

## Комбинационное рассеяние света в нанопористом углероде, получаемом из карбидов кремния и титана

© А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев\*, А.В. Гречинская\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 24 марта 2000 г.  
В окончательной редакции 12 мая 2000 г.)

Исследованы рамановские спектры нанопористого углерода, получаемого химической реакцией из поликристаллических  $\alpha$ -SiC и TiC. Показано, что спектры имеют многокомпонентный характер, отличающий рассматриваемую группу материалов от графитов и разупорядоченных углеродных структур. Зарегистрирована серия низкочастотных мод. Обнаружены анизотропия и дисперсионные эффекты. Результаты свидетельствуют о кластерной структуре нанопористого углерода и размерном квантовании электронного и колебательного спектров в углеродных нанокластерах. Основными структурными элементами нанокластеров в пористом каркасе являются мелкие фрагменты искривленных или изломанных графеновых листов. В ряде случаев отмечено также присутствие фрагментов, близких по структуре к напряженному кубическому или гексагональному алмазу.

Авторы благодарят Skeleton Technology Group (Sweden), Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 99-02-17984) и Миннауки РФ (программа "Фуллерены и атомные кластеры", грант № 98-059) за поддержку выполненных исследований.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света дает большую информацию о колебательных свойствах и структуре ближнего порядка углеродных материалов [1–4]. С использованием КР излучалось широкое многообразие форм твердотельного углерода от различных аллотропных кристаллических модификаций и нанокластерных систем (фуллеренов, нанотрубок, нанокапсул и пр.) до аморфных, стеклообразных или волоконных структур. Для нанопористого углерода (прог-С), исследуемого в настоящей работе, сопоставление наблюдаемых в КР колебательных мод с известными данными для других углеродных форм позволяет сделать ряд выводов о характере валентных связей и структуре исследуемого материала.

Известно, что спектр КР упорядоченного графита состоит из узких полос вблизи 1581 (так называемая полоса  $G$ ) и  $42\text{ см}^{-1}$ , соответствующих двум типам решеточных колебаний симметрии  $E_{2g}$  в плоскостях графеновых слоев с  $sp^2$ -гибридизированными валентными связями [1]. Некоторое разупорядочение графитового остова может приводить к небольшому сдвигу полосы  $G$  в ту или иную сторону.

Для микрокристаллических или разупорядоченных графитов в спектре КР появляется еще один пик, называемый обычно  $D$ -полосой. При возбуждении образцов линией аргонового лазера с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ нм}$  рамановский сдвиг  $D$ -полосы составляет  $1355\text{ см}^{-1}$  [1]. Полоса  $D$  обычно связывается с малыми размерами областей упорядочения и наличием выраженных границ кристаллитов, вызывающих нарушение правил отбора по волновому вектору при КР. Отношение интегральных интенсивностей полос  $D$  и  $G$  ( $I_D/I_G$ ) в графитовых

порошках линейно растет с уменьшением размеров зерен [1], а в разупорядоченных графитовых структурах убывает с ростом температуры отжига по мере возрастания степени упорядочения (графитизации) [3], так что величина  $I_b/I_G$  может служить для оценки линейных размеров кристаллитов в графеновой плоскости [1,2]. При измельчении графитовых зерен до размеров  $\sim 25\text{ \AA}$  полоса  $G$  уширяется и сдвигается в сторону более высоких частот вплоть до  $1590\text{ см}^{-1}$  [1]. При этом от нее отщепляется полоса  $1620\text{ см}^{-1}$ .

Недавно было показано [5], что для поликристаллического графита  $D$ -полоса линейно сдвигается по частоте с изменением энергии кванта возбуждения  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  (коэффициент сдвига составляет  $50\text{ см}^{-1}/\text{eV}$ ). При этом  $G$ -полоса  $1581\text{ см}^{-1}$  практически не смещается, однако при малых  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  рядом с ней появляется дополнительная полоса  $\sim 1620\text{ см}^{-1}$ .

В полых нанокластерных углеродных системах, таких как нанотрубки разных модификаций, рамановские спектры значительно сложнее. Как следует из теоретических расчетов [6] и экспериментов [7], в этих системах может наблюдаться значительное число рамановских полос как в низкочастотном (ниже  $300\text{ см}^{-1}$ ) и среднечастотном, так и в высокочастотном ( $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ ) спектральных диапазонах. Последний включает в себя области полос  $G$  и  $D$ , наблюдаемых в графитах. В частности, в области полосы  $G$  в спектрах нанотрубок можно ожидать несколько дискретных мод ( $1571, 1585, 1586, 1587, 1591\text{ см}^{-1}$ ). Для нанотрубок, как и для микрокристаллического графита, обнаруживается зависимость положения полосы  $D$  и отношения  $I_D/I_G$  от энергии кванта возбуждения [8]. Низкочастотные (в том числе

так называемые дыхательные) и среднечастотные моды, обнаруживаемые на одностеночных [7] и еще в большем количестве на многостеночных нанотрубках, графитовых палочках (raw graphite rods), одиночных графеновых листках [9], являются типичными для углеродных нанокластеров.

В настоящей работе приводятся первые результаты рамановской спектроскопии нанопористого углерода (прог-С), получаемого из поликристаллических карбидов кремния (SiC) и титана (TiC) путем удаления карбидообразующих элементов (Si, Ti) при взаимодействии с хлором. прог-С, получаемый таким способом, представляет собой мало исследованную группу нанокластерных углеродных материалов, уже нашедших тем не менее ряд технических приложений (электроды конденсаторов сверхвысокой емкости, эффективные молекулярные сита, холодные эмиттеры). Дальнейшее расширение областей применения требует детальных исследований структуры и свойств прог-С. Как показали первые результаты рентгеноструктурных исследований [10,11], а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [12], при определенном сходстве материалов, полученных из разных исходных карбидов, между ними имеются заметные различия, касающиеся, в частности, характера упаковки углеродных атомов, гибридизации валентных электронов, размеров и морфологии нанокластеров. Проведенные в настоящей работе сравнительные исследования спектров КР прог-С разного типа дают дополнительные сведения о структуре нанокластеров.

