

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 544.032.65

ВОДНЫЕ СУСПЕНЗИИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: СТЕПЕНЬ АГРЕГИРОВАННОСТИ В ПУЧКИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2014 г. А. В. Венедиктова^{*,**}, В. Н. Бочаров^{*}, А. Ю. Власов^{*,**}, И. М. Кисляков^{**,***},
В. М. Киселев^{***}, Е. А. Кац^{****}, Е. Д. Образцова^{*****}, А. С. Пожаров^{*****}, С. А. Поваров^{**}

^{*} Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

^{**} Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

^{***} Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, 199034 Санкт-Петербург, Россия

^{****} Jacob Blaustein Institutes for Desert Research, Ben-Gurion University of the Negev, 84990 Israel

^{*****} Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

E-mail: vened@inbox.ru

Поступила в редакцию 08.07.2013 г.

Представлены результаты изучения водных суспензий нанотрубок, исследования структуры и оптических свойств их агрегатов (пучков) методами спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения. Управление структурой наночастиц осуществлено варьированием времени ультразвуковой обработки при приготовлении суспензий. Обнаружено увеличение дефектности нанотрубок при уменьшении размера пучков. Показана корреляция между режимом приготовления суспензий, структурой наночастиц и процессами релаксации энергии фотовозбуждения их электронной оболочки. Обнаружено, что эффективность конверсии энергии фотовозбуждения в тепло растет с увеличением степени агрегированности нанотрубок в пучки.

DOI: 10.7868/S0030403414030234

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают системы на основе углеродных наночастиц, способные нелинейно ослаблять лазерное излучение в широком спектральном интервале [1–4]. Одними из наиболее перспективных объектов такого типа представляются суспензии углеродных нанотрубок, в частности одностенных (ОУНТ), в различных растворителях [4, 5]. Суспензии ОУНТ реализуют оптическое ограничение (лимитинг) посредством рассеяния входящего света на пузырях закипающего растворителя, при этом нанотрубки служат каналом конверсии энергии лазерного излучения в тепло, передаваемое через микроокружение наночастиц к растворителю. Под действием лазерного света электронная структура наночастиц возбуждается, и при ее релаксации возможны, главным образом, два конкурирующих безызлучательных процесса, протекающих с разными скоростями: возбуждение π -электронного плазмона (скорость этого процесса имеет порядок фемтосекунд) и возбуждение фононов (колебательных мод) углеродного каркаса со скоростью порядка пикосекунд [6]. В [7] было показано, что фотовозбужденные электроны сначала рассеивают энергию очень быстро за счет электрон-плазмонных взаимодействий (происходит возбуждение плазмона), лишь затем более медленно через

электрон-фононные взаимодействия. Однако, несмотря на то что скорости возбуждения плазмона на порядки выше скоростей возбуждения фононов, за эффективное преобразование энергии в тепло с последующей передачей его микроокружению ответственны скорости релаксации самих плазмона и фононов. Естественно предположить, что эффективность конверсии энергии в тепло зависит от длины пробега электронов плазмона и будет возрастать при увеличении дефектности sp^2 -структуры поверхности нанотрубки, так как дефекты тормозят возбужденный плазмон и повышают эффективность электрон-фононной релаксации.

Весьма обещающей выглядит попытка модифицировать системы с ОУНТ, располагая частицы, ответственные за ограничение, в непосредственной близости друг от друга. В такой связке (пучке) наличие хотя бы одной ОУНТ с металлической проводимостью (а таких 1/3 от общего числа ОУНТ) будет приводить к обобществлению свойств проводимости и возникновению во всем пучке плазмонных резонансов, обусловленных электронами проводимости. Кроме того, появятся дополнительные колебательные степени свободы, относящиеся к фононам квазикристаллической структуры пучка [8]. Процессы релаксации фотовозбужденных ОУНТ в пучке будут, таким образом, более многообразными, что при-

ведет к усилению эффектов локального тепловыделения и связанного с ним оптического ограничения.

