

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАФЕНОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СИНТЕЗИРОВАННЫХ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ

Н.Б. МАРГАРЯН^{1,2*}, Н.Э. КОКАНЯН^{3,4}, Э.П. КОКАНЯН^{5,6}

¹Национальная научная лаборатория им. А.И. Алиханяна, Ереван, Армения

²Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

³Университет Лорена, лаборатория Mate'riaux Optiques,
Photonique et Systeme's, Франция.

⁴Лаборатория Mate'riaux Optiques, Photonique et Systeme's, CentraleSupe'lec,
Университет Paris-Saclay, Франция

⁵Армянский государственный педагогический университет
имени Хачатура Абовяна, Ереван, Армения

⁶Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: n.margaryan@yerphi.am

(Поступила в редакцию 25 мая 2021 г.)

В данной работе описывается простой и эффективный метод синтеза углеродных нанотрубок и графеновых квантовых точек. Атомносиловым и сканирующим электронным микроскопами изучены топологические свойства этих наноструктур. Потенциал квантовых точек исследован методом зонда Кельвина. Для изучения образовавшихся связей и для детального структурного анализа проводится спектроскопия рамановского рассеяния. Другие самоорганизованные структуры на основе графена также выявлены с помощью рамановской спектроскопии. Кроме того, влияние рассеяния на продольных фононах на рамановский спектр также рассматривается в данной работе.

1. Введение

Как известно, графен представляет собой слой атомной толщины sp^2 -гибридизованных атомов углерода. В основном благодаря sp^2 гибридизации атомов и соответствующих сильным химическим, так называемым σ -связям, графеновые наноструктуры обладают уникальными физическими свойствами и огромным потенциалом применения [1–6]. И поэтому они вызвали большой интерес в науке и технике. Получение графеновых слоев, углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых квантовых точек (ГКТ) наиболее эффективным методом является целью многих исследовательских групп [7–12]. В мире используются разные методы для синтеза графена. В последнее десятилетие активно развиваются методы, основанные на отслоения графита. В свою очередь, отслоение в разных

жидкостях (так называемое, расщепление в жидкой фазе), как простой и эффективный метод, выделяется среди других методов [1,13,14]. Основными преимуществами этого метода являются большая площадь поверхности полученных слоев графена, простота синтеза и осаждения на подложку, комнатные условия (температура и давление), а также недорогое стоимость эксперимента и производства. Этим методом получают не только целостные слои графена, но и углеродные нанотрубки и графеновые квантовые точки. Эти углеродные наноструктуры применяются в различных сенсорах, в изображении и исследовании биологических клеток, в квантовой информатике и других областях инженерии. Поэтому очень важно изучить их физические свойства и связанные с ними физические явления. В настоящее время существует много статей, посвященных изучению физических свойств УНТ и ГКТ. В частности, в работах [7–12,15,16] представлены разные методы синтеза УНТ и ГКТ разных геометрических форм. В них геометрические особенности УНТ и ГКТ были выявлены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). С другой стороны, если углеродные наноструктуры получены путем самоорганизации, то они имеют фрактальную форму [17]. Фрактальный характер графеновых квантовых точек и некоторые физические явления в этих структурах, такие как квантовый эффект Холла, обсуждаются в различных статьях [18]. Но главным показателем графена и графеновых наноструктур, как отпечаток пальцев для людей, является спектр комбинационного рассеяния (Рамановский спектр). Рамановская спектроскопия УНТ и ГКТ обсуждаются в статьях [19–21]. В свою очередь, в публикации нашей группы [1] представлены синтез и физические свойства фрактальных графеновых слоев, полученных методом отслаивания в жидкой фазе и самоорганизации на поверхности соответствующего раствора. Но при синтезе этих графеновых слоев, путем самоорганизации также получают и другие низко-размерные структуры на основе графена. В данной работе, обсуждаются синтез и спектроскопия углеродных нанотрубок и квантовых точек, полученных в коллоидном растворе.