## 1. Подготовка образцов

Объемные образцы прог-С в виде плоских шайб толщиной около 1 mm получались из порошков карбидов кремния ( $\alpha$ -SiC) или титана (TiC), предварительно подвергнутых специальной термообработке в атмосфере метана. Исходные карбиды, как известно, имеют различную кристаллографическую симметрию: кристаллиты  $\alpha$ -SiC обладают гексагональной структурой с чередующимися плоскостями атомов Si и C, а TiC — кубической структурой типа NaCl. Компактные карбидные заготовки помещались в реактор, где при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$  осуществлялось их взаимодействие с хлором. При этом происходило удаление карбидообразующих элементов, т.е. Si или Ti, образующих с хлором летучие соединения. Остатки возможных адсорбатов удалялись путем продувания образцов в атмосфере аргона. В результате получались высокопористые образцы прог-С с углеродным каркасом и общей пористостью  $\sim 70 \text{ vol.}\%$ . Следует отметить, что полученные образцы прог-С содержали небольшое количество (7–8 wt.%) пироуглерода, синтезировавшегося при термообработке карбидов в метане. Пироуглерод выполняет роль связующего, придающего образцам необходимую механическую прочность.

Часть образцов прог-С, получаемых из  $\alpha$ -SiC, приготавливалась без пироуглерода. В этом случае перед

хлорированием карбидные заготовки с пироуглеродными включениями подвергались высокотемпературному силицированию, что приводило к образованию вместо пироуглерода включений кубической фазы  $\beta$ -SiC. При последующем хлорировании кремний удалялся как из исходного карбида, так и вновь синтезированного, так что нанопористый углеродный каркас распространялся на весь объемный образец. В дальнейшем изложении материал такого типа будет обозначаться как прог-С(SiC)A. Обозначения прог-С(SiC)B и прог-С(TiC)B с символом B будут относиться к образцам, содержащим пироуглерод.

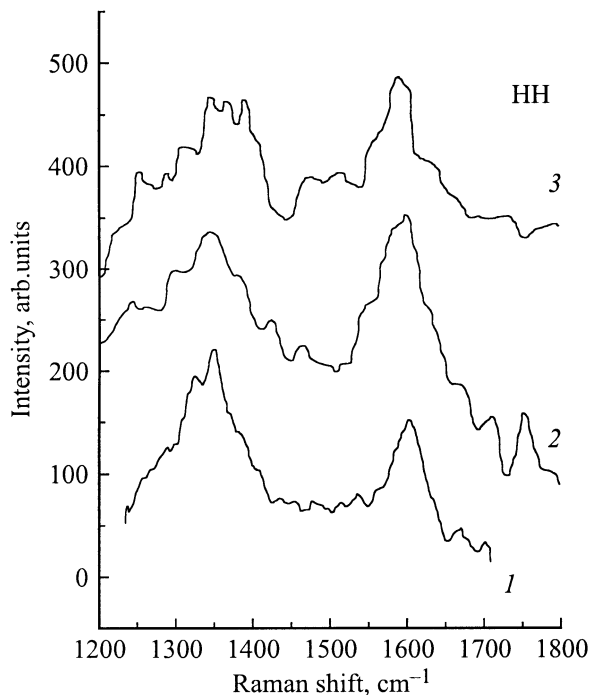
По данным РФЭС, содержание углерода во всех типах образцов превышало 98 at.%. Как показали адсорбционные измерения, материалы этой группы характеризуются высокой однородностью размеров нанопор, исключительно развитой поверхностью углеродного каркаса и высокой адсорбционной способностью [13,14]. По оценкам в модели щелевой поры, размер пор в прог-С(SiC) составляет  $\sim 8 \text{ \AA}$ .

## 2. Методика измерений

Интенсивность КР от образцов прог-С измерялась с помощью двойного спектрометра ДФС-52 при возбуждении линейно поляризованным излучением аргонового ( $\lambda_{\text{exc}} = 488.0$  или  $514.5 \text{ nm}$ ) и криптонового ( $\lambda_{\text{exc}} = 647.1 \text{ nm}$ ) лазеров с интенсивностью  $(5-10) \times 10^2 \text{ W/cm}^2$ . Использовалась 90-градусная геометрия рассеяния при наклонном падении возбуждающего света (угол падения  $\sim 55^\circ$ ). Как правило, свет был поляризован в плоскости падения. Регистрировалось рассеянное излучение с поляризацией, параллельной и перпендикулярной плоскости падения. Полученные спектры КР, таким образом, соответствовали двум поляризационным конфигурациям, обозначаемым обычно как *HH* и *HV*, где первые индексы относятся к падающему, а вторые — к рассеянному свету. При исследовании материала типа A выполнялись также дополнительные измерения в конфигурации *VV*, когда падающий и рассеянный свет были поляризованы перпендикулярно плоскости падения. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для удобства сопоставления спектры приведены в относительных единицах для интенсивности рассеяния без учета фоновых составляющих.