Основываясь на такой идее “автосинергизма” ОУНТ в пучке, мы поставили задачу получения водных суспензий ОУНТ путем варьирования условий их приготовления с контролем степени агрегированности наноматериала. В рамках настоящей работы было также проведено исследование зависимости оптических и структурных характеристик водных суспензий ОУНТ от степени агрегированности последних в пучки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В работе использовались ОУНТ, синтезированные методом дугового разряда в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва. Подобные ОУНТ характеризуются узким распределением по диаметрам: его среднее значение составляет 1.4 ± 0.2 нм. Для приготовления суспензий ОУНТ навеску сухого порошка, содержащего углеродные нанотрубки, прочие наноморфологии углерода и его аморфные примеси, а также частицы металлического катализатора, добавляли в 1%-ный (вес.) водный раствор додецилбензолсульфоната натрия. Это поверхностно-активное вещество (ПАВ) служит стабилизатором суспензии, обволакивая за счет сочетания своих адсорбционных и агрегативных свойств поверхность ОУНТ и образуя микроокружение, препятствующее слипанию нанотрубок за счет дисперсионных взаимодействий [9–11]. Навеска нанотрубоного порошка бралась из расчета 1 мг на 1 мл раствора ПАВ. Затем смесь обрабатывали ультразвуком Up200h Hilschler с мощностью 120 Вт в течение 1, 3, 15 и 60 мин. На этой стадии приготовления заметная часть нанотрубок (индивидуально или в виде пучков различного размера) в микроокружении ПАВ оказывается изолированной друг от друга. Все полученные суспензии были обработаны на ультрацентрифуге Optima Max-E Beckman-Coulter в течение 1 ч при ускорении 150000 g. Выбор такого значения центробежного ускорения обеспечивает наиболее эффективное отделение популяции изолированных ОУНТ и их небольших пучков от различных примесей и пучков большого размера [12]. Для дальнейших исследований после центрифугирования отбиралась верхняя фракция, составлявшая примерно 3/4 от общего объема обработанного образца, равного 4 мл. Все суспензии были охарактеризованы методом спектроскопии оптического поглощения на двухлучевом спектрофотометре Lambda-950 Perkin Elmer в кварцевых кюветах с длиной пути $l = 10$ мм в диапазоне от 200 до 1200 нм. Структура полученного наноматериала исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии с функцией мгновенной заморозки

(Cryo-TEM), а также методами спектроскопии поглощения, люминесценции, комбинационного рассеяния (КР) и методом накачки-зондирования.

В частности, с помощью метода Cryo-TEM были определены размеры пучков ОУНТ в суспензиях, подвергшихся обработке ультразвуком разной длительности. Капля суспензии наносилась на сетчатую углеродную подложку Cu 300 Lacey Ted Pella. Избыток жидкости промокали, затем образец стекловали, быстро окунув его в жидкий этан с предварительным охлаждением жидким азотом. Застекловывшиеся образцы исследовали при температуре -180°C на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai 12 G2 TWIN TEM с рабочим напряжением 120 кВ, оборудованном системой охлаждения Gatan 626. Для фиксации изображений использовалась CCD-камера Gatan 794.

Для наблюдения люминесценции углеродных нанотрубок использовали спектрометр Solar SDH-4, оснащенный InGaAs-линейкой производства Hamamatsu. Для возбуждения люминесцентных переходов в суспензиях ОУНТ использовали белый светодиод HPR40E-19K100WG, имеющий распределение интенсивностей в спектральном диапазоне 400–700 нм и два максимума на длинах волн 440 и 550 нм. Такое широкое спектральное распределение накачки обеспечивает возбуждение всех типов нанотрубок, присутствующих в популяции в пределах полосы поглощения полупроводниковых ОУНТ (переход E_{33p}). Оно хорошо соотносится с полосой поглощения E_{33p} для композитов с аналогичными ОУНТ, исследованными в [13].

