

18,12

Комбинационное рассеяние света и электронная микроскопия нанокompозитов со структурой металлическое ядро—углеродная оболочка

© Ю.С. Поносов, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, Н.Н. Щеголева, А.А. Мысик

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ponosov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2012 г.
В окончательной редакции 29 января 2013 г.)

Выполнены исследования структурного состояния углерода в нанокompозитах на основе металлов (Fe, Ni, Co и Ag), капсулированных в углерод, полученных методом газофазного синтеза, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Средний диаметр частиц исходных нанокompозитов после газофазного синтеза, включая углеродную оболочку, составляет величину менее 15 nm и может варьироваться как функция условий и режимов получения. Оболочка исходных нанокompозитов независимо от типа металлического ядра состоит из углеродных фрагментов в виде искривленных слоев с размерами менее 10 nm в латеральном направлении. В исходных нанокompозитах отсутствует периодичность упаковки углеродных слоев в радиальном и в латеральном направлении. Предположительно, структура покрытия подобна структуре стеклоглерода, для которого характерно искривление углеродных слоев в разных направлениях, что требует наличия внутри слоев наряду с обычными гексагональными ячейками пентагональных и гептагональных ячеек. Температурная обработка исходных нанокompозитов Fe@C и Ni@C в бутане (700°C, 60 min) существенно увеличивает толщину углеродного покрытия и повышает степень упорядоченности искривленных углеродных фрагментов как в латеральном, так и в радиальном направлении. В композитах с Fe, Ni и Co, наряду с данной формой углерода, образуются полупроводниковые нанотрубки диаметром 1.3–1.5 nm. В композитах с наночастицами серебра наблюдается эффект флуктуирующего во времени гигантского усиления интенсивности комбинационного рассеяния света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-02-00323а), Программы фундаментальных исследований Президиума УрО РАН (проект № 12-П-234-2003).

1. Введение

Нанокompозитные материалы привлекают все возрастающий интерес, так как с ними связывают разработку новых приборов и устройств, благодаря разнообразию различных свойств нанокompозитов, которыми можно управлять с помощью подбора морфологии, состава и дизайна исходных наноблоков. Наиболее привлекательными и вместе с тем мало изученными объектами являются нанокompозиты на основе структуры „ядро—оболочка (core/shell)“, такие как магнитный металл (Fe, Co, Ni), покрытый углеродом. Структура и свойства таких материалов интенсивно изучаются в связи с многообещающим потенциальным использованием. Углеродное покрытие способно обеспечить биосовместимость и предотвратить деградацию и окисление металлических наночастиц во время их хранения или практического использования. Магнитные металл-углеродные нанокompозиты могут быть использованы в различных областях, например, в качестве усилителей контраста при исследовании методами магнитной томографии биологических объектов; в качестве магнитных средств доставки лекарственных препаратов; как поглощающие световую или электромагнитную энергию потенцирующие объекты при лазерной и магнитной

абляции новообразований [1,2]; как высокоэффективные катализаторы гидрирования, например, в реакции гидродехлорирования [3,4]. Высокую каталитическую активность и селективность в указанной реакции авторы статьи [3] связывают со структурными особенностями углеродного покрытия.

Являясь эффективным методом исследования структуры и фононного спектра углеродосодержащих материалов, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) широко используется для аттестации различных их форм — от графена до алмазоподобных пленок. В связи с этим исследование структуры углеродного слоя на металлических наночастицах, синтезированных газофазным методом, с помощью КРС и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) является весьма продуктивным, так как может дать дополнительную информацию о структурном и дефектном состоянии углерода на металлическом ядре, способствующей более глубокому пониманию свойств углеродного покрытия.

2. Образцы и методика эксперимента

В последнее время интенсивно развиваются различные технологии приготовления нанокompозитов, состо-

ящих из металлического ядра и углеродной оболочки. Начиная с 90-х годов для синтеза фуллеренов, нанотрубок и капсулированных в углерод металлов широко используются самые разнообразные методы, среди них наиболее распространенным способом является дуговой способ [5,6] и лазерная абляция [7]. В паровую фазу углерода, сформированную любым из названных методов, вводятся металлические наночастицы или кластеры на основе переходных металлов (Ni, Fe, Co и др.), которые могут выступать в качестве центров зарождения углеродной фазы, в том числе углеродных одностенных нанотрубок, внутри которых содержатся 3d-металлы.

В настоящей работе для получения нанокompозитов на основе металлов, капсулированных в углерод был использован оригинальный газофазный метод. Отличие процесса, который реализован нами, состоит в следующем. Металлические образцы-затравки разогревались с помощью индукционной левитационной плавки до жидкого состояния [4]. Капля жидкого металла, постоянно подпитываемая проволокой того же материала, разогревалась и удерживалась в подвешенном состоянии внутри специально сконструированных витков индукционной катушки, подключенных навстречу друг другу так, чтобы обеспечивать плавку металла во взвешенном состоянии. Сильно перегретая (около 2000°C) и испаряющаяся капля жидкого металла обдувается потоком инертного газа (Ar), содержащего углеводород. Давление в системе составляет 70–150 Torr. Пары металла уносятся потоком аргона в более холодную часть реактора, в которой происходит конденсация и образование наночастиц. Зарождение и формирование частиц одновременно сопровождается разложением углеводорода на их поверхности, что приводит в результате к образованию углеродного покрытия на поверхности наночастиц. Толщина покрытия составляет несколько слоев углерода и варьируется в зависимости от концентрации углеводорода в аргоне. Частицы порошка в дальнейшем собираются на специальном фильтре. Средний размер наночастиц, включая покрытие, контролируется температурой капли, давлением аргона в системе и скоростью его протекания вблизи расплавленной капли и варьируется в пределах от нескольких нанометров до 15–20 nm в зависимости от указанных параметров и типа металла. Основными достоинствами этого способа являются возможность получения структурно-устойчивых и стабильных, в том числе к окислению, наночастиц металлов требуемого размера.

Хотя есть указания на то, углерод на частицах металлов присутствует в основном в виде оболочечных структур [8], детальные сведения об углеродных структурах, имеющихся в полученных композитах и их размерах, отсутствуют. Исходные порошки на основе Fe@C и Ni@C в некоторых случаях дополнительно подвергались обработке в среде бутана с целью обеспечения более совершенного углеродного покрытия. Нагрев проводился при температуре 700°C с выдержкой до 60 min. В настоящей работе для исследования структурных

форм углерода в композитах с наночастицами Ni, Co, Fe и других металлов был использован метод спектроскопии КРС. Спектры комбинационного рассеяния нанокompозитов металл–углерод возбуждались на энергиях 2.41 eV (514 nm) аргонового ионного и 1.96 eV (633 nm) гелий-неонового лазеров с мощностью до 3 mW; излучение фокусировалось в пятно на образце диаметром ~ 1–3 μm. Рассеянный свет регистрировался спектрометром RM 1000 фирмы Renishaw, снабженным notch-фильтрами и термоэлектрически охлаждаемой системой регистрации на основе ПЗС. Спектральное разрешение составляло ~ 3 cm⁻¹. Измерения выполнялись как на спрессованных из полученных порошков таблетках, так и на исходных порошках. Иногда использование максимальной мощности приводило к сильному локальному нагреву и трансформации спектров (например, в случае системы Co–C), вследствие этого образовывались оксидные соединения. В таких случаях использовались уменьшенные мощности, не приводящие к изменению спектра.

Полученные системы также были охарактеризованы с использованием методов рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, электронный микроскоп Philips CM-30).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Электронно-микроскопические исследования нанокompозитов. Наиболее подробно были исследованы нанокompозиты Fe@C и Ni@C. Было установлено, что качество и полнота углеродного покрытия зависят от режимов синтеза (концентрации углеводорода, скорости его протекания, температуры капли взвешенного металла и т.п.). В данной работе в основном использовались режимы синтеза, обеспечивающие достаточную устойчивость порошков по отношению к кислороду (образцы могли храниться на воздухе в течение 2 лет без следов окисления).

В состоянии после синтеза, как правило, на электронограммах нанокompозита Ni@C (рис. 1) наблюдались только линии, соответствующие никелевому ядру композитов с ГЦК-решеткой ((111), (200), (220), (113)). Рентгеновская дифракция также не давала линий, отличных от линий металлического ядра. Линий, характерных для графита, на исходных нанокompозитах не наблюдалось. Иногда на некоторых участках исходных образцов Ni@C сразу после синтеза на электронограммах формировалось очень слабое гало в положении, соответствующем межплоскостному расстоянию (002) графита (0.34 nm). Вероятно, на этих участках сформировались пачки углеродных листов с вариацией межплоскостного расстояния вблизи 0.34 nm [9]. В большинстве других участков в структуре углеродных оболочек частиц можно наблюдать неупорядоченные отдельные изогнутые углеродные

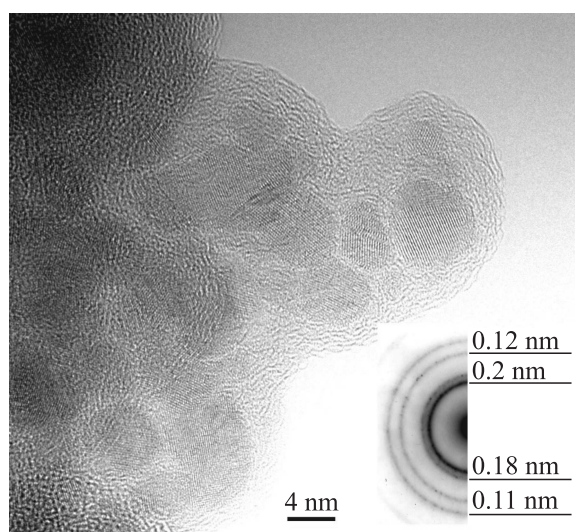


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок и электронограмма исходного нанокompозита Ni@C сразу после газофазного синтеза.

листы с размерами менее 10 nm в латеральном направлении (рис. 1).

Для нанокompозитов на основе Fe@C в исходном состоянии видны только рефлексы, соответствующие ОЦК-решетке железа. Однако нельзя полностью исключать формирование в нанокompозитах Fe@C небольшого количества частиц карбида железа и областей Fe—C промежуточного состава, которые могут не давать заметных рефлексов из-за малого размера и относительно небольшого количества. Размер частиц никеля и железа в исходных нанокompозитах после синтеза, оцененный на основании данных ПЭМВР, составляет от 3 до 8 nm, что совпадает с размерами, оцененными из рентгеноструктурных данных. Из этого сопоставления можно заключить, что каждая частица Ni или Fe является монокристаллической.