2. Описание эксперимента

Как известно, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ) состоит из слоев графена, связанные друг с другом с хрупкими химическими связями (π -связи). И в эксперименте порошок такого графита используется в качестве источника частиц для отслаивания. В основном процесс синтеза состоит из двух этапов. В первую очередь, графитовый порошок отслаивается в соответствующем растворе. Чтобы способствовать отслаиванию графита, в процессе синтеза используются ультразвуковые волны с частотой 40 кГц и с мощностью 55 Вт. Эти волны вызывают вращательную деформацию между слоями графита. Впоследствии хрупкие π -связи разрушаются и слои графита отделяются друг от друга. Отслаиванию графита также способствует и наличие растворителя. Таким образом, образуется коллоидный раствор, содержащий хлопья графена. Затем,

путем самоорганизации, формируются целостные слои графена, углеродные нанотрубки и графеновые квантовые точки. Дела в том, что хлопья графена супергидрофобные и отталкиваются от водяных молекул. Благодаря своей гидрофобной природе и под воздействием ультразвуковых волн графеновые хлопья объединяются и образуют графеновые слои с довольно большой поверхностью. Процесс формирования и физические свойства плоских и целостных графеновых слоев подробно обсуждаются в работе [1]. Но кроме упомянутых слоев, при определенных условиях, получают графеновые слои, имеющие параллельные трубчатые складки с определенным порядком. Эти слои и складки на них самоорганизуются и обладают фрактальными симметриями. С другой стороны, некоторые графеновые хлопья, соединенные с другими хлопьями, скручиваются в жидкости и образуют углеродные нанотрубки. Это случается, поскольку супергидрофобные атомы графена избегают от водяных молекул и тянутся друг к другу. Но, а графеновые хлопья, не соединенные с другими, скручиваются и формируют хаотично распределенные графеновые квантовые точки.

3. Исследования топологии и потенциала

В последние годы атомно-силовая микроскопия (АСМ) широко используется в качестве хорошего метода для изучения геометрических форм наноструктур. Для АСМ-анализа графеновые квантовые точки из раствора переносятся на кремниевую подложку полированного до 14 проба. Но все же, может возникнуть проблема идентификации, поскольку поверхность подложки может быть гранулированным и ГКТ могут приниматься как гранулы поверхности подложки. Для решения этой проблемы, параллельно топологии также измеряется поверхностный потенциал методом зонда Кельвина. Метод основан на измерении работы выхода. Для данной поверхности работы выхода определяется разностью $A = -e\phi - E_F$, где e – заряд электрона, ϕ – электростатический потенциал в вакууме вблизи поверхности, а E_F – уровень Ферми (электрохимический потенциал электронов) внутри материала. Член $-e\phi$ – это энергия покоя электрона в вакууме вблизи поверхности. Когда на материал подается напряжение, электростатический потенциал ϕ , создаваемый в вакууме, будет определенно ниже приложенного напряжения. Причем, эта разница зависит от работы выхода поверхности материала. Метод зонда Кельвина основан на обнаружения напряжения между образцом и зондом: $e\Delta V = A_s - A_p$, где A_s и A_p являются работами выхода материалов образца и зонда соответственно [22]. Таким образом, измерения методом зонда Кельвина упрощают идентификацию квантовых точек.

Как показано на Рис.1, все углеродные нано и микрообъекты представляют собой потенциальные ямы по отношению к кремниевой подложке. Более того, глубина потенциальных ям достигают до -400 мВ, что типично для графеновых структур [23].

