08,10

Оценка ориентации структуры разупорядоченного sp^2 углерода с помощью просвечивающей микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света

© Е.А. Голубев[1], И.В. Антонец[2], В.А. Устюгов[2]

[1] Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
Сыктывкар, Россия
[2] Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия

E-mail: yevgenygolubev74@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Проведено изучение степени ориентации структуры образцов природного разупорядоченного sp^2 углерода методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. С помощью обоих методов выявлена ориентация в двух образцах, связанная с внешними условиями образования. Показано, что даже разупорядоченный углерод имеет элементы структурной анизотропии, что следует учитывать при анализе и применении их физико-химических свойств.

Ключевые слова: природный разупорядоченный sp^2 углерод, ориентация структуры, электронная микроскопия, КРС спектроскопия, анализ изображений.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62436.8039k-25

Степень ориентации структуры, равно как и текстурные особенности микроструктуры, определяют пространственное распределение физических и химических свойств вещества и несут информацию об условиях его образования. Если для кристаллической структуры определение кристаллографической ориентации является рутинной задачей метода рентгеновской дифрактометрии [1,2], то в слабоупорядоченных веществах (в которых отсутствуют трехмерные дифракционные отражения, а есть отражения только от базальных плоскостей) ориентация структуры выражена неявно, а ее оценка затруднена отсутствием дальнего порядка. Тем не менее часто присутствующая и в таких объектах слабовыраженная ориентация (анизотропность) также существенно влияет на их физические и химические свойства. В отличии от кристаллов, где ключевую роль в формировании ориентации играет собственная кристаллическая текстура, в слабоупорядоченных веществах наличие и степень ориентации больше определяются внешними факторами, связанными с условиями образования. Особенно важно иметь представление о степени и направлении ориентации структуры у слабоупорядоченных sp^2 гибридизированных углеродных веществ, таких, как сажа, пироуглерод, углеситалл, активированный уголь, синтетический и природный стеклоуглерод, так как механические, электрические, химические свойства sp^2 углерода критично зависят от ориентации графеновых плоскостей [3]. Например, проводимость в направлениях вдоль и поперек этих плоскостей различается на несколько порядков.

Среди методов определения наличия и степени ориентации структуры выделяются высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) [4,5] и спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) с различной поляризацией [6–9]. ВРЭМ показывает взаимное расположение и ориентацию атомарных рядов напрямую (в случае sp^2 углерода — графеновых плоскостей), что делает ее эффективнейшим методом высокоразрешающих исследований, однако достигается это за счет субмикронной локальности, то есть малого (в пределах площади изображения в несколько сотен nm^2 с глубиной до сотни nm) исследуемого объема вещества. Спектроскопия КРС кроме определения ориентации позволяет косвенно оценивать структурные и текстурные особенности в гораздо большем объеме (в пределах площади лазерного пучка, которая равна $5-30\,\mu\mathrm{m}^2$ в зависимости от длины волны лазера, при глубине проникновения в несколько μm). Сочетание этих методов способствует детальному определению структуры и оценке ее ориентации. Цель работы — отработка алгоритмов, создание программного обеспечения и определение критериев для оценки ориентации структуры разупорядоченных материалов путем математического анализа ВРЭМ изображений и поляризованных спектров КРС на примере природных разупорядоченных углеродных веществ.

Для анализа ВРЭМ изображений был разработан алгоритм, позволяющий получить угловую зависимость концентрации заполненных непрерывно расположенными пикселями горизонтальных строк оцифрованного снимка. Процедура анализа ВРЭМ изображений основана на четырех алгоритмических шагах: (1) фильтрация