В работе [10] на основе электронно-микроскопических данных для стеклоуглерода, состоящего из сильно искривленных листов углерода и образующих замкнутые поры диаметром 5–15 nm, был сделан вывод о присутствии пентагональных структур и других не шестичленных колец, кроме гексагональных. Изгиб углеродных плоскостей на малом радиусе должен сопровождаться формированием геометрически необходимых топологических дефектов типа Stone—Wales (образование пяти- и семичленных колец), обеспечивающих замкнутую криволинейную поверхность с минимальным энергетическим проигрышем. Так как это термодинамически выгодные дефекты, то для них может наблюдаться очень высокая стабильность и устойчивость к внешним воздействиям (отжиг при высокой температуре, травление и т.п.). Стеклоуглерод с такими дефектами и фуллереноподобными элементами обладает высокой термостабильностью и не графитизируется да-

же при температурах выше 2000°C [11]. Возможность существования дефектов типа Stone-Wales в исследуемых исходных нанокompозитах нами обнаруживалась спектроскопическими методами [12,13]. Однако следует подчеркнуть, что до сих пор отсутствуют прямые доказательства существования такого рода дефектов в углеродных модификациях, например в стеклоуглероде или в исследуемых нами нанокompозитах с углеродным покрытием. Природа структурного и дефектного состояния стеклоуглерода все еще остается предметом дискуссий. Вместе с тем гипотеза о существовании этих дефектов позволяет удовлетворительно объяснить многие необычные физико-химические свойства этих объектов (высокую термостабильность и устойчивость к кислотной обработке, каталитические свойства и т.п.).

Исходные образцы на основе Fe@C и Ni@C после синтеза подвергались температурной обработке в углеводороде (бутане) с целью повысить совершенство покрытия. Аналогичную обработку в среде углеводорода иногда используют для повышения качества графена, содержащего углеродные вакансии [14]. Обработка нанокompозитов в среде бутана при температуре 700° в течение 60 min радикально поменяла структуру покрытия как в Fe@C (рис. 2, a), так и в Ni@C (рис. 2, b). В результате обработки вырос средний размер металлического ядра. В нанокompозитах на основе Fe@C и Ni@C после термообработки в бутане наблюдаются общие закономерности в изменении структурного состояния углеродного покрытия.

Толщина углеродного покрытия увеличилась от 2–3 до 10 nm и более (рис. 2, a, b). Размер областей, в которых наблюдается регулярное расположение углеродных слоев в тангенциальном направлении (вдоль оси *c*) составляет 2–3 nm. Несколько выросла и протяженность изогнутых углеродных фрагментов в латеральном направлении до 10 nm и более в некоторых участках. Принципиальное отличие структурного состояния углеродного покрытия после термообработки в бутане от покрытия, полученного непосредственно после газофазного синтеза, заключается в том, что теперь на электронограммах формируется отчетливая линия, соответствующая межплоскостному расстоянию 0.34 nm, характерному для графита (вставка на рис. 2, a). Линия 0.2 nm на электронограмме частично обусловлена отражением типа (100) от этих же графитоподобных фрагментов. Кроме того, на этой же линии 0.2 nm заметны также отражения типа (110) от металлического ядра (Fe) в виде отдельных точек. Углеродные слои в одной стопке не сочленяются с листами в соседних стопках (см. вставку на рис. 2, b, стопки слоев 1 и 2), формируя дефекты плохого сопряжения. Предположительно, такие дефекты могут содержать области с sp^3 связями.

3.2. Исследования спектров КРС нанокompозитов. Спектры КРС различных углеродных материалов достаточно хорошо исследованы в литературных источниках [15,16]. В случае совершенных форм графита спектр первого порядка определяется sp^2 углеродными

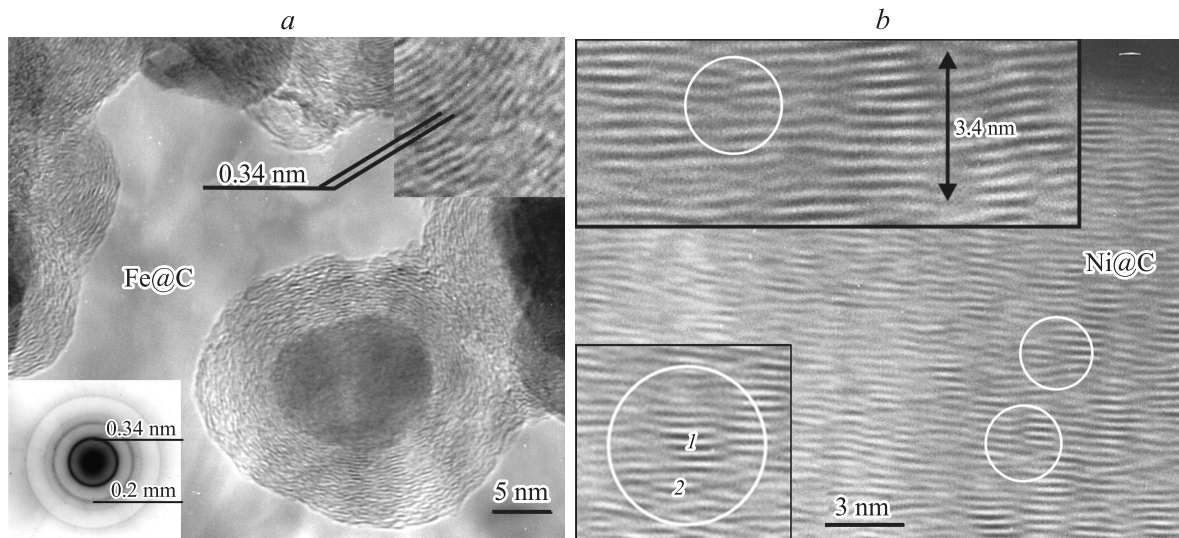


Рис. 2. Высокорастворяющая просвечивающая микроскопия нанокompозита Fe@C (a) и нанокompозита Ni@C (b) после обработки в бутане при 700°C в течение 60 min. На рис. (b) в областях, выделенных окружностями, показаны оборванные фрагменты углеродных плоскостей. Углеродные слои в соседних пачках плохо сопрягаются друг с другом по краям (см. пачки слоев 1 и 2 на вставке рис. b).

связями и содержит две моды. Одна из них происходит из антифазных колебаний атомов углерода в слоях и имеет высокую частоту $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ (G мода или E_{2g} мода), вторая низкочастотная E_{2g} мода ($\sim 42 \text{ cm}^{-1}$), определяется колебаниями слоев в противофазе. Особенности на других частотах появляются в спектре для таких структурных модификаций как фуллерены или нанотрубки, а также при введении беспорядка в случае графита и графена (легирование, облучение, уменьшение размеров кристаллитов). В большинстве случаев в спектрах появляется особенность вблизи 1350 cm^{-1} (D мода). Недавно было показано [17–19], что она обусловлена дефектно наведенным рассеянием от фоновых ветвей на направлениях $ГК$, $ГМ$ и $КМ$ зоны Бриллюэна в условиях двойного резонанса. Кроме рассеяния первого порядка, в спектрах наблюдается интенсивное рассеяние второго порядка (G^* мода вблизи удвоенной частоты D линии $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), обусловленное возбуждением двух коротковолновых фононов с противоположными волновыми векторами и суммарным волновым вектором $q \sim 0$. Это разрешенное правилами отбора оберточное рассеяние наблюдается даже при отсутствии D линии в спектрах, а его большая интенсивность также обусловлена двойным резонансом [16,17,19]. В ряде случаев анализ соотношения интенсивностей мод I_D/I_G , I_G/I_{G^*} , а также поведения их частот и ширины позволяет получать информацию о совершенстве графеновых структурных элементов, а также электронном и фононном спектрах исследуемых углеродных материалов [15–19].

Спектры КРС изученных нанокompозитов представлены на рис. 3, 4. В случае металлических элементов Ag, Fe и Ni изменения спектров в зависимости от локального участка измерения были небольшими, при

этом во всех точках наблюдалась двухпиковая структура с особенностями D и G вблизи 1340 и 1590 cm^{-1} (см. рис. 3). Во всех образцах также наблюдались спектры КРС второго порядка с особенностями вблизи 2620 (G^* или оберточн D линии) и 2900 cm^{-1} (комбинационный тон на частоте $D + G$). При уменьшении энергии

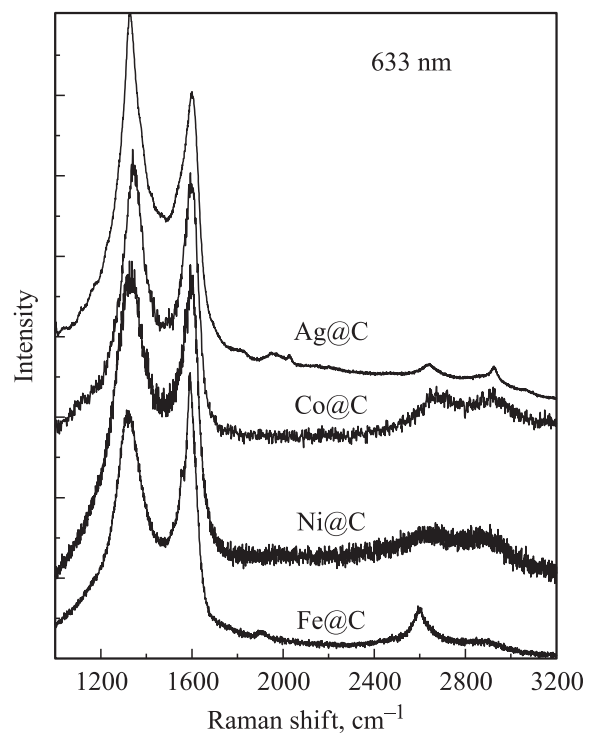


Рис. 3. Спектры КРС нанокompозитов на основе Ag@C, Fe@C, Co@C и Ni@C.

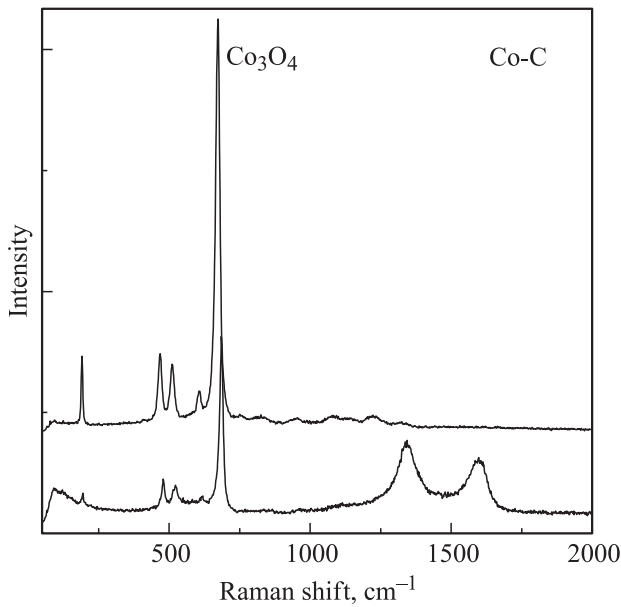


Рис. 4. Спектры КРС нанокompозитов Co@C, измеренные в одной точке образца с возбуждением на длине волны 514 nm и мощностями 3 и 0.3 mW для верхнего и нижнего спектров соответственно.

возбуждения с 2.41 до 1.96 eV все линии, кроме *G* моды смягчались. Для однофононного рассеяния дисперсия такого сдвига составляла $\sim 45 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, что близко к ее значению для графита. Спектры образцов с Co, измеренные в различных точках образца, обнаруживают существенно большие изменения, причем углеродный спектр наблюдается не всегда, что является указанием на неоднородность. Наряду с углеродным спектром в некоторых точках образца наблюдается спектр Co_3O_4 , интенсивность которого значительно возрастает при нагреве образца лазерным излучением, в то время как углеродный спектр исчезает (рис. 4). В композитах с железом использование большой мощности лазера также приводило к существенному нагреву и образованию оксидов железа. Кроме этих двух особенностей в спектрах некоторых образцов наблюдаются достаточно интенсивные широкие полосы в области $500\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$, возможно, связанные с наличием карбидов (для Fe@C был идентифицирован карбид Fe_3C).

Для оценки параметров углеродной оболочки вокруг металла были измерены спектры КРС нанокompозита Fe@C и спектры различных углеродных материалов — от малодефектного графита до алмазоподобных углеродных пленок с высоким содержанием тетраэдрических связей с использованием двух возбуждающих энергий — 514 nm (2.41 eV) и 633 nm (1.96 eV). Как можно видеть на рис. 5 и 6, спектр Fe@C занимает промежуточное место между спектрами стеклогуглерода и аморфного углерода, полученного лазерным испарением. Спектры первого и второго порядков Fe@C несколько шире спектров стеклогуглерода и в то же время уже, чем

спектры аморфного углерода. Энергия высокочастотного пика *G* в большинстве образцов варьируется от 1590 до 1600 cm^{-1} , в нанокompозитах с кобальтом этот пик наблюдался на 1588 cm^{-1} [20], в то время как в спектрах КРС онионов его частота смещалась в область 1570 cm^{-1} [21].

Спектры второго порядка имеют выраженную структуру с особенностями при ~ 2600 и 2900 cm^{-1} , подобно аналогичному спектру стеклогуглерода. Отмеченное подобие является указанием на схожее совершенство графеновых плоскостей и позволяет оценить размеры их фрагментов, формирующих оболочки вокруг металлов. С другой стороны, есть и отличия — *D* и *G** линии в КРС спектрах металлокомпозитов для обеих возбуждающих энергий сдвинуты в область низких частот примерно на 15 и 40 cm^{-1} по сравнению со стеклогуглеродом и графитом, хотя и обладают одинаковой дисперсией фонных частот. По-видимому, это указывает на увеличение электронной дисперсии зон в графеновых фрагментах нанокompозитов, приводящее к сдвигу резонансных фонных частот.

Линии *D* и *G* в спектрах не удается хорошо аппроксимировать двумя гауссианами, лучшее согласие с экспериментом получается при использовании двух пар кривых (рис. 5 — разложение для Fe@C), существенно различающихся по ширине. Особенность вблизи 1170 cm^{-1} наблюдается во многих неупорядоченных углеродных формах и, по-видимому, обусловлена эффектами резонансного рассеяния на акустических фонах вблизи точки *M* зоны Бриллюэна. Используя известную формулу для соотношения интенсивностей *D* и *G* линий [15], можно предположить, что пара узких линий ($\sim 60 \text{ cm}^{-1}$) на 1340 и 1600 cm^{-1} описывает графеновые фрагменты с размерами $\sim 10 \text{ nm}$, в то время как пара широких линий происходит из более дефектных областей с меньшими размерами, возникающих при изгибе графеновых листов, необходимом при образовании оболочки вокруг металлических частиц. Подобие спектров КРС нанокompозитов со спектрами стеклогуглерода, способных содержать пентагональные и семичленные кольца и „фуллереноподобные“ структуры [10,11] позволяет предположить существование дефектов типа Stone–Wales и в структуре исследованных нанокompозитов.

Мода *G** в Fe@C не демонстрирует расщепления, которое должно иметь место в случае графита (см. рис. 5, *b*, графит 400 \AA). Следует отметить, что однопиковый характер *G** полосы вместе с ее сдвигом в область низких частот наблюдается для однослойного графена [16], а также для стеклогуглерода, описанного в работе [22]. Вероятно, сильная азимутальная разориентация соседних углеродных слоев, подобная той, что имеет место в турбостратных структурах, обуславливает ослабление взаимодействия между ними, делая каждый слой в какой-то степени подобным изолированной графеновой плоскости.

Измерения, выполненные в различных точках образцов, показали, что нанокompозиты Ni@C, Co@C, Fe@C

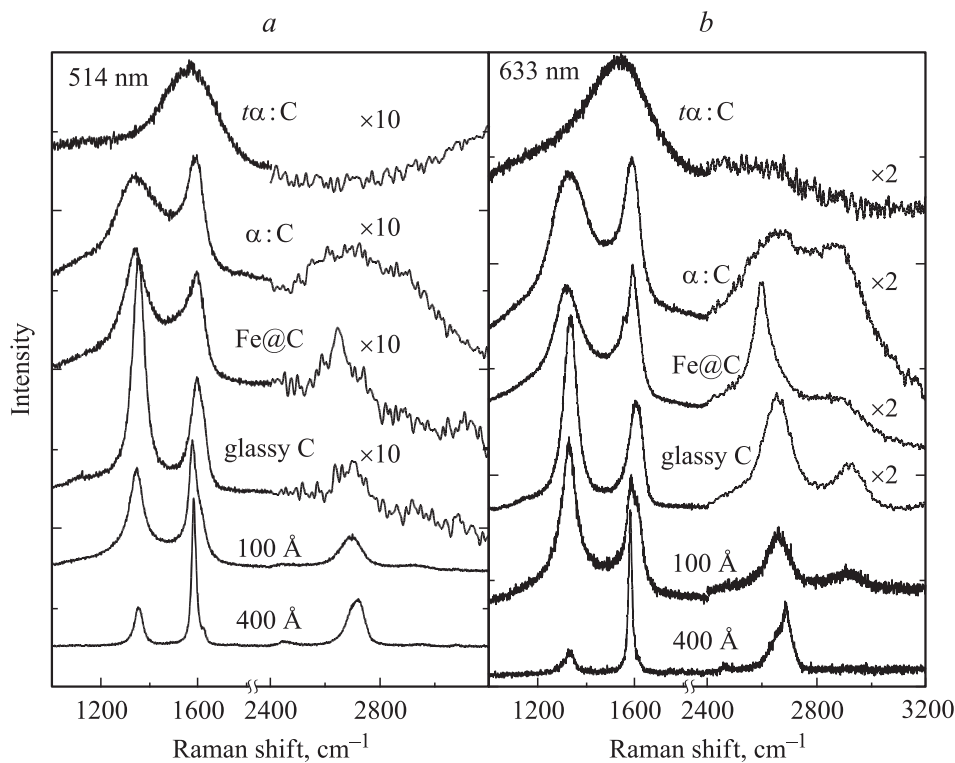


Рис. 5. Сравнительные спектры нанокompозита Fe@C и различных углеродных модификаций (графит с размерами плоских фрагментов 100 и 400 Å, стеклоглерод (glassy), аморфный углерод (α -C) и алмазоподобная пленка с высоким содержанием sp^3 связей (тетраэдрический углерод — $t\alpha$ -C)), измеренные с возбуждением на длине волны 514 (a) и 633 nm (b).

содержат и другую углеродную фазу — углеродные нанотрубки (УНТ). На рис. 7, в качестве примера, представлены спектры образца Fe@C, где в спектрах некоторых областей нанокompозита (нижняя кривая) доминируют узкие линии вблизи 1560 и 1590 cm^{-1} (тангенциальные G^- и G^+ моды нанотрубок), которые наложены на спектр, характерный для вышеупомянутого

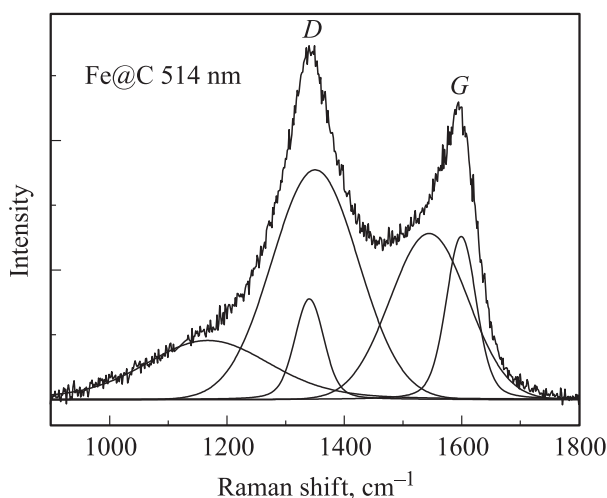


Рис. 6. Спектры КРС Fe@C, полученные при возбуждении на 514 nm. Здесь же представлено разложение измеренного спектра на составляющие подспектры.

разупорядоченного углерода. Достаточно узкие линии видны и в спектрах второго порядка этой фазы в области $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$. Неопровержимым свидетельством наличия в исследованных образцах нанотрубок является наблюдение низкочастотных радиальных дышащих мод (RBM) в области $170\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ (спектр на вставке рис. 7). В разных точках образцов найдено от 1 до 3–4 линий. Это указывает на то, что трубки содержат небольшое количество стенок, либо их жгуты состоят из нескольких трубок. Частоты этих линий позволяет оценить диаметр нанотрубок, который находится в узком диапазоне $\sim 1.3\text{--}1.5\text{ nm}$. Известная зависимость частот радиальных мод от диаметра, а также тот факт, что наблюдаемые спектры КРС имеют резонанс при возбуждении на 633 nm [23], позволяют сделать вывод об их полупроводниковом характере.

При электронно-микроскопических исследованиях исходных порошков углеродные нанотрубки не наблюдались, возможно, из-за их относительно невысокой концентрации и локальности метода. После дополнительной термообработки композитов в углеводороде такие изображения были получены. На рис. 8, a представлены электронно-микроскопические изображения нанотрубок и наночастиц с углеродным покрытием. На рис. 8, b приведены электронно-микроскопические снимки структур, на которых отчетливо демонстрируются пачки нанотрубок с диаметром $1.3\text{--}1.5\text{ nm}$, соответствующей примерно величине, оцененной из спектров КРС.

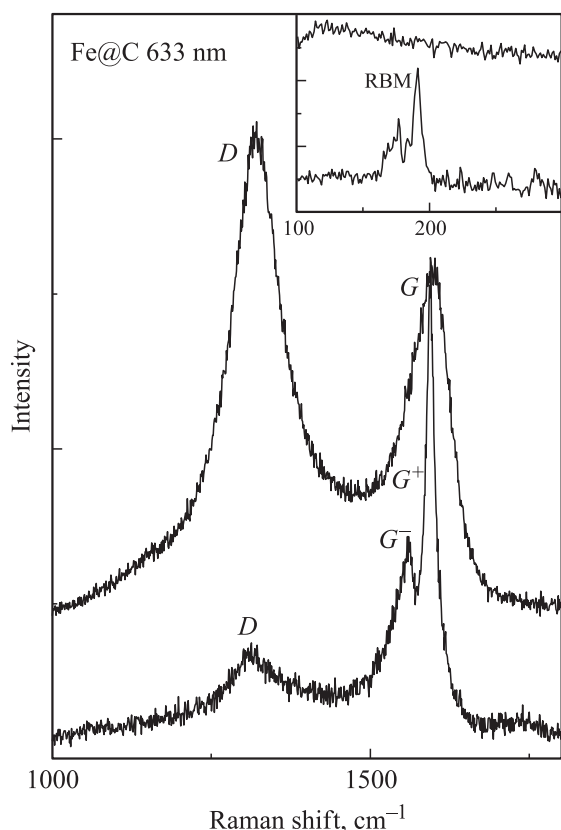


Рис. 7. Спектры КРС композита Fe@C, измеренные в различных точках образца. Низкочастотные радиально-дышащие моды (RBM) в области $170\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ приведены на вставке сверху.

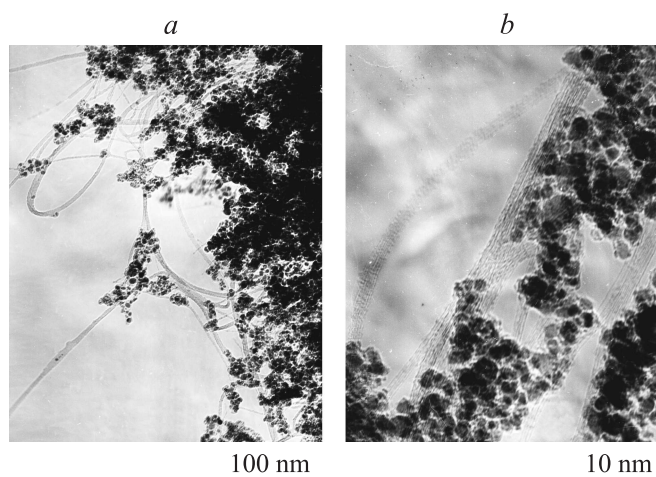


Рис. 8. Изображения нанотрубок и наночастиц никеля, капсулированных в углерод (a) и пачек связанных УНТ со средним диаметром $1.3\text{--}1.5\text{ nm}$ (b).

Любопытный результат был получен при измерениях на образцах Ag@C. При последовательной съемке с экспозицией 1 s наблюдались значительные флуктуации интенсивности с появлением узких линий в области двухпиковой углеродной полосы $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Кро-

ме того, интенсивность этих особенностей была на несколько порядков выше, чем для других композитов. Это указывает на присутствие эффекта гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) [24], наблюдающегося обычно на шероховатых подложках из серебра и связанного с большими локальными полями, возникающими вследствие наличия поверхностных плазмонных резонансов. Поскольку углеродные полосы происходят из графеновых элементов различной конфигурации (размер, координация, длины связей), возможно, что во флуктуациях ГКРС удастся наблюдать спектральные особенности различных графеновых элементов вследствие временных флуктуаций локальных полей в этих элементах.

4. Заключение

Проведенные исследования металл-углеродных нанокompозитов (Fe@C, Ni@C, Co@C и Ag@C) со структурой „ядро-углеродная оболочка“ методом ПЭМВР и спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяют сделать вывод о том, что углеродные оболочки вокруг наночастиц металла не являются замкнутыми (типа фуллереновых структур), а сформированы из несовершенных фрагментов изогнутых углеродных листов размерами менее 10 nm . Особенности спектров КРС и данные ПЭМВР углеродного покрытия исходных нанокompозитов могут быть качественно объяснены, предполагая существование углеродных структур, характерных для стеклогуглеродной модификации. Изогнутые углеродные листы с малым радиусом могут содержать топологические дефекты типа Stone–Wales. В латеральном направлении углеродные фрагменты, смыкаясь друг с другом, формируют области плохого сопряжения. Это сопряжение может быть источником появления sp^3 связей. Дополнительная температурная обработка нанокompозитов в углеводороде (бутане) увеличивает как размер металлических ядер, так и толщину углеродного покрытия. Возрастает размер углеродных фрагментов и повышается их упорядоченность в латеральном и поперечном направлении. В нанокompозитах с Fe, Ni и Co наряду с неупорядоченными углеродными структурами, характерными для стеклогуглерода, также образуются полупроводниковые нанотрубки диаметром $1.3\text{--}1.5\text{ nm}$, наличие которых может сказываться на свойствах полученных нанокompозитов. Дополнительная термическая обработка в углеводороде существенно повышает концентрацию нанотрубок. В композитах с наночастицами серебра наблюдался эффект флуктуирующего во времени гигантского усиления интенсивности КРС.

Мы признательны ИЭФ УрО РАН за образцы аморфного углерода ($\alpha\text{-C}$), ИВТЭ УрО РАН за образцы стеклогуглерода и И.Ш. Трахтенбергу (ИФМ УрО РАН) за образцы тетраэдрического аморфного углерода ($t\alpha\text{-C}$), предоставленные для исследования. Выражаем благодарность В.С. Гавико (ИФМ УрО РАН) за рентгенострук-

турный анализ образцов. Электронно-микроскопические исследования проводились в ЦКП ОЭМ ИФМ УрО РАН.

Список литературы

- [1] S. Laurent, S. Dutz, U.O. Hafeli, M. Mahmoudi. *Science* **166**, 8 (2011).
- [2] Y. Xu, M. Mahmood, A. Fejleh, Z. Li, F. Watanabe, S. Trigwell, R.B. Little, V.P. Kunets, E. Dervishi, A.R. Biris, G.J. Salamo, A.S. Biris. *Int. J. Nanomedicine* **5**, 167 (2010).
- [3] E.S. Lokteva, S.A. Kachevskii, A.O. Turakulova, E.V. Golubina, V.V. Lunin, A.E. Ermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik. *Rus. J. Phys. Chem. A* **83**, 1300 (2009).
- [4] A.E. Ermakov, M.A. Uimin, E.S. Lokteva, A.A. Mysik, S.A. Kachevskii, A.O. Turakulova, V.S. Gaviko, V.V. Lunin. *Rus. J. Phys. Chem. A* **83**, 1187 (2009).
- [5] J. Henry, J. Scott, S.A. Majetich. *Phys. Rev. B* **52**, 12 564 (1995).
- [6] G. Wang, G. Wan, C. Hao. *Mod. Phys. Lett. B* **23**, 2149 (2009).
- [7] Y. Ma, Z. Hu, L. Yu, Y. Hu, B. Yue, X. Wang. *J. Phys. Chem. B* **110**, 20 118 (2006).
- [8] V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, A.Y. Yermakov, E.Z. Kurmaev. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22 413 (2010).
- [9] С.Е. Вяткин, А.Н. Деев, В.Г. Нагорный, В.С. Островский, А.М. Сигарев, Г.А. Соккер. *Ядерный графит*. Атомиздат, М. (1967). 279 с.
- [10] P.J.F. Harris, A. Burian, S. Duber. *Phil. Mag. Lett.* **80**, 381 (2000).
- [11] P.J.F. Harris. *Phil. Mag.* **84**, 3159 (2004).
- [12] V.R. Galakhov, A. Buling, M. Neumann, N.A. Ovechkina, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev, O.Y. Vilkov, D.W. Boukhvalov. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24 615 (2011).
- [13] В.Р. Галахов, С.Н. Шамин, Е.М. Миронова, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, Д.В. Бухвалов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 794 (2012).
- [14] L. Liu, K.T. Rim, D. Eom, T.F. Heinz, G.W. Flynn. *Nano Lett.* **8**, 1872 (2008).
- [15] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- [16] A.C. Ferrari. *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- [17] А.В. Баранов, А.Н. Бехтерев, Я.С. Бобович, В.И. Петров. *Опт. и спектр.* **62**, 1036 (1987).
- [18] S. Reich, C. Thomsen. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**, 2271 (2004).
- [19] C. Thomsen, S. Reich. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).
- [20] E. Fluhaut, F. Agnoli, J. Sloan, C. O'Connor, M.L. Green. *Chem. Mater.* **14**, 2553 (2002).
- [21] D. Roy, M. Chhowalla, H. Wang, N. Sano, I. Alexandrou, T.W. Clyne, G.A.J. Amaratunga. *Chem. Phys. Lett.* **373**, 52 (2003).
- [22] P. Lespade, A. Marchard, M. Couzi, F. Cruege. *Carbon* **22**, 375 (1984).
- [23] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Phys. Rep.* **409**, 47 (2005).
- [24] М. Хориа, Дж. Шатц, Т. Ли. *Гигантское комбинационное рассеяние*. Мир, М. (1984). 408 с.