фуллерена  $C_{60}$  и УНТ в плазму угольной дуги. Были зарегистрированы идентичность и характер возникновения спектров эмиссии.

Известно [1,6], что наличие в плазме способствует возникновению эмиссионных спектров комбинационного рассеяния. Поэтому мы полагаем, что наблюдали возникновение спектров комбинационного рассеяния в реальном масштабе времени за счет присутствия УНТ, синтезируемых в плазмообразованиях. Для большей убедительности были проведены дополнительные эксперименты с изучением процесса синтеза УНТ в лазерном светозероном факеле, обеспечивающего выход до 90% одностенных нанотрубок [1]. Полученные данные сравнили со спектрами, полученными при горении электрической дуги с УНТ и с добавками в них порошков фуллеренов и УНТ, предоставленных Л.А. Чернозатонским. Полученные результаты приведены в [5] и на рис. 1, 2.

С помощью ВРЛ-спектроанализатора на основе лазерного кристалла ГСГГ:  $Cr^{+3}$  изучались спектры (абсорбционные и эмиссионные) ионизованных углеродных сред с различными химическими присадками. При этом были зарегистрированы аномально интенсивные спектральные эмиссионные участки. Мы связали это с образованием наносред в плазме, приводившим к возникновению эффекта гигантского комбинационного рассеяния, регистрируемого прямым фотографированием на выходе высокоразрешающего полихроматора. Такое проявление резонансного характера эмиссии комбинационного рассеяния обусловлено тем, что происходило совпадение энергии некой спектральной области



**Рис. 1.** Изменение спектров, регистрируемых ВРЛ-спектроанализатором: при облучении светом неодимового лазера углеродной мишени (*a*), углеродной мишени с добавками церия (*b*), а также факела дуги с различными присадками (*c*).  $T$  — временной сдвиг („временные срезы“), характеризующий процессы во время синтеза наносред в плазме относительно запуска неодимового лазера.



**Рис. 2.** Спектры, регистрируемые ВРЛ-спектроанализатором: *a* — излучения лазера ГСПГ:Cr<sup>3+</sup>, *b* — поглощения лазерного излучения факелом дуги, *c, d* — комбинационного рассеяния и *c, e* — изображение светящихся концов УНТ для режима TERS микроскопии.

фотонов лазерного излучения ГСПГ:Cr<sup>3+</sup> с энергией электронных переходов сильного оптического поглощения плазменной среды [1].

Это хорошо видно из рис. 2, *b, c*, где зона области поглощения плазмы совпадает с эмиссионной областью спектра гигантского комбинационного рассеяния. Сравнивая результаты этой работы с материалами и оптическими схемами, приведенными в работах [6–8], можно предположить, что наша установка работала как безапертурный микроскоп ближнего поля в режиме локального усиления интенсив-

ности комбинационного рассеяния, усиленного иглой (TIP Enhanced Raman Scattering — TERS) [6,7]. Роль иглы выполняла УНТ, синтезируемая в плазме и вызывающая гигантское усиление излучения лазера ГСГГ:Cr<sup>+3</sup> в области острия УНТ.

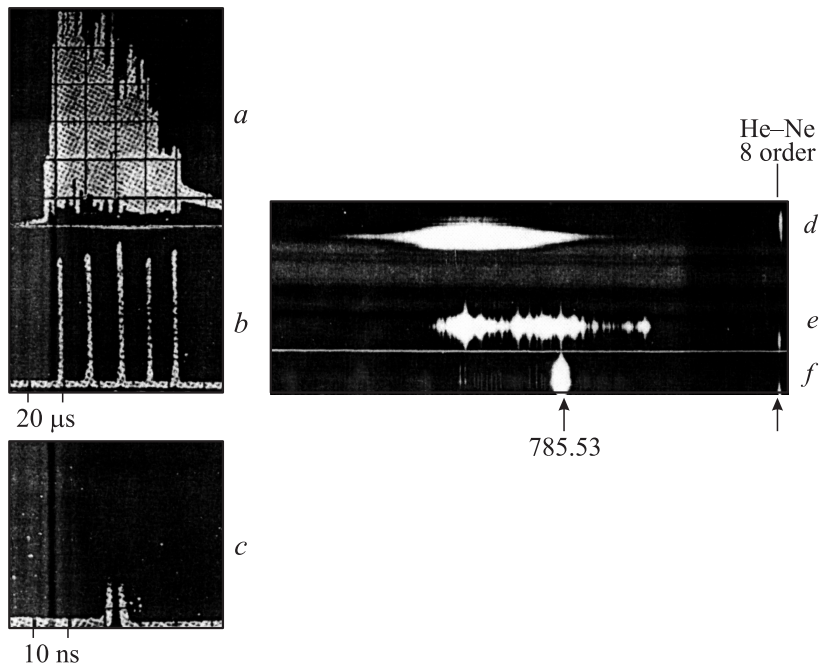
Измеренная [4] интенсивность сигнала лазера ГСГГ:Cr<sup>+3</sup> в ВРЛ-спектроанализаторе (работающего по вышеописанной схеме) при возникновении режима гигантского комбинационного рассеяния, в присутствии синтезированной в плазме УНТ (или семейства УНТ), область локализации эмиссионного спектра возрастала на три–шесть порядков.

Один из концов (свободный конец) УНТ задавал локальный размер (апертуру) светового поля. На конце УНТ диаметром  $\varnothing \sim 1.4 \text{ nm}$  [1] происходило гигантское усиление сигнала лазерного излучения и высокоразрешающий полихроматор позволял регистрировать освещенный конец УНТ прямым фотографированием ее изображения (рис. 2, *c, d, e*). Это обеспечивало возможность работы установки в режиме безапертурной микроскопии ближнего поля с хорошим разрешением. При этом оптическая часть ВРЛ-спектроанализатора обеспечивала регистрацию изображения освещенных концов УНТ (их можно фиксировать фотографированием) в зоне регистрации высокоразрешающего полихроматора (рис. 2, *c, e*).

Во всех экспериментах, связанных с изучением углеродной плазмы, наличие в ней наносред приводило к изменению динамики импульса излучения перестраиваемого лазерного излучения, работающего в свободном режиме (рис. 3, *a*), фиксировалась своеобразная регуляризация лазерных пиков генерации (рис. 3, *b, c*) вследствие возникновения фототропии на УНТ. Фотоприемник регистрировал при образовании углеродных наноматериалов в плазме характерную череду импульсов короткой длительности (менее  $1 \mu\text{s}$ ), разделенных между собой одинаковым временным интервалом, меняющимся в диапазоне  $\sim 5\text{--}20 \mu\text{s}$  для разных опытов. Мы предполагаем, что это происходило вследствие роста стенок многослойных нанотрубок во время их синтеза в гетерогенной плазме.

Таким образом, участие в эксперименте УНТ и ВРЛ-спектроанализатора позволило создать аппаратуру с новыми функциональными возможностями для нанометрового диапазона величин. Проведенные опыты и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Впервые удалось зарегистрировать эмиссионные спектры гигантского комбинационного рассеяния в гетерогенных углеродных плазмо-



**Рис. 3.** Изменение динамики импульса генерации лазера ГСГГ:Cr<sup>3+</sup> (*a, b, c*) и спектра комбинационного рассеяния (*d, e, f*) в результате взаимодействия его света с плазмой для режимов: свободной генерации (*a, d*), промежуточного состояния комбинационного рассеяния (*b, e*), полного резонансного гигантского комбинационного рассеяния (*c, f*).

образованиях с использованием ВРЛ-спектроанализатора и определить влияние химсостава на спектральное положение синтезируемого наноматериала.

2. Удалось достаточно простым способом построить схему безапертурного микроскопа ближнего поля, функционирующего в режиме TERS-микроскопии. Металлизированным зондом (иглой) служила синтезированная в гетерогенной плазме УНТ, на острие которой происходило усиление интенсивности перестраиваемого лазерного излучения на три–шесть порядков.

3. Удалось оценить пространственное разрешение области локализации изучаемого объекта, соизмеримого с размерами одностенной УНТ — 1.4 nm.

4. Сделано предположение об экспериментальной возможности регистрации процесса образования (процесс синтеза) многослойных УНТ. Это раскрывает новые возможности излучения динамики роста (разрушения) углеродных наноматериалов.

5. Проведены исследования спектров поглощения и эмиссии гетерогенных плазмообразований с наносредами и выявлены характерные особенности спектральных и динамических характеристик излучения, вызванных наноматериалами, позволяющих корректировать технологию их приготовления. Т.е. показаны возможность высокого пространственного разрешения и спектральная селективность химанализа образований за счет синтезирования в плазме наносред.

## Список литературы

- [1] Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы 21 века. Техносфера. М., 2003.
- [2] Колеров А.Н. // Квантовая электроника. 2000. Т. 30. № 3. С. 268.
- [3] Колеров А.Н. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 8. С. 1645.
- [4] Колеров А.Н. // Квантовая электроника. 1988. Т. 15. № 3. С. 512.
- [5] Колеров А.Н. // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 6. С. 528.
- [6] Образцова Е., Яминский И. // Наноиндустрия. 2008. № 1. С. 18.
- [7] Anderson N. et al. // Material Today. 2005. V. 8. P. 508.
- [8] Hamann H.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. N 4. P. 1953.