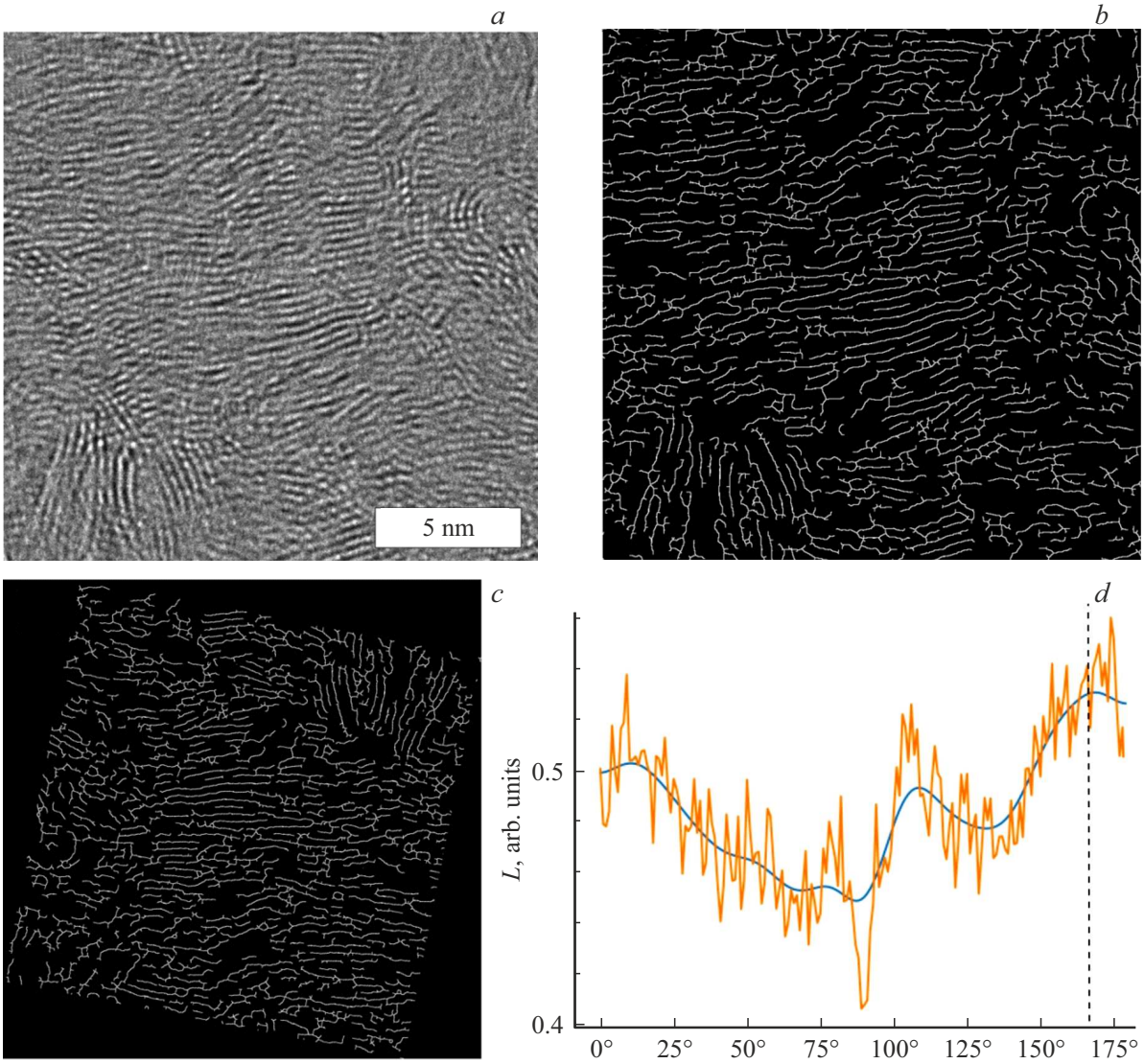


Рис. 1. Основные этапы определения ориентации структуры по ВРЭМ изображениям на примере образца ShSh1: *a* — исходное ВРЭМ изображение; *b* — отфильтрованное и скелетированное изображение („маска“); *c* — „маска“, повернутая на угол преобладающей ориентации; *d* — угловая зависимость суммарной длины полос *L*.

оцифрованного изображения с целью подавления шумов на изображении; (2) пикселизация полос, отвечающих атомарной решетке углерода; (3) последовательный поворот изображения на углы до 180°; (4) оценка суммарной длины горизонтальных полос (СДГП) для каждого угла и составление угловой зависимости СДГП. Локальные максимумы данной зависимости соответствуют преимущественным направлениям ориентации на отдельных участках изображения, а их угловая ширина и величина превышения над фоном служат оценочными критериями степени ориентации.