## 3. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны спектры КР исследуемых образцов прог-С в поляризационных конфигурациях *HH* и *HV* при возбуждении на длине волны  $\lambda_{\text{exc}} = 488.0 \text{ nm}$  (прог-С(SiC)B, прог-С(TiC)B) или  $514.5 \text{ nm}$  (прог-С(SiC)A). Наблюдаемые спектры заметно различаются между собой, но во всех случаях их можно разбить на две основные, достаточно широкие области. По аналогии с микрокристаллическим графитом более высокоэнергетическую из них естественно назвать полосой  $G^*$ , а



**Рис. 1.** *HH*-спектры КР образцов прог-С: 1 — прог-С(SiC)A, 2 — прог-С(SiC)B, 3 — прог-С(TiC)B;  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  (1) и 488.0 nm (2, 3).

более низкоэнергетическую — полосой  $D^*$ . Заметим, что обе полосы  $G^*$  и  $D^*$  в спектрах образцов прог-С были весьма слабыми. Поэтому в дальнейшем изложении обсуждаются только спектральные компоненты, оказавшиеся наиболее интенсивными (воспроизводимыми) и/или совпадающими или близкими по величине рамановского сдвига в разных спектрах.

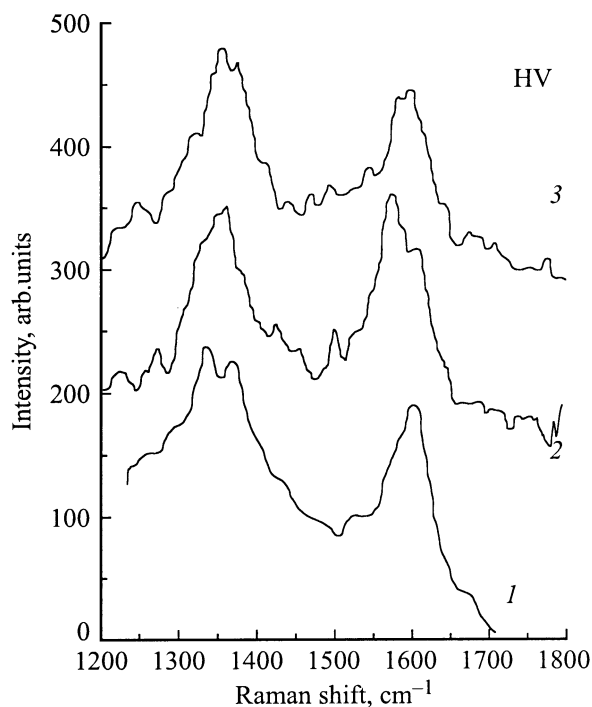
Легко видеть, что для всех типов материалов каждая из полос  $G^*$  и  $D^*$  при обеих поляризационных конфигурациях не описывается единым лоренцовским контуром и, более того, эти полосы сильно асимметричны относительно максимума, что свидетельствует о неоднородном характере их уширения. На фоне полос  $G^*$  и  $D^*$  отчетливо проявляются особенности типа более узких пиков или "плеч". В ряде спектров по существу видно расщепление полос  $G^*$  и  $D^*$  на отдельные составляющие. При изменении поляризационной конфигурации указанные особенности, как правило, сдвигаются по частоте, что имеет место и в отсутствие явного расщепления. При этом меняется соотношение между интенсивностями в области особенностей, так что форма широких полос  $G^*$  и  $D^*$  оказывается существенно зависящей от поляризации рассеянного света. Приведенные данные указывают на многокомпонентный характер колебательного спектра исследуемых материалов и анизотропию соответствующих колебательных мод.

Рассмотрим более детально конкретные особенности *HH*-спектров образцов прог-С, полученных из разных карбидов (рис. 1). Прежде всего видно, что во всех

образцах абсолютный максимум широкой полосы  $G^*$  смещен по сравнению с упоминавшейся выше узкой  $G$ -полосой  $1581 \text{ cm}^{-1}$  графита в сторону более высоких частот и находится при  $1588$ ,  $1600$  и  $1602 \text{ cm}^{-1}$  в случае прог-С(TiC)B, прог-С(SiC)B и прог-С(SiC)A соответственно. При этом, однако, в спектрах обоих образцов типа B имеются заметные особенности и вблизи  $1581 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как в спектре образца типа A особенностей  $1581 \text{ cm}^{-1}$  вообще нет. Для образцов типа B в области  $1620$ – $1625 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается плечо. Все образцы имеют также слабые особенности в окрестности  $1670 \text{ cm}^{-1}$ .

На низкочастотной стороне полосы  $G^*$  в окрестности  $1550$ – $1560 \text{ cm}^{-1}$  спектры обоих образцов типа B имеют ярко выраженные особенности, практически не заметные в спектре образца прог-С(SiC)A. В образцах типов A и B, полученных из SiC, наблюдается также особенность вблизи  $1534 \text{ cm}^{-1}$ .

Широкая полоса  $D^*$  в *HH*-спектрах всех трех исследованных образцов расщепляется на несколько компонент. Для прог-С(SiC)A это основной пик  $1351 \text{ cm}^{-1}$  и побочный при  $1326 \text{ cm}^{-1}$ . Кроме того, имеются два плеча с перегибами вблизи  $1301$  и  $1380 \text{ cm}^{-1}$ . В случае прог-С(SiC)B основной пик находится вблизи  $1348 \text{ cm}^{-1}$ , но он также, скорее всего, определяется наложением нескольких компонент. В частности, отчетливо видно плечо при  $1333 \text{ cm}^{-1}$  — частоте, близкой к известной рамановской моде  $1331 \text{ cm}^{-1}$  для тетраэдрически координированного углерода в структуре алмаза. Кроме того, наблюдаются низкочастотный несимметричный пик вблизи  $1300 \text{ cm}^{-1}$  и высокочастотный пик около



**Рис. 2.** *HV*-спектры КР образцов прог-С: 1 — прог-С(SiC)A, 2 — прог-С(SiC)B, 3 — прог-С(TiC)B;  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  (1) и 488.0 nm (2, 3).

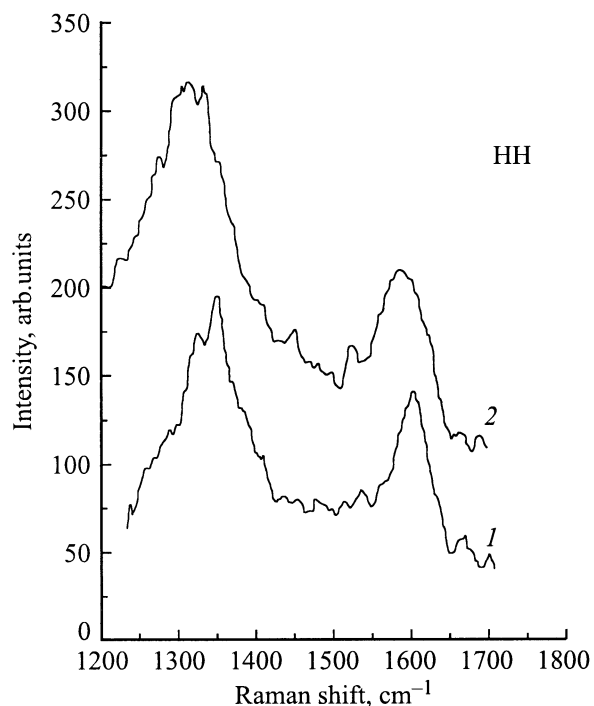


Рис. 3. Спектры КР образца прог-C(SiC)A при возбуждении разными лазерными линиями: 1 — 514.5 nm, 2 — 647.1 nm.

1382  $\text{cm}^{-1}$ , очень близкие по частоте к уже упомянутым перегибам в *HH*-спектре прог-C(SiC)A. В *HH*-спектре прог-C(TiC)B расщепление полосы  $D^*$  проявляется наиболее ярко. Вблизи максимума наблюдается три пика почти одинаковых по интенсивности, причем два их них (1348 и 1382  $\text{cm}^{-1}$ ) совпадают по положению с особенностями в спектре прог-C(SiC)B.

В спектрах КР, полученных в поляризационной конфигурации *HV* (рис. 2), широкая полоса  $G^*$  в случае прог-C(SiC)A имеет абсолютный максимум при 1602  $\text{cm}^{-1}$ , так же как и в *HH*-спектре этого образца. Такой же рамановский сдвиг соответствует побочному максимуму  $G^*$ -полосы в *HV*-спектре прог-C(SiC)B. Близкое положение (1599  $\text{cm}^{-1}$ ) имеет и основной пик полосы  $G^*$  для прог-C(TiC)B. В случае же прог-C(SiC)B абсолютный максимум  $G^*$ -полосы смещен относительно графитовой линии 1581  $\text{cm}^{-1}$  в низкочастотную сторону и находится при 1576  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах прог-C(SiC)A и прог-C(TiC)B имеются также особенности вблизи 1583  $\text{cm}^{-1}$ .

Полоса  $D^*$  в *HV*-спектре образца прог-C(SiC)A расщеплена на две основные компоненты — 1333 и 1369  $\text{cm}^{-1}$ . Первая из них, близкая к рамановской линии алмаза 1331  $\text{cm}^{-1}$ , уже отмечалась как плечо в  $D^*$ -полосе *HH*-спектра прог-C(SiC)B, а вторая близка к одной из трех сильных компонент (1367  $\text{cm}^{-1}$ ) в *HH*-спектре прог-C(TiC)B (рис. 1). Расщепление заметно также и в *HV*-спектре прог-C(TiC)B, однако, положение пиков здесь иное — 1356 и 1377  $\text{cm}^{-1}$ . Особенность в окрестности близкой частоты 1379  $\text{cm}^{-1}$  видна и в

спектре прог-C(SiC)B. Напомним, что особенности вблизи 1380–1382  $\text{cm}^{-1}$  наблюдались и в *HH*-спектрах обоих типов образцов, приготовленных из SiC (рис. 1). В случае прог-C(SiC)B также намечается расщепление полосы  $D^*$  в *HV*-спектре на две компоненты — 1348 и 1362  $\text{cm}^{-1}$ , первая из которых по положению совпадает с абсолютным максимумом полосы  $D^*$  в *HH*-спектрах обоих образцов типа B. На частоте около 1333  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей пику в спектре прог-C(SiC)A, можно видеть также плечо и в спектре прог-C(TiC)B. Заметим, что для всех образцов прог-C полоса  $D^*$  имеет и несколько особенностей на низкочастотной стороне.

Характерной чертой всех исследованных образцов прог-C является изменение спектров КР в зависимости от длины волны возбуждающего света  $\lambda_{\text{exc}}$ . На рис. 3 и 4 показаны спектры прог-C(SiC)A и прог-C(SiC)B, полученные при  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1$  nm для сравнения со спектрами при  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  и 488.0 nm, рассмотренными выше. Видно, что при более длинноволновом возбуждении вся область полосы  $D^*$  в обоих спектрах сдвинута в сторону меньших частот, как это наблюдалось для поликристаллического графита [5] и нанотрубок [8]. При этом, как и в [5,8], интенсивность полосы  $D^*$  относительно полосы  $G^*$  оказывается выше.

Сопоставление формы полосы  $D^*$  в *HH*-спектрах прог-C(SiC)A (рис. 3) показывает, что при изменении  $\lambda_{\text{exc}}$  некоторые спектральные особенности сохраняются, но меняется соотношение интенсивностей между отдельными компонентами. Например, компонента 1351  $\text{cm}^{-1}$ , наиболее интенсивная при  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$  nm, проявляется лишь как плечо при  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1$  nm, зато появляется

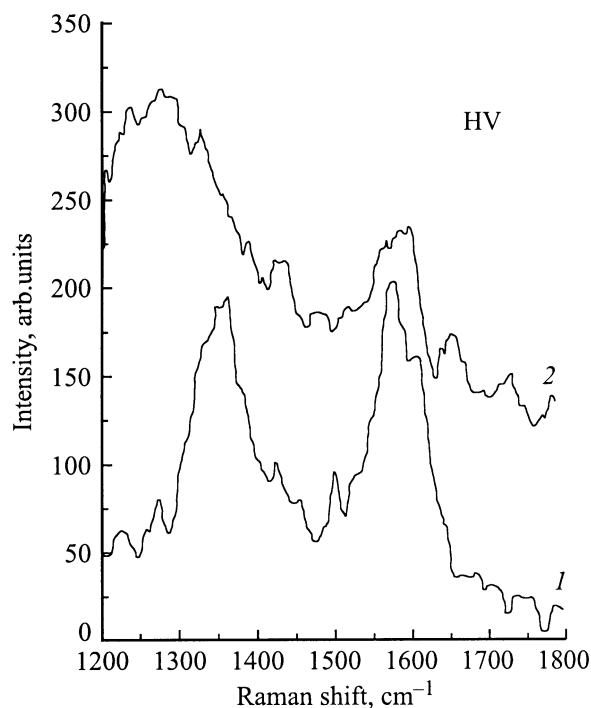


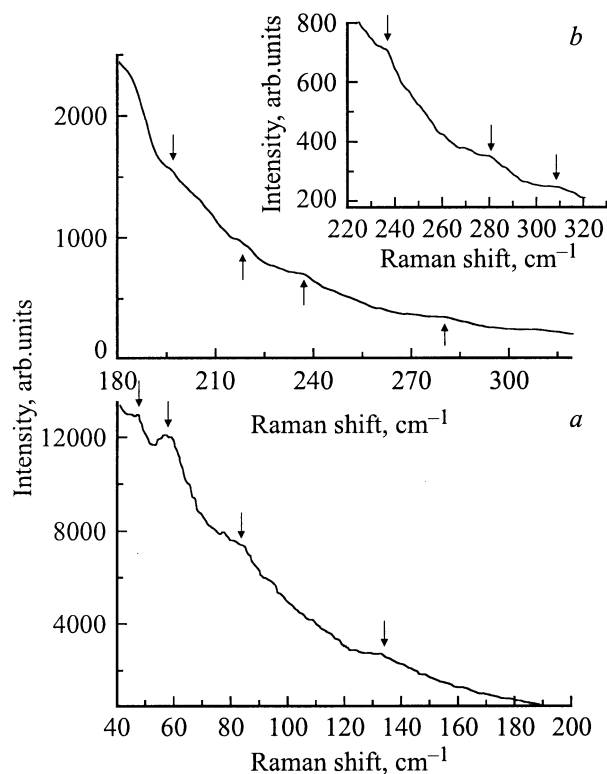
Рис. 4. Спектры КР образца прог-C(SiC)B при возбуждении разными лазерными линиями: 1 — 488.0 nm, 2 — 647.1 nm.

отчетливый пик при  $1331\text{ cm}^{-1}$ , в точности соответствующий рамановской линии алмаза. Кроме того, при более низких частотах появляются новые особенности вблизи  $1292$  и  $1311\text{ cm}^{-1}$ .

В случае прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{B}$  (рис. 4) низкочастотный сдвиг и относительный рост интенсивности полосы  $D^*$  в  $HV$ -спектрах при увеличении  $\lambda_{\text{exc}}$  выражены еще более отчетливо. При  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1\text{ nm}$  абсолютный максимум полосы  $D^*$  находится при  $1276\text{ cm}^{-1}$ . По обе стороны от него регистрируется ряд особенностей:  $1222$ ,  $1236$ ,  $1297$ ,  $1329\text{ cm}^{-1}$ . Следует отметить, что аналогичные или очень близкие особенности видны и при  $\lambda_{\text{exc}} = 488.0\text{ nm}$ , но они значительно слабее интенсивных компонент  $1348$  и  $1362\text{ cm}^{-1}$ . Характерно, что эти компоненты практически не наблюдаются при  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1\text{ nm}$ . Заметим также, что мода  $1276\text{ cm}^{-1}$  в  $HV$ -спектре прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{B}$  видна в  $HH$ -спектрах прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{A}$  (рис. 3).

В полосе  $G^*$  при увеличении  $\lambda_{\text{exc}}$ , по-видимому, также происходит изменение относительных интенсивностей рассеяния для различных мод. В частности, в  $HH$ -спектре образца прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{A}$  (рис. 3) наряду с компонентой  $1602\text{ cm}^{-1}$  появляется более интенсивная и близкая к графитовой мода  $1582\text{ cm}^{-1}$ , которая определяет положение абсолютного максимума полосы  $G^*$  при  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1\text{ nm}$ . В  $HV$ -спектре образца прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{B}$  (рис. 4) перераспределение интенсивностей в полосе  $G^*$  происходит, наоборот, в пользу более высокочастотных компонент: мода  $1576\text{ cm}^{-1}$  относительно ослабляется, преобразуясь в плечо, регистрируется пичок вблизи  $1586\text{ cm}^{-1}$ , а основной максимум в данной области спектра перемещается в положение около  $1598\text{ cm}^{-1}$ .

Наблюдаемые изменения в спектрах КР прог- $\text{C}$  при изменении энергии квантов возбуждения  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  свидетельствуют о сильной частотной дисперсии тензора рамановской восприимчивости в рассматриваемой области  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  и резонансном характере рассеяния с участием практически всех наблюдаемых колебательных мод. Объяснение сдвига полосы  $D$  с изменением  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  для микрокристаллического графита было предложено в [5]. Предполагалось, что полоса  $D$  определяется резонансным рассеянием с испусканием фонона, импульс которого (не равный нулю) соответствует резонансному возбуждению не прямой виртуальной электронно-дырочной пары в зоне Бриллюэна, что оказывается возможным за счет взаимодействия этой пары с каким-либо дефектом структуры. В случае прог- $\text{C}$  полоса  $D^*$  состоит из нескольких спектральных компонент, и подобное объяснение требует дополнительных предположений, например о расщеплении электронного спектра в нанокластерах углерода на подзоны или подуровни размерного квантования. Квантово-размерные эффекты в нанокластерах, по-видимому, отвечают и за наблюдаемое изменение соотношений между спектральными компонентами в полосе  $G^*$  при изменении  $\hbar\omega_{\text{exc}}$ . Величина  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  по существу "выбирает" те электронные состояния в спектре кластеров, которые удовлетворяют условию резонанса и



**Рис. 5.** Низкочастотные  $HV$ -спектры КР образца прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{A}$ , полученные при  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1\text{ nm}$ . Кривые, относящиеся к разным частотным интервалам, показаны в разных масштабах (*a*, *b*). Стрелками указаны особенности в спектрах, наблюдаемые на фоне рэлеевского рассеяния.

должны вносить наиболее значительный вклад в рамановскую восприимчивость при данном  $\hbar\omega_{\text{exc}}$ . Однако интенсивность той или иной компоненты КР зависит от вероятности соответствующих виртуальных электронных и колебательных переходов и, следовательно, от симметрии участвующих в них состояний. В результате для возбуждения разных мод "актуальными" оказываются разные электронные состояния, и соотношение между интенсивностями отдельных компонент в спектре КР может меняться с изменением энергии  $\hbar\omega_{\text{exc}}$  и поляризации возбуждающего и рассеянного излучения. Заметим, что подобные дисперсионные эффекты в КР характерны для дискретных спектров молекул [15]. Резонансное рассеяние, связанное с расщеплением электронного спектра, наблюдалось на одностеночных нанотрубках [7].

Определенная качественная аналогия между колебательными свойствами прог- $\text{C}$  и других типов углеродных нанокластеров, в том числе нанотрубок [7], графитовых палочек, одиночных графеновых листов [9], прослеживается в низкочастотном диапазоне. На рис. 5 для примера приведен спектр рассеяния образца прог- $\text{C}(\text{SiC})\text{A}$  в интервале  $40\text{--}320\text{ cm}^{-1}$  при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1\text{ nm}$ . Поскольку поверхность образца имела значительную шероховатость, КР здесь наблюдается на фоне интенсивного рэлеевского рассеяния. Как видно

из рис. 5, в спектре КР можно выделить целый ряд особенностей: при 46.7, 56.4, 84 и 133  $\text{cm}^{-1}$ , а также при 198, 218, 237, 280 и 309  $\text{cm}^{-1}$ . Заметим, что в рассматриваемом диапазоне находятся вращательные спектры КР молекул воды, азота и кислорода (см., например, [16]), которые могут быть адсорбированы в пор-С из воздуха и, вообще говоря, вносить вклад в наблюдаемое рассеяние. Однако лишь одна из приведенных мод (133  $\text{cm}^{-1}$ ) совпадает с одной из слабых мод вращательного спектра КР воды, тогда как наиболее сильные линии воды в наблюдаемом спектре не проявляются. К тому же никаких известных закономерностей, типичных для вращательных спектров КР указанных молекул, в спектрах образцов пор-С не обнаруживается. Полученный для пор-С(SiC)A ряд низкочастотных мод не совпадает с аналогичными в спектрах других типов пор-С, измеренных нами. С другой стороны, одна из наблюдаемых мод — 56.4  $\text{cm}^{-1}$  совпадает с одной из полос, обнаруженных в углеродных нанокластерах [9]. Все это позволяет связывать указанные моды с колебаниями в углеродных кластерах.

Анализ рамановских спектров рис. 1 и 2 показывает, что многие особенности, наблюдаемые в одинаковых (а иногда даже в разных) поляризационных конфигурациях, для исследованных образцов пор-С различного типа очень близки или просто совпадают, хотя амплитуды соответствующих мод в ряде случаев заметно различаются. Так, например, там, где в одних спектрах регистрируется хорошо определенный пик, в других имеется лишь относительно слабое плечо или наоборот. Следует учесть, что в пористой системе всегда имеются значительные напряжения, которые, конечно, различны в материалах, приготовленных из карбидных поликристаллов различной симметрии и состава. Поэтому небольшие сдвиги частот и перераспределение амплитуд рамановских мод, отмеченные при сопоставлении разных образцов, не являются удивительными. Необычным, скорее, можно считать близкие совпадения многих особенностей в рассматриваемых спектрах. Из этого сходства следует, что углеродный каркас в пор-С состоит преимущественно из однотипных фрагментов (хотя, возможно, не только из них) со сложной структурой валентных связей, а также электронного и колебательного спектров. Наличие в плотности электронных и колебательных состояний ярко выраженных особенностей, что свойственно малым кластерам с дискретным спектром локализованных состояний, и позволяет наблюдать обсуждавшееся выше резонансное возбуждение рамановских мод.

Наряду с аналогией спектры КР выявляют и различия в структуре кластеров между разными типами образцов пор-С. В материалах типа В, помимо системы нанокластеров, образующихся из зерен исходных карбидов, содержится связующий пироуглерод. Пироуглерод не имеет нанопор, но представляет собой существенно разупорядоченный графитоподобный материал, для которого характерны рамановские моды в диапазоне

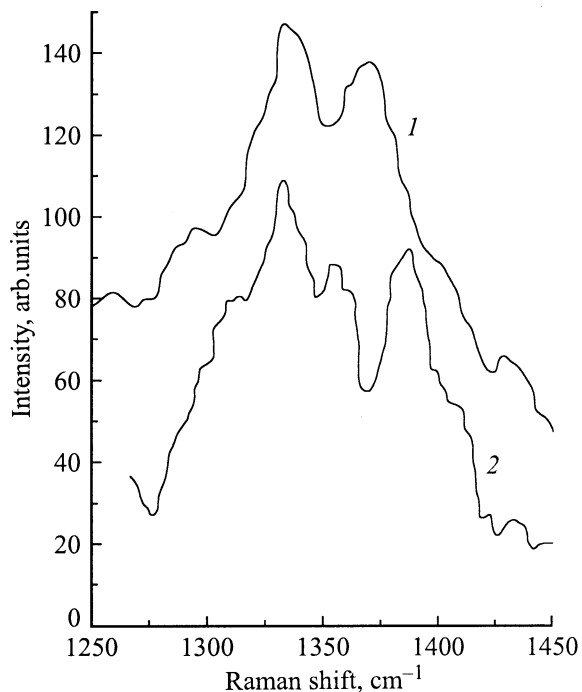
1565–1585  $\text{cm}^{-1}$  [17]. Такие особенности в приведенных спектрах действительно наблюдаются, например основной пик  $G^*$ -полосы 1576 или пик 1583  $\text{cm}^{-1}$  в  $HV$ -спектрах пор-С(SiC)B или пор-С(TiC)B соответственно (рис. 2) или ряд особенностей на низкочастотной стороне  $G^*$ -полосы в  $HH$ -спектрах этих образцов (рис. 1).

В образцах пор-С(SiC)A (без пироуглерода) основная компонента  $G^*$ -полосы в сравнении с графитом сильно смещена к высоким частотам (1602  $\text{cm}^{-1}$ ), так что рамановский сдвиг оказывается существенно большим, чем для самого мелкодисперсного графитового порошка из [1]. Если считать, что тенденция к смещению  $G$ -полосы при уменьшении размеров зерна [1] сохраняется и при таких больших сдвигах, то можно заключить, что углеродные кластеры в материале типа А настолько малы, что представление о них как о графитоподобных фрагментах весьма условно. Графитоподобные кластеры в пор-С(SiC)A удастся выявить лишь при резонансном возбуждении с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1 \text{ nm}$ , когда основной пик в полосе  $G^*$  перемещается в положение 1582  $\text{cm}^{-1}$ . Возможно, углеродные нанокластеры в пор-С(SiC)A представляют собой в основном малые фрагменты сильно изогнутых или "сломанных" графеновых слоев, как это предполагается в случае так называемого "жесткого", т. е. не графитизирующегося при высокотемпературном отжиге углерода [18].

В спектрах материалов типа В также наблюдаются аналогичные высокочастотные максимумы: 1600  $\text{cm}^{-1}$  в  $HH$ -спектре пор-С(SiC)B и 1599  $\text{cm}^{-1}$  в  $HV$ -спектре С(TiC)B. С нашей точки зрения, они связаны с аналогичными или близкими по структуре очень малыми частицами углерода, возникающими при удалении карбидообразующих элементов в зернах исходных карбидов. Более сильная поляризованность указанных спектральных мод в материале типа В в сравнении с пор-С(SiC)A, возможно, связана с иным характером внутренних напряжений.

Отмеченное выше присутствие в  $D^*$ -полосе  $HV$ -спектра пор-С(SiC)A пика 1333  $\text{cm}^{-1}$  и особенностей на этой же частоте в  $HH$ -спектре пор-С(SiC)B и  $HV$ -спектре С(TiC)B (рис. 1, 2) позволяет предположить, что в структуре пор-С содержатся малые алмазоподобные фрагменты. Поскольку при  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$  в  $HH$ -спектре пор-С(SiC)A такая мода явно не наблюдается, т. е. рассеянное излучение поляризовано, то можно думать, что данная мода связана с кластерами гексагонального или сильно искаженного (напряженного) кубического алмазов. Специально полученный в этой связи  $VV$ -спектр полосы  $D^*$  для пор-С(SiC)A при  $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$  (рис. 6) подтверждает такое предположение. В данном случае узкий пик 1331  $\text{cm}^{-1}$  соответствует основному максимуму полосы  $D^*$  и может быть достаточно уверенно приписан алмазной компоненте КР. Напомним, что алмазная мода 1331  $\text{cm}^{-1}$  видна и в  $HH$ -спектре пор-С(SiC)A при  $\lambda_{\text{exc}} = 647.1 \text{ nm}$  (рис. 3).

Приведенные результаты хорошо коррелируют с полученными ранее данными рентгеноструктурного ана-



**Рис. 6.** Область  $D^*$  в спектрах КР образца про-С(SiC)A, полученных в разных поляризационных конфигурациях: 1 — HV; 2 — VV.

лиза и РФЭС исследованных образцов [10–12]. Для образцов типа B на дифракционной картине наблюдались весьма широкие рефлексы сложной формы в области отражений (0002) графита (при углах дифракции  $2\theta = 20\text{--}26.5^\circ$ ), (100) и (101) графита или (111) алмаза ( $2\theta = 41\text{--}48^\circ$ ). Из сильного неоднородного уширения рефлексов следовало, что углеродный каркас построен из набора кластеров различного типа, среди которых, по-видимому, есть графитоподобные фрагменты, содержащие турбостратные, дефектные или искривленные графеновые слои. В образцах про-С(SiC)A рефлекс (0002) оказывается еще более размытым и проявляется лишь как очень слабое превышение интенсивности сигнала над фоном в интервале  $2\theta = 16\text{--}27^\circ$  [19]. В этом случае из рентгеновских данных следует вывод о том, что графитоподобные фрагменты столь малы или столь сильно искажены, что не имеет смысла рассматривать их выраженные структурные элементы. При этом рефлекс при  $2\theta = 41\text{--}48^\circ$  остается практически таким же отчетливым, как и в образцах типа B. Это может означать, что в структуре материала типа A (и, возможно, типа B) имеются также и искаженные алмазоподобные фрагменты, что согласуется с изложенными выше результатами рамановской спектроскопии.

Вывод об искривлении графеновых слоев был сделан также на основе РФЭС  $1s$ - и валентных электронов в образцах про-С типа B [12]. Величина энергии связи  $1s$ -электрона в про-С  $E_b = 284.6\text{--}284.7\text{ eV}$  (для графита  $E_b = 284.3\text{ eV}$ ), а также вид спектра валентной зоны явно

указывали на промежуточный характер гибридизации между  $sp^2$  (графит) и  $sp^3$  (алмаз) для большинства ( $> 60\%$ ) валентных C–C-связей. Более того, данные РФЭС позволили установить более сильную кривизну графеновых слоев в про-С(SiC)B в сравнении с про-С(TiC)B. По рамановским же спектрам пока можно констатировать лишь сам факт различия в структуре этих материалов. Полезно отметить также, что данные РФЭС [12] не противоречат выводу о существовании алмазоподобных фрагментов в материалах типа B, хотя и не дают его однозначного подтверждения.

Проведенный анализ спектров КР образцов про-С показал, что микроструктура пористого углеродного каркаса в этом классе материалов построена в основном из однотипных фрагментов, что тем не менее не исключает зависимости их структурных параметров (характера валентных связей, размеров и формы) от исходного карбида и технологии приготовления. Все рассмотренные материалы не являются аморфными. Значительно большее число рамановских мод 1-го порядка в сравнении с графитами подтверждает кластерную структуру про-С, причем внутренняя организация нанокластеров существенно отличается от графита. В этой связи особенно важным представляется обнаружение серии низкочастотных мод, характерных вообще для нанотрубок и некоторых других модификаций наноуглерода [6]. Сильная поляризационная зависимость рамановской восприимчивости связана с анизотропией размеров и структуры нанокластеров. Электронный и колебательный спектры про-С, по-видимому, определяются суперпозицией дискретных уровней анизотропных состояний, локализованных в нанокластерах. В этом случае при электронных и колебательных переходах внутри кластеров снимаются правила отбора по квазиимпульсу, и наряду с анизотропией в многокомпонентных рамановских спектрах при изменении энергии квантов возбуждения должны наблюдаться выраженные дисперсионные и резонансные эффекты.

## Список литературы

- [1] R.J. Nemanich, S.A. Solin. Phys. Rev. **B20**, 2, 392 (1979).
- [2] D.S. Knight, W.B. White. J. Mater. Res. **4**, 385 (1989).
- [3] T.C. Chieu, M.S. Dresselhaus, M. Endo. Phys. Rev. **B26**, 5867 (1982).
- [4] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, H. Takahashi. Chem. Phys. Lett. **202**, 509 (1993).
- [5] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, L. Ley. Intern. Symp. of Carbon. Tokyo (1998). P11–08, p. 652; J. Non-Cryst. Sol. **227–230**, 1083 (1998).
- [6] J. Yu, R.K. Kalia, P. Vashishta. Europhys. Lett. **32**, 1, 43 (1995).
- [7] A.M. Rao, E. Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbuswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. Science **275**, 187 (1997).

- [8] J. Kastner, T. Pichler, H. Kuzmany, S. Curran, W. Blau, D.N. Weldon, M. Delamesiere, S. Draper, H. Zandbergen. *Chem. Phys. Lett.* **221**, 53 (1994).
- [9] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, K. Kaneto. *Int. J. Inorg. Mater.* **1**, 77 (1999).
- [10] A.M. Danishevskii, R.N. Kyutt, E.A. Smorgonskaya, V.B. Shuman, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, Yu.A. Kukushkina, A.V. Shchukarev. In: *Proc. 24th Int. Cont. Phys. Semicond. Jerusalem (1998)*. Abstracts, P–Tu 197.
- [11] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. *ФТТ* **41**, 5, 891 (1999); **41**, 8, 1484 (1999).
- [12] S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, A.M. Danishevskii, A.A. Shchukarev, E.A. Smorgonskaya. 4th Biennial Intern. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'99). St. Petersburg, Russia. Abstracts, p. 133; *Molec. Mater.* **13**, 355 (2000).
- [13] С.К. Гордеев, А.В. Варганова. *ЖПХ* **66**, 7, 1080 (1994); **66**, 9, 375 (1994).
- [14] С.К. Гордеев, А.В. Варганова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазаева, Р.Г. Аварбе. Патент Российской Федерации № 2026735, МКлб В 01 J 20/20. Бюлл. № 2 (1995).
- [15] М.М. Сушинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. Наука, М. (1969). С. 82.
- [16] А. Вебер. В сб.: Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях / Под ред. А. Вебера. Мир, М. (1982). С. 93.
- [17] Pham V. Huong. *Diamond and Related Materials* **1**, 33 (1990).
- [18] Edward Buiel, J.R. Dahn. *Electrochimica Acta* **45**, 121 (1999).
- [19] А.М. Данишевский, Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Тезисы докладов II Международной конференции. Санкт-Петербург (2000). С. 95.