Спектроскопия КР является информативным и высокочувствительным методом исследования структуры нанотрубок. Она, в частности, позволяет определять средние диаметры трубок по частоте так называемой “дышащей” колебательной моды (RBM): ω (cm^{-1}) = $223.75/d$ для трубок диаметром d (нм) [14]. Частота RBM для исследуемых нами образцов ОУНТ составляет 164 cm^{-1} , что соответствует среднему диаметру 1.36 нм.

Спектры КР были получены в РЦ “Геомодель” СПбГУ на фурье-спектрометре Nicolet 6700 с модулем FT-Raman, длина волны возбуждающего излучения 1064 нм, мощность 2 Вт, спектральное разрешение 2 cm^{-1} .

Использование методики накачки с зондированием непрерывным лазерным лучом с временным разрешением микро- и миллисекундного диапазонов позволяет получить временной протокол релаксации неоднородностей оптической среды во флюидных системах ОУНТ с различной степенью агрегированности их в пучки. Последнее обстоятельство дополняет комплексный характер предлагаемого набора методик исследования структуры материалов, включая в рассмотре-

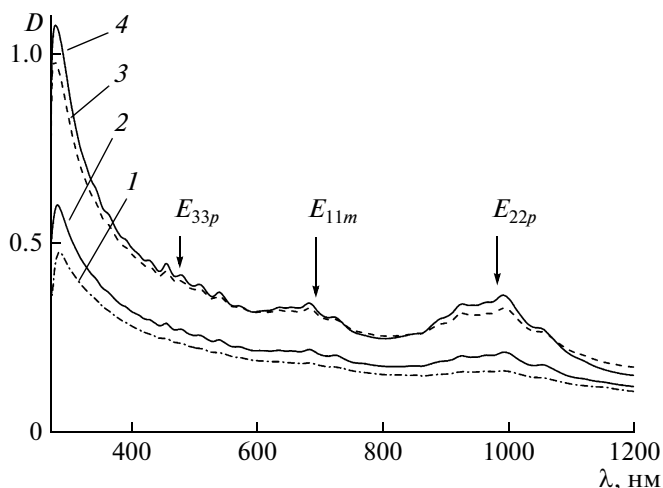


Рис. 1. Спектры оптического поглощения суспензий ОУНТ в водной среде в зависимости от времени УЗ обработки: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 15, 4 – 60 мин.

ние функционально значимое для ограничения влияние особенностей фотоактивного агента (его агрегированности) на эффективность конверсии энергии возбуждения его электронной структуры в обусловленное генерацией теплоты формирование неоднородностей флюидной матрицей дисперсной системы.

Метод накачки-зондирования был реализован в приборном оформлении, аналогичном описанному в [15].

Источником накачки служил импульсный YAG:Nd лазер LS-2137u с длительностью импульса 7 нс, настроенный на длину волны второй гармоники 532 нм. В качестве источника зондирующего пучка использовался He–Ne-лазер ЛГН-302, генерирующий непрерывное излучение на длине волны 632.8 нм с мощностью 0.7 Вт. С помощью оптического клина пучок He–Ne-лазера совмещался с пучком лазера накачки. Затем оба пучка фокусировались ахроматической линзой в область ~30 мкм для повышения интенсивности излучения накачки. Образец помещался в область

фокусировки пучков. После прохождения через фокусирующую систему зондирующий пучок отделялся от пучка накачки с помощью призмы и попадал на кремниевый фотодиодный приемник. Сигнал с приемника оцифровывался осциллографической приставкой Velleman PCS500 и отображался на ПК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения суспензий ОУНТ, приготовленных с различными временами воздействия ультразвуком (ультрасонирования) и одинаковым режимом центрифугирования. Из рисунка видно, что интенсивность оптического поглощения монотонно увеличивается с ростом времени ультразвуковой (УЗ) обработки, что говорит о повышении концентрации целевого наноматериала в суспензиях. Одновременно при увеличении времени ультразвуковой обработки улучшается разрешение характеристических пиков поглощения, соответствующих переходам E_{22p} полупроводниковых ОУНТ и E_{11m} металлических ОУНТ. Также наблюдается рост отношения высоты характеристических пиков к фоновому поглощению, обусловленному остаточными морфологиями углеродного материала и поверхностным плазмоном на ОУНТ. Эти два факта говорят об уменьшении степени агрегированности и увеличении числа изолированных ОУНТ при больших временах обработки ультразвуком.

Данные спектров оптического поглощения подтверждаются результатами исследования суспензий методом Сгуо-ТЕМ. На рис. 2 представлены изображения сколов суспензий, обработанных ультразвуком в течение 1 и 60 мин, полученные методом Сгуо-ТЕМ. Видно, что при увеличении времени ультразвуковой обработки средний диаметр пучков ОУНТ уменьшается: в суспензии, подвергшейся УЗ обработке в течение 1 мин, он составляет 6–8 нм; при увеличении времени обработки до 60 мин его величина уменьша-

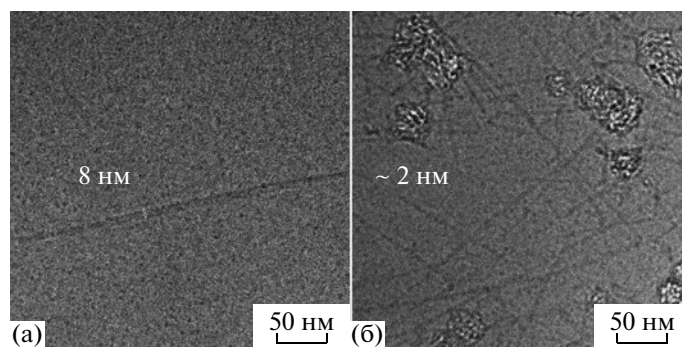


Рис. 2. Сгуо-ТЕМ образы суспензий ОУНТ, полученных с УЗ обработкой в течение 1 (а) и 60 мин (б).

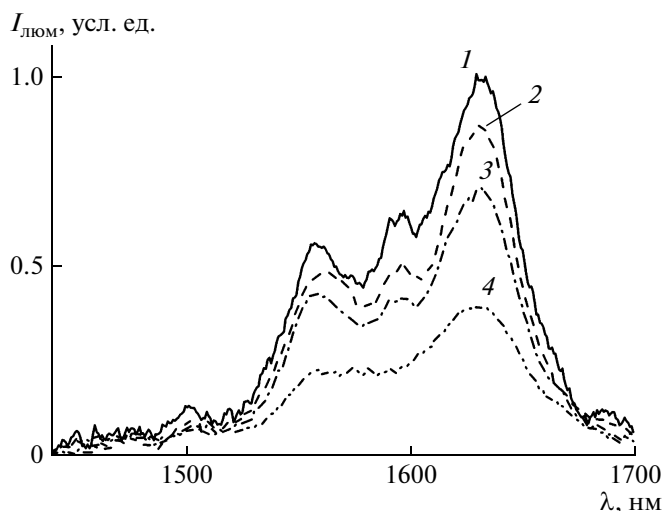


Рис. 3. Спектры люминесценции суспензий ОУНТ, полученных с разным временем УЗ обработки: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 15, 4 – 60 мин.

ется в 3–4 раза и в среднем составляет примерно 2 нм. При этом концентрация ОУНТ заметно возрастает. Также из ПЭМ-образов суспензий видно, что трубки в суспензиях с длительным временем УЗ обработки более дефектны: в образце, обработанном в течение часа, трубки выглядят изломанными и в среднем более короткими.