Алгоритм был апробирован на четырех образцах природного разупорядоченного sp^2 углерода, структурно подобного синтетическому стеклоуглероду [10]. Образцы были отобраны из протяженных узких трещин (карельские шунгиты — ShSh1, месторождение Шуньга, и ShM1, Максово) и изотропных полостей (пор) диаметром несколько сантиметров (шунгит ShN1, Нигозеро, и антраксолит Columb, Колумбия) в горных породах. Заполнение трещин и пор в горных породах происходит при направленном течении жидких углеводородов нефтяного ряда из глубин земной коры к поверхности, при этом в порах конденсация и карбонизация углеводородов происходит практически равномерно, а в трещинах присутствует давление стенок перпендикулярно направлению течения углеводорода. Такие различия внешних условий должны сказаться на наличии и степени ориентации структуры углерода даже при слабой его упорядоченности.

На рис. 1 приведен пример результата работы алгоритма. На рис. 1, *a* показана типичная структура разупорядоченного sp^2 углерода, представленная полосами —

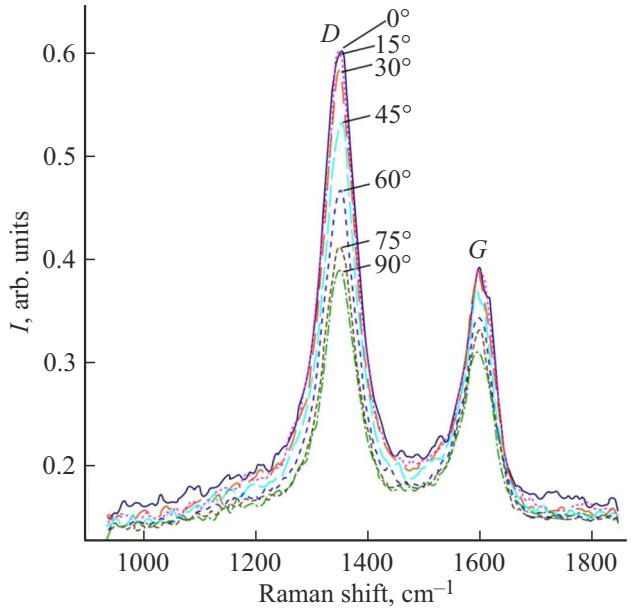


Рис. 2. Типичный однофононный спектр КРС (образец ShSh1) при разных углах поляризации (от 0 до 90°). Присутствуют две основные полосы sp^2 углерода (G и D).

проекциями плоскостей атомов углерода (графеновых слоев). Эти полосы сгруппированы в стопки (домены) либо в извилистые лентовидные скопления, часто охватывающие поры. После фильтрации и скелетирования создается „маска“ (см. рис. 1, b), выделяющая структурную составляющую изображения. На данном изображении выявлено одно основное направление ориентации структуры (при 169° повороте) и два второстепенных (рис. 1, c и рис. 1, d). Второстепенные направления связаны с малыми взаимно разориентированными доменами на изображении, тогда как основное направление характеризует преимущественную ориентацию полос.

В целом, для угловых зависимостей СДГП можно выделить три типичных случая. Первый случай с двумя-тремя узкими пиками, как на рис. 1, d, отвечает наличию нескольких направлений ориентации, связанных с присутствием разориентированных доменов с сопоставимыми размерами. Второй случай проявляется одним максимумом СДГП, ширина которого зависит от степени взаимной ориентации полос, и соответствует наличию преимущественной ориентации структуры. Третий случай связан с разориентированной структурой в образце, которая проявляется практически равномерным распределением СДГП по углам. Первые два случая будем считать средней и высокой степенью ориентации соответственно.