Атомно-силовая микроскопия также используются для изучения геометрических форм хаотических расположенных углеродных нанотрубок. Но очень

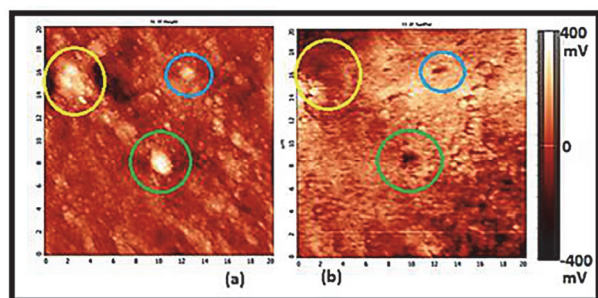


Рис.1. (а) АСМ изображение и (b) измерение потенциала углеродных квантовых точек.

часто эти изображения получают искаженными (Рис.2), потому, что когда нанотрубки пересекаются, зонд атомно-силового микроскопа взаимодействует (силами Ван-дер-Ваальса) с обоими нанотрубками и не может различить их. А поскольку упомянутые нанотрубки расположены хаотично, то такие пересечения не редкость. В таком случае, как альтернативный и более эффективный метод для изучения топологии, была использована сканирующая электронная микроскопия. Используя СЭМ, мы изучили поверхностную топологию графеновых пленок, имевшихся трубчатые складки (Рис.3). Как показывает СЭМ изображение, углеродные нанотрубки хаотично расположены в пространстве между складками. А также следует, что между двумя складками периодически находятся более мелкие складки и так дальше.

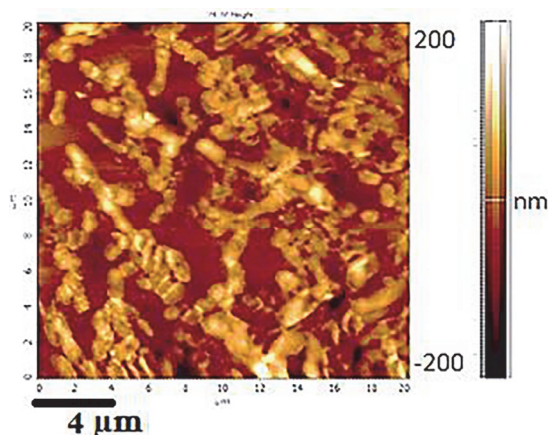


Рис.2. АСМ изображение УНТ.

4. Рамановская спектроскопия

Одним из наилучших методов структурного анализа и оценки уровня дефектов для графена и углеродных нанотрубок является рамановская спектроскопия. В наших исследованиях используется рамановский спектрометр с лазером возбуждения с длиной волны 532 нм. Поскольку спектры рамановского рассеяния для плоских графеновых слоев, полученных в нашем эксперименте, уже

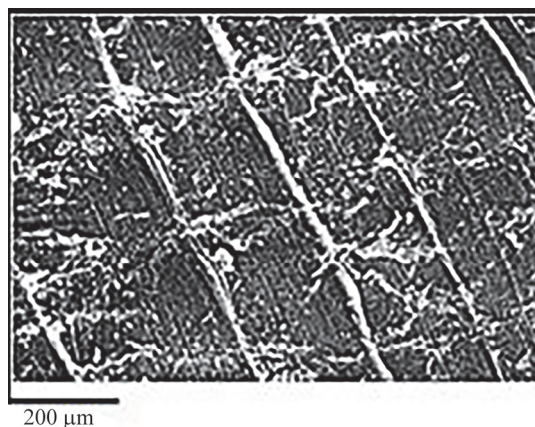


Рис.3. СЭМ изображение УНТ между складками графеновой пленки.

представлены в работе [1], в этом работе мы обсудим рамановский спектр образца представленного на рис.3.

Как видно, этот образец содержит складки и нанотрубки. Наличие упомянутых структур также выражено на спектре рамановского рассеяния. В частности, пик, расположенный примерно в 230 см^{-1} , указывает на присутствие углеродных нанотрубок [11,19,21]. Оно также известно как радиально дышащая мода (radial breathing mode), поскольку с расширением и укорочением радиуса нанотрубки. Точное местоположение этого пика зависит от радиуса нанотрубки. Если обсуждаемый пик типичен для углеродных нанотрубок, то сравнительно интенсивный пик расположенный на 1000 см^{-1} не типичен для графеновых наноструктур. Такие пики встречаются в спектрах рамановского рассеяния само собранных полимеров и углеродных колец [24]. Соответствуют они вибрациям атомов углерода большого количества и построенных кольцеобразно. Эти структуры являются планарными и называются ароматическими кольцами углерода. Их тоже называют дышащими, поскольку радиус кольца периодически изменяется в ходе вибрацией атомов. Интенсивность пика значительно превосходит интенсивность пиков G и 2D, которые соответствуют углеродным C=C связям и sp^2 гибридизованных атомов и расположены на 1585 см^{-1} и 2700 см^{-1} , соответственно. На 2950 см^{-1} находится пик, форма и местоположение которого типично для связей атомов углерода и водорода (C-H связи) [25]. Наличие таких связей объясняется тем, что изучаемая структура синтезирована в раствор воды и ацетона. По сравнению с C=C связями, C-H связи смещены в сторону высоких частот, поскольку атомы водорода 12 раз легче атомов углерода. А в свою очередь, энергетические уровни вибрацией зависят от массы согласно формуле

$$E_n = h \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

где n – это квантовое число, m – масса, k – коэффициент квазиупругости системы, а h – постоянная Планка.

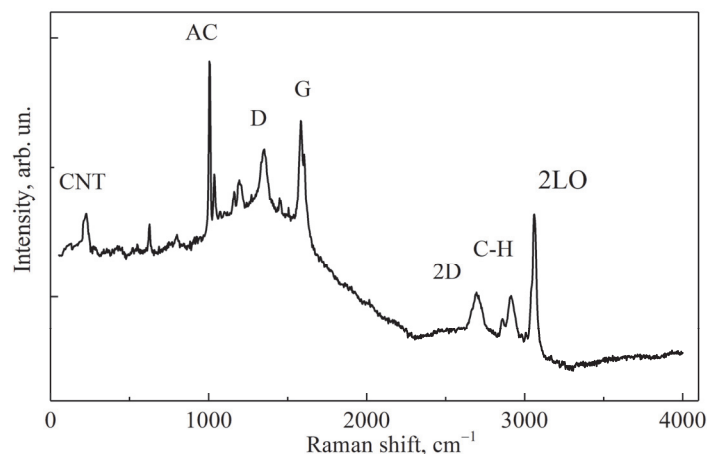


Рис.4. Рамановский спектор графеновой структуры с складками и нанотрубками.

Другой интенсивный пик размещен на приблизительно 3230 см^{-1} и на рис.4 упомянут как 2LO пик. Этот пик связан с рассеянием фотонов света на продольных оптических фононах. Такие частотные моды были замечены и на спектрах рамановского рассеяния целостных графеновых слоев [1,26], но сравнительно с малым интенсивностью.

5. Заключение

Таким образом, получены углеродные нанотрубки, графеновые квантовые точки и графеновые слои с трубчатыми, периодичными складками простым, низкотемпературным (комнатная температура) методом, на основе процессов жидко-фазового отслоения и самоорганизации. Геометрические формы и распределение этих наноструктур изучены с использованием микроскопов АСМ и СЭМ. Как следует из результатов между линейными, непрерывными складками, по принципу само подобия (или фрактальности) находятся складки с более маленьким радиусом и так далее. А между складками находятся углеродные нанотрубки, которые оказались там, изолировавшись с водяных молекул. Измерения потенциала методом зонда Кельвина показывают, что все графеновые квантовые точки являются потенциальными ямами по сравнению кремневой подложкой. На спектре рамановской спектроскопии есть пики, которые доказывают наличия углеродных нанотубок и так называемых ароматических углеродных колец, сформированных путём самоорганизации. Спектр так же содержит пик характерный для углеводных связей. Сильно выраженный пик в области $3225\text{--}325\text{ см}^{-1}$ показывает, что механизм рассеяния на продольных оптических фононах вносит существенный вклад в процесс общего рассеяния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОНКС РА в рамках научного проекта № 18Т-1С271.

ЛИТЕРАТУРА

1. **N.B. Margaryan, N.E. Kokanyan, E.P. Kokanyan.** Journal of Saudi Chemical Society, **23**, 13 (2019).
2. **I. Levchenko, S. Xu, G. Teel, D. Mariotti, M.L.R. Walker, M. Keidar.** Nat. Commun., **9**, art. numb. 879 (2018).
3. **J. Chen, C. Li, G. Shi.** Phys. Chem. Lett., **4**, 1244 (2013).
4. **I. Levchenko, K. Bazaka, Y. Ding, et al.** Appl. Phys. Rev., **5**, 011104 (2018).
5. **F. Perrozzi, S. Prezioso, L. Ottaviano.** J. Phys.: Condens. Matter, **27**, 013002 (2014).
6. **L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, et. al.** Science, **320**, 356 (2008).
7. **K. Geim, K.S. Novoselov,** Nat. Mater., **6**, 183 (2007).
8. **M.Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, P. Kim.** Phys. Rev. Lett., **98**, 206805 (2007).
9. **D. Pan, J. Zhang, Z. Li, M. Wu.** Adv. Mater., **22**, 734 (2010).
10. **W. Qian, T. Liu, F. Wei, H. Yuan.** Carbon, **41**, 1851 (2003).
11. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio.** Phys. Rep., **409**, 47 (2005).
12. **J. Zhao, M. Shaygan, J. Eckert, M. Meyyappan, M.H. Rummeli.** Nano Lett., **14**, 306 (2014).
13. **S. Haar, M. Bruna, J.X. Lian.** J. Phys. Chem. Lett., **7**, 2714 (2016).
14. **A.S. Pavlova, E.A. Obraztsova.** J. Nanophotonics, **10**(1), 012525 (2016).
15. **J. Chen et al.** FlatChem, **5**, 25 (2017).
16. **K. Safarova, A. Dvorak, R. Kubinek, M.Vujtek, A. Rek.** Modern Research and Educational Topics in Microscopy, 513, Formatex, 2007.
17. **N. Margaryan.** J. Phys. Sci. Appl., **7**(2), 46 (2017).
18. **M. Massicotte et al.** Nanotechnology, **24**, 325601 (2013).
19. **S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszyńska, A. Bachmatiuk, R.J. Kaleńczuk.** Materials Science Poland, **26**(2), 433 (2008).
20. **J. Wu, P. Wang, F. Wang, Y. Fang.** Nanomaterials **8**, 864 (2018).
21. **L. Bokobza, J. Zhang.** eXPRESS Polymer Letters, **6**(7), 601 (2012).
22. **N. Lang, W. Kohn.** Physical Review B, **3**(4), 1215 (1971).
23. **A. Nazarov et al.** Phys. Status Solidi C, **10** (7–8), 1172 (2013).
24. **R. Arenal, A.C.Y. Liu.** Appl. Phys. Lett., **91**, 211903 (2007).
25. **J.L. Koenig.** Analytical Chemistry, **65**(1), 207 (1999).
26. **A. Niilisk et al.** Carbon, **98**, 658 (2016).

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF GRAPHENE QUANTUM DOTS AND CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED IN A COLLOID SOLUTION

N.B. MARGARYAN, N.E. KOKANYAN, E.P. KOKANYAN

In this paper a simple and effective method for the synthesis of carbon nanotubes, graphene based quantum dots is described. The topological properties of these nanostructures are studied by atomic force and scanning electron microscopes. The potential of quantum dots is investigated by the Kelvin probe method. To study the formed bonds and for a detailed structural analysis, Raman spectroscopy is performed. Other self-organized structures based on graphene are also disclosed using Raman spectroscopy. The effect of photon-phonon scattering on the Raman scattering spectrum is discussed.