Были исследованы спектры люминесценции полученных образцов. В суспензиях ОУНТ наблюдается свечение в диапазоне длин волн 1500–1700 нм, которое вызвано переходами E_{11p} между первыми сингулярностями Ван Хова зон проводимости и валентной. При этом заселенность нижнего уровня зоны проводимости во многом связана с релаксационными процессами фото-возбужденной электронной структуры полупроводниковых нанотрубок, находящихся либо в пучке, либо изолированных, из состояния, отвечающего сингулярности ван-Хова E_{33p} . Этими процессами, как мы предполагаем, являются электрон-плазменная (в первую очередь для случая пучков, где присутствуют металлические трубки) и электрон-фононная релаксации нанотрубки, а также межсистемный перенос энергии на нанотрубку с нанотрубок других хиральностей и типа проводимости [16, 17].

Зависимость отношения интегральных интенсивностей пиков D и G мод в спектрах КР суспензий ОУНТ с различным временем УЗ обработки при их приготовлении

Время ультрасонирования, мин	1	3	15	60
I_D/I_G	0.021	0.029	0.037	0.051

Хотя спектральный диапазон спектрометра не позволил записать все полосы данного люминесцентного перехода (у ОУНТ исследуемого состава максимум переходов E_{11p} приходится на длину волны 1735 нм [18], тогда как чувствительность приемника была ограничена длиной волны 1700 нм), мы считаем, что наблюдаемая на рис. 3 зависимость является характерной для всех трубок, входящих в состав образца. При увеличении времени УЗ обработки и соответственно уменьшении степени агрегированности ОУНТ в пучки интенсивность люминесценции падает.

На первый взгляд это может показаться несколько странным, так как известно, что увеличение степени агрегированности наноматериала ведет к тушению люминесценции [16]. Однако этот вывод основан на изучении люминесценции ОУНТ с одинаковой степенью дефектности, так как в известных нам работах все суспензии подвергались одинаковой ультразвуковой обработке, иногда с предварительной очисткой от балластных морфологий. В нашей работе время ультразвуковой обработки варьировалось, следовательно, дефектность нанотрубок менялась, о чем свидетельствуют образы прямого наблюдения, полученные методами Стю-ТЕМ (*vide supra*). При увеличении времени УЗ обработки трубки рвутся, степень дефектности ОУНТ растет, это приводит к тушению люминесценции нанотрубок [19]. Также при утоньшении пучков уменьшается вероятность межсистемных переносов энергии между ОУНТ различной хиральности.

Данные, полученные при исследовании суспензий методом спектроскопии КР, подтверждают приведенные выше выводы (рис. 4). Как известно, структура поверхности нанотрубки является производной от структуры графенового слоя и состоит из sp^2 -гибридизованных орбиталей атомов углерода. В спектрах КР ОУНТ присутствуют характерные для графена полосы G и D . Полоса G – это тангенциальные колебания атомов углерода в плоскости графенового слоя. Если связи в каком-то месте рвутся, то в этих местах возникают атомы с sp^3 -гибридизованными электронами, которые ориентированы вне плоскости графена. Они уже не будут колебаться с частотой G -моды, поэтому ее интенсивность при сильной дефектности уменьшится. Образовавшиеся дефекты будут колебаться с другой частотой, соответствующей D -моду; рост ее интенсивности тоже говорит о росте дефектности [8]. Поэтому отношение интенсивности D -моды к G -моду можно рассматривать как меру дефектности sp^2 -структуры. Те же механизмы развиваются и на поверхности ОУНТ.

В таблице приведены интенсивности G - и D -мод изученных суспензий с различным временем ультразвукового воздействия. Видно, что уменьшению

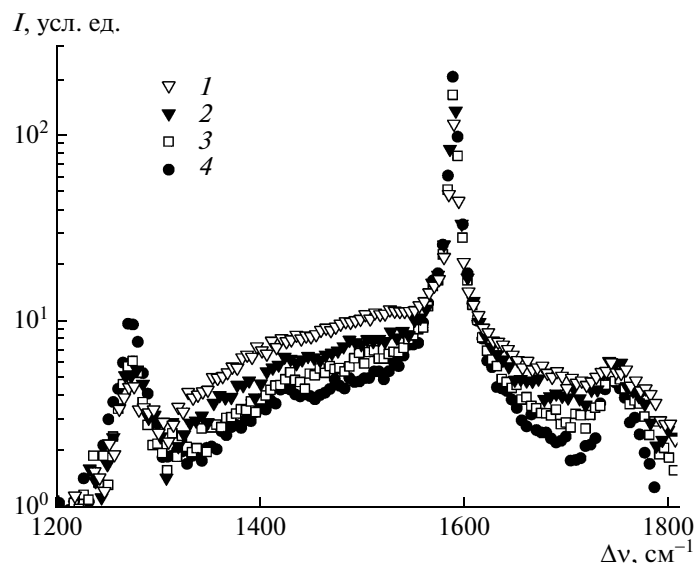


Рис. 4. Спектры КР суспензий ОУНТ, полученных с разным временем УЗ обработки: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 15, 4 – 60 мин.

степени агрегированности ОУНТ соответствует рост отношения интенсивности D -моды к G -моды, что свидетельствует об увеличении дефектности с ростом времени УЗ воздействия на систему.

Характеризация функциональных свойств оптических материалов на основе метода накачки-зондирования непрерывным лазерным лучом (633 нм) в миллисекундном диапазоне позволяет судить о кинетике релаксации суспензии, просветляемой после действия мощного лазерного импульса за счет сгорания отдельных компонент системы и последующей агрегации наноматериала.

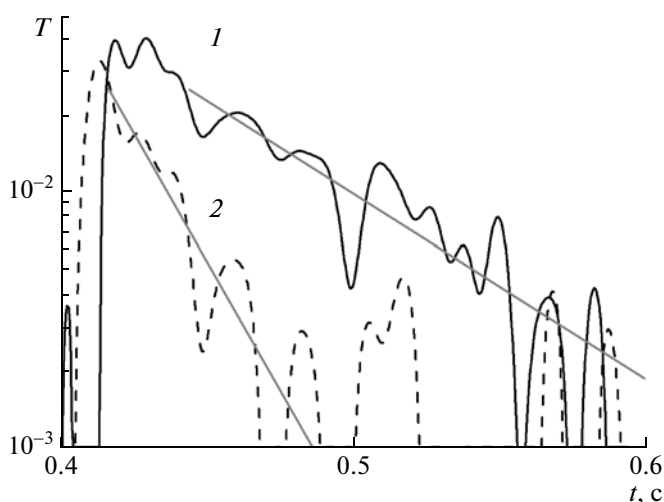


Рис. 5. Кинетика релаксации просветления суспензий ОУНТ, полученных с УЗ обработкой в течение 1 (1) и 60 мин (2), после воздействия лазерного импульса с энергией 1 мДж.

Рисунок 5 демонстрирует эту кинетику в суспензиях ОУНТ с разной длительностью ультразвукования в фокальном объеме лазерного луча мощностью $\sim 10^5$ Вт. Прямыми линиями на рисунке показан ход экспоненциального затухания сигналов, найденный их аппроксимацией по методу наименьших квадратов. Полученные времена затухания позволяют утверждать, что суспензия, обработанная в течение 1 мин, восстанавливается после прохождения мощного лазерного импульса за 60 мс, тогда как суспензия, обработанная в течение 1 ч и содержащая тонкие пучки нанотрубок, восстанавливается быстрее – за 20 мс. Это свидетельствует о том, что процесс тепловыделения в суспензии “60 мин”, содержащей более тонкие пучки нанотрубок, является менее интенсивным по сравнению с таким процессом в суспензиях с большим размером агрегатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплексного метода характеристики свойств наноструктурированных композитных оптических материалов по их спектральным характеристикам и электронным микрофотографиям установлена возможность управления структурными, концентрационными и функциональными свойствами флюидного углеродного наноматериала за счет режима приготовления образца.

При увеличении времени УЗ обработки уменьшается степень агрегированности углеродного наноматериала и увеличивается степень его дефектности. Совокупность полученных спектральными методами данных подтверждает гипотезу

тезу о более интенсивном возбуждении плазмонных и фононных степеней свободы в пучках нанотрубок по сравнению с индивидуальными ОУНТ, возникающем при воздействии мощного лазерного излучения, что определяет лучшие характеристики оптического ограничения. Информация, полученная методом накачки-зондирования, обнаруживает уменьшение времени восстановления суспензии после прохождения мощного лазерного импульса в суспензиях с более тонкими пучками нанотрубок, что косвенно свидетельствует о более эффективной диссипации энергии через тепловой канал в жидких материалах с более высокой степенью агрегированности нанотрубок.

Установленные закономерности могут быть положены в основу разработки технологических принципов производства наноструктурированных композитных оптических материалов во флюидном состоянии для ограничителей лазерного излучения.

Авторы выражают признательность Д.А. Виденичеву за помощь в организации измерений кинетики пропускания образцов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-03-01106-а, 13-03-01111 и 14-02-00851) и Министерства образования и науки РФ (Госконтракт 14.513.12.0003). А.В. Венедиктова и А.Ю. Власов были также поддержаны исследовательским грантом СПбГУ 12.37.127.2011 и 12.38.76.2012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vivien L., Lancon P., Riehl D., Hache F., Anglaret E. // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1789.
2. Belousova I.M., Mironova N.G., Scobelev A.G., Yur'ev M.S. // *Opt. Commun.* 2004. V. 235. P. 445.
3. Wang J., Chen Y., Blau W.J. // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 7425.
4. Rahman S., Mirza S., Sarkar A., Rayfield G.W. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2010. V. 10. P. 4805.
5. Shi Z., Lian Y., Zhou X., Gu Zh., Zhang Y., Iijima S., Gong Q., Li H., Zhang S. // *Chem. Commun.* 2000. V. 6. P. 461.
6. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. // *Phys. Rep.* 2005. V. 409. P. 47.
7. Moos G., Fasel R., Hertel T. // *J. Nanosci. Nanotech.* 2003. V. 3. P. 145.
8. Reich S., Thornsens C., Maultzsch J. *Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 215 p.
9. Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M., Johnson A.T., Yodh A.G. // *Nano Lett.* 2003. V.3. P. 269.
10. Venediktova A.V., Vlasov A.Yu., Obraztsova E.D., Videnichev D.A., Kislyakov I.M., Sokolova E.P. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 251903.
11. Vlasov A.Yu., Venediktova A.V., Videnichev D.A., Kislyakov I.M., Obraztsova E.D., Sokolova E.P. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2012. V. 249. P. 2341.
12. Arutyunyan N.R., Baklashev D.V., Obraztsova E.D. // *Eur. Phys. J. B*. 2010. V. 75. P. 163.
13. Chernov A.I., Obraztsova E.D. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2010. V. 247. P. 2805.
14. Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao A.M., Grigorian L., Richter E., Eklund P.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 3779.
15. Videnichev D.I., Belousova I.M. // *Appl. Phys. B: Las. Opt.* 2013 (in print).
16. Wei L., Li L.-J., Chan-Park M.B., Yang Y., Chen Y. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 6704.
17. Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao A.M., Grigorian L., Richter E., Eklund P.C. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 3779.
18. Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Lobach A.S., Vlasov I.I., Khomich A.V., Timoshenko V.Yu., Wenseleers W., Goovaerts E. *Nanoengineered Nanofibrous Materials*. NATO Science Series II: Mathematics, Physics, and Chemistry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. V. 169. P. 389.
19. Cagnet L., Tsybolski D.A., Rocha J.-D.R., Doyle C.D., Tour J.M., Weisman R.B. // *Science*. 2007. V. 316. P. 1465.