С помощью анализа ВРЭМ изображений высокая степень ориентации выявлена для образца ShSh1, где на угловых зависимостях присутствует один широкий пик с полушириной 40–50°, явно выделяющийся на уровне фона. В образцах ShM1 и ShN1 на изображениях выявляются три-четыре направления ориентации с полушириной пиков, как правило, 25–30°. При этом, если в образце ShM1 всегда можно выделить одно преобладающее направление, то в образце ShN1 как минимум два направления всегда равнозначны по интенсивности, что не позволяет говорить о наличии преимущественной ориентации. Степень ориентации в этих образцах можно описать как среднюю. В Columb ориентация структуры не определяется, угловое распределение СДГП равномерно.

Спектры КРС углерода представлены двумя основными полосами. Полоса G (около 1600 cm^{-1}) связана с фундаментальной модой $E_{2g}(2)$ [11], отвечающей за колебания атомов углерода внутри графенового слоя. Происхождение полосы D (около 1330 cm^{-1}) до сих пор предмет дискуссий. Для разупорядоченного углерода D-полоса может быть связана либо с дефектами графитовой структуры [11], либо с проявлением неоднородности длины C=C связи в графеновых доменах, обусловленной наличием гетероатомов, и с ростом количества графеновых слоев в доменах [12].

Поляризованные спектры КРС были измерены при пошаговом вращении направления поляризации рассеянного излучения на 180° с шагом 15°. На рис. 2 представлен пример спектров, полученных в диапазоне углов поляризации от 0 до 90°. Для возбуждения спектров был использован лазер с длиной волны 532 nm. Были получены полярные зависимости КРС интенсивности, вид которых определяется степенью ориентации структуры образца (рис. 3). Спектроскопия КРС позволяет не только определить наличие ориентации, но и качественно оценить ее степень по отношению интенсивности перпендикулярно поляризованных полос $I_D(0°)/I_D(90°)$. Выраженная поляризационная зависимость зарегистрирована на образцах ShSh1 (рис. 3, b) и ShM1 (рис. 3, c), где $I_D(0°)/I_D(90°)$ превышает 1.5, а для образцов Columb и ShN1 (полярный график которого близок к графику образца Columb, рис. 3, a) интенсивность полос G и D слабо зависит от угла поляризации ($I_D(0°)/I_D(90°) \sim 1.3$), что свидетельствует о разориентированности графеновых доменов в сравнении с ShSh1 и ShM1.

Сравнительные результаты оценки ориентации структуры методами ВРЭМ и спектроскопии КРС с различной поляризацией хорошо совпали для трех образцов — двух образцов с выявленным обоими методами высокой степенью ориентации (ShSh1 и ShM1), и одного образца (Columb) с отсутствием ориентации (низкой степенью). Эти результаты соответствуют условиям образования, так как образцы с высокой степенью ориентации формировались в трещинах, где ожидалось формирование ориентации структуры вдоль направления трещины, а образец Columb формировался в порах. Образец ShN1, также формировавшийся в порах, показывает низкую степень ориентации по данным спектроскопии КРС и средний уровень ориентации по данным ВРЭМ. Такое различие в результатах двух методов для ShN1 вероятно

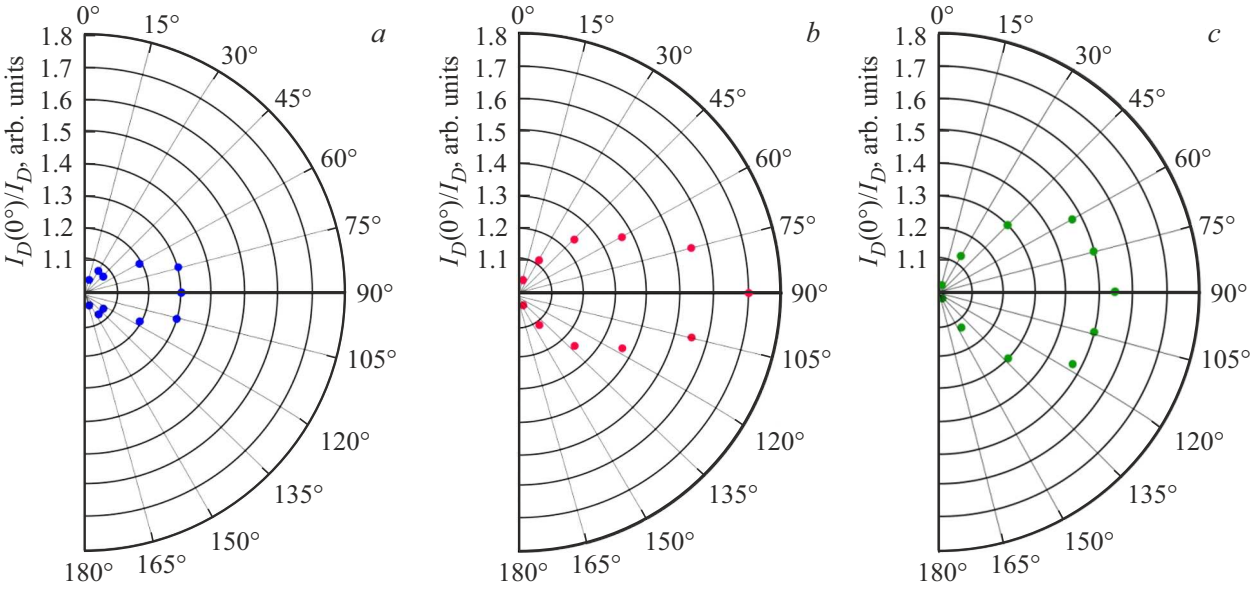


Рис. 3. Полярные графики интенсивности спектра КРС (на основе отношения интенсивности полосы D при разных углах поляризации к максимальному значению при 0°). Образцы: *a* — Columb; *b* — ShM1; *c* — ShSh1.

связано с высокой чувствительностью ВРЭМ исследования, выделяющей локальные фрагменты ориентированной структуры доменов.

Таким образом, в работе продемонстрирована успешная работа алгоритма оценки наличия и степени ориентации структуры по изображениям ВРЭМ, в сочетании с поляризованной спектроскопией КРС, на примере образцов разупорядоченного природного sp^2 углерода. Показано, что высокая чувствительность алгоритма к малым участкам структуры с выраженной ориентацией (доменам) не препятствует выявлению преимущественного направления ориентации на их фоне, а также демонстрирует хорошие возможности поляризованной спектроскопии КРС в определении текстурных параметров разупорядоченной структуры sp^2 углерода.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБОУ ВО „СГУ им. Питирима Сорокина“ от 17.01.2024 № 075-03-2024-162 с использованием оборудования ЦКП „Геонаука“ Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Физматгиз, М. (1961). 604 с.
[2] H.P. Klug, L.E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. J.Willey, N.Y. (1974). 966 p.
[3] L.S. Vieira. Carbon **186**, 282–302 (2022).
[4] B. Farbos, P. Weisbecker, H.E. Fischer, J.-P. Da Costa, M. Lalanne, G. Chollon, C. Germain, G.L. Vignoles, J.-M. Leyssale. Carbon **80**, 472–489 (2014).
[5] J.P. Da Costa, P. Weisbecker, B. Farbos, J.-M. Leyssale, G.L. Vignoles, C. Germain. Carbon **84**, 160–173 (2015).
[6] B. Xu, N. Mao, Y. Zhao, L. Tong, J. Zhang. J. Phys. Chem. Lett. **12**, *31*, 7442–7452 (2021).
[7] K.C. Le, J. Henriksson, P-E. Bengtsson. J. Raman Spectrosc. **52**, 1115–1122 (2021).
[8] J. Mossbrucker, T.A. Grotjohn. Diamond Relat. Mater. **5**, 1333–1343 (1996).
[9] Л.И. Богданова, Ю.В. Щапова, Л.Я. Сушанек, Е.А. Васильев, С.Л. Вотяков. Литосфера **24**, *2*, 347–363 (2024).
[10] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets. Nanomaterials **12**, 3797 (2022).
[11] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud. Coatings **7**, 153 (2017).
[12] E.F. Sheka, Ye.A. Golubev, N.A. Popova. Nanomaterials **10**, *10*, 2021 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов