

На правах рукописи

ЛЕВШОВ Дмитрий Игоревич

**СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОДНОМЕРНЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСИСТЕМ**

Специальность:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2014

Работа выполнена на кафедре нанотехнологии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Юзюк Юрий Иванович

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук,
профессор **Кирпиченков Валерий Яковлевич**
Южно-Российский государственный
политехнический университет/ профессор кафедры
«Физика»

кандидат физико-математических наук,
ст. науч. сотр. **Образцова Елена Дмитриевна**
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН /
заведующая лабораторией
спектроскопии наноматериалов

Ведущая организация: **Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова**

Защита диссертации состоится **30 мая 2014** года в **14³⁰** на заседании диссертационного совета Д **212.208.05** (физико-математические науки) по спец. **01.04.07** при ЮФУ в здании НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, ауд. 411

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке им. Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/5b8dc5d8-1b2e-4588-a3e4-1b83ddb6c4c6>

Автореферат разослан

«___» апреля 2014 года

Отзывы на автореферат, заверенные подписью рецензента и печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета Д 212.208.05 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.208.05 при Южном федеральном
университете

Гегузина Г.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются новыми перспективными объектами современной физики конденсированного состояния. Их уникальные механические, оптические и тепловые свойства определяют разнообразные сферы применения, например, в области наноэлектроники, фотоники и медицины.

При создании прикладных устройств на основе нанотрубок необходимо учитывать некоторые их особенности. Во-первых, УНТ состоят всего из нескольких слоев атомов углерода и, следовательно, сверхчувствительны к взаимодействиям различного рода, так называемым «эффектам окружения». Изучение эффектов окружения требует особого подхода, основанного на работе с индивидуальными нанотрубками, при котором можно строго контролировать условия измерений и однозначно определять степень влияния внешних воздействий на фундаментальные свойства углеродных нанотрубок. Во-вторых, использование нанотрубок в функциональных устройствах затруднено отсутствием методов их контролируемого синтеза. Синтез существующими методами приводит к довольно широкому распределению нанотрубок по диаметрам, количеству слоев, углам хиральности и типу проводимости.

Невозможность синтезировать нанотрубки со стабильными заданными параметрами придает важное значение разработке и развитию новых методов определения структурных параметров и физических свойств УНТ. Среди таких методов, наряду с электрон-дифракционными, наиболее эффективным является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [1-2], который позволяет определять особенности атомной и электронной структуры и динамики решетки индивидуальных УНТ, в большой степени обуславливающие их физические свойства.

Таким образом, тема диссертации, которая посвящена решению важной задачи физики конденсированных наносистем – синтезу индивидуальных одномерных углеродных нанотрубок, экспериментальному и теоретическому

определению их структуры и особенностей динамики решетки с использованием методов спектроскопии КРС, является **актуальной** и своевременной.

Цель работы: определить колебательные и оптические свойства синтезированных индивидуальных одностенных и многостенных углеродных нанотрубок и выявить влияние на них эффектов окружения.

Для достижения цели решались следующие основные **задачи**:

- Синтез индивидуальных одно- и многостенных углеродных нанотрубок, изолированных от внешнего воздействия, методом каталитического пиролиза углеводородов.
- Определение атомной структуры синтезированных нанотрубок методами электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения.
- Определение собственных оптических и колебательных свойств множества индивидуальных изолированных структурно идентифицированных нанотрубок методом спектроскопии резонансного КРС в широком диапазоне длин волн лазерного возбуждения.
- Определение влияния эффектов окружения на собственные свойства индивидуальных УНТ.
- Выявление особенностей спектров КРС многостенных углеродных нанотрубок, в сравнении с одностенными, и формулировка критериев определения атомной структуры многостенных УНТ на основе данных спектроскопии КРС.

Научная новизна. В результате исследований **впервые**:

- применен метод КРС в комбинации с электронной дифракцией и микроскопией высокого разрешения для определения оптических и колебательных свойств индивидуальных многостенных УНТ;
- измерены спектры комбинационного рассеяния света индивидуальных структурно идентифицированных двустенных УНТ;

- экспериментально подтверждено существование взаимодействия между слоями двустенных УНТ и исследовано влияние этого эффекта на их колебательные свойства на индивидуальном уровне;
- объяснены особенности высокочастотных тангенциальных мод в спектрах КРС индивидуальных двустенных УНТ;
- разработаны дополнительные критерии для определения атомной структуры многостенных УНТ на основе метода КРС и электронной дифракции.

Практическая значимость. Полученные результаты и выводы расширяют научную информацию о фундаментальных свойствах одностенных и многостенных углеродных нанотрубок и способствуют пониманию их природы и степени влияния на них эффектов окружения. Предлагаемые эффективные критерии диагностики структуры углеродных нанотрубок с применением спектроскопии КРС должны способствовать их успешному синтезу и дальнейшему практическому применению в качестве материалов для наноэлектроники и фотоники.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Различие экспериментально полученного выражения $\omega_{\text{RBM}} = 204/d + 27$, связывающего частоту радиальной дыхательной моды и диаметр нанотрубки, с теоретическим $\omega_{\text{RBM}} = 228/d$ обусловлено взаимодействием нанотрубки с ее окружением, а именно, с подложкой и аморфным углеродом.

2. Ван-дер-ваальсово взаимодействие между слоями индивидуальных двустенных углеродных нанотрубок приводит к появлению связанных колебаний внутреннего и внешнего слоев, которые имеют частоты и условия оптического резонанса, отличные от радиальных дыхательных мод одностенных нанотрубок.

3. Сдвиг частот тангенциальных мод в спектре КРС двустенной углеродной нанотрубки вызван возникновением эффективного давления на ее внутренний слой, когда расстояние Δd между ним и внешним слоем отличается от равновесного межслойного расстояния $\Delta d = 0,68$ нм в графите.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 9th Intern. Conf. «The Science and Application of Nanotubes» (France, 2008); 5th Bilateral Russian – French Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (Москва, 2008); 11th Intern. Conf. on the Science and Application of Nanotubes (Canada, 2010); IV Междунар. Конф. "Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины (Ростов-на-Дону, 2011); Second and Third Intern Workshop on Nanophotonics and Optoelectronics (Finland, 2010, 2012); GDRI Graphene and Nanotubes Meeting (France, 2011, 2012); VIII Науч. конф. Студентов и аспирантов базовых кафедр ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону, 2012); Всеросс. конф. «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований» (Красноярск, 2013).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, в том числе в 5 статьях в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и 8 статьях и тезисах докладов в трудах всероссийских и международных конференций. Список основных публикаций автора приведен в конце автореферата, где номера ссылок снабжены литерой А.

Личный вклад автора в разработку проблемы

Определение темы и задач диссертации, анализ, обсуждение и обобщение основных результатов, выводов и научных положений, выносимых на защиту, выполнены автором совместно с научным руководителем, д-ром физ.-мат. наук Юзюком Ю.И. и с профессорами Sauvajol J.-L. и Michel T. университета Монпелье-2 (Франция). Автор принимал непосредственное участие в синтезе индивидуальных углеродных нанотрубок в лаборатории «Шарль Кулон» университета Монпелье-2,

регистрации их электронных дифрактограмм и электронных изображений в университете г. Сарагоса (Испания), лично выполнял измерения спектров КРС нанотрубок и проводил обработку экспериментальных данных по электронной дифракции и спектроскопии КРС.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 102 источников и списка собственных публикаций автора, изложенных на 131 страницах, включая 60 рисунков и 12 таблиц. Наименования публикаций автора снабжены литерой А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, апробация работы и личный вклад автора.

В **первом** разделе диссертации описана структура и физические свойства одномерных углеродных наносистем, а также проведен литературный обзор по спектроскопии КРС углеродных нанотрубок. В частности, подробно рассмотрена динамика решетки одномерных и двумерных углеродных нанотрубок, и показано состояние исследований по данной тематике к началу работы над диссертацией.

Во **втором** разделе диссертации представлены методы синтеза, локализации и анализа структуры одномерных углеродных наносистем, использованные автором при выполнении диссертационной работы. В частности, синтез индивидуальных горизонтально ориентированных углеродных нанотрубок осуществлялся методом химического осаждения из парогазовой фазы (CCVD) на подложках специальной топологии таким образом, чтобы нанотрубки оказывались частично подвешенными (рис. 1). Этим способом достигалось минимальное взаимодействие наносистем с

окружением. Синтез проводили в атмосфере аргона и водорода при температурах 1170...1270 К, при этом в качестве источника углерода использовали или метан, или этанол. В качестве катализатора применяли либо водный раствор FeCl_3 с концентрацией 0,01...0,1 М, либо эпитаксиальный слой Fe толщиной 5 Å.

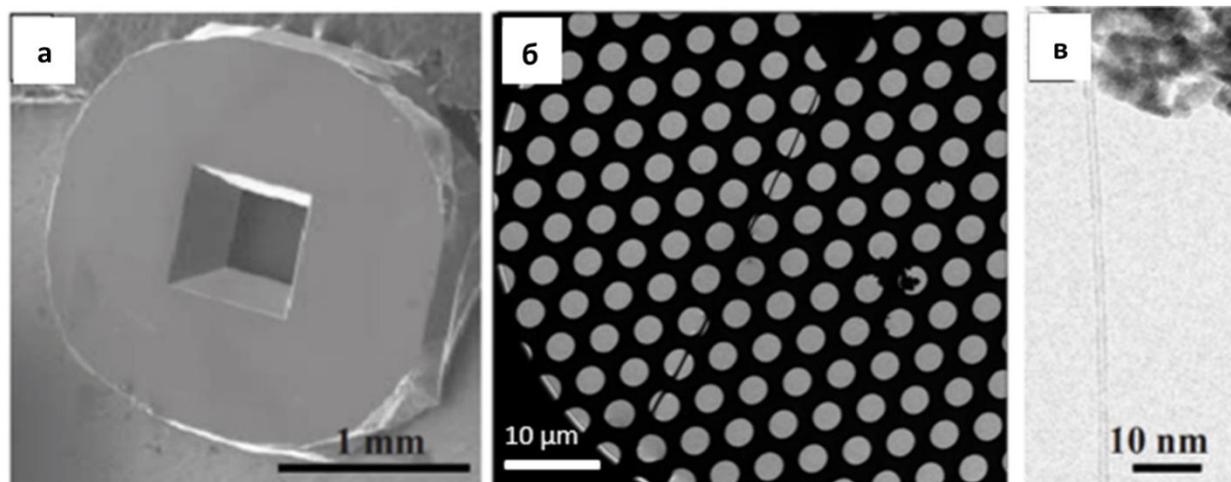


Рисунок 1 - Подложка для синтеза УНТ (перфорированная мембрана с нанесенными нанотрубками в данном разрешении не видна) – (а); ее электронное изображение в более высоком разрешении, где темные линии соответствуют нанотрубкам - (б) и электронное изображение индивидуальной нанотрубки, подвешенной в одном из отверстий подложки - (в)

Для определения местоположения нанотрубок на образце применяли методы сканирующей электронной микроскопии и картирования КРС. Трансмиссионные электронные изображения высокого разрешения и электронные дифрактограммы индивидуальных нанотрубок были получены на микроскопе FEI Titan Cubed, при ускоряющем напряжении 80 кВ и при коротких временах съемки (менее 5 с для каждой электронной дифрактограммы), чтобы избежать повреждения нанотрубок электронным пучком. В приведенном далее литературном обзоре по существующим методам анализа электронных дифрактограмм углеродных нанотрубок представлены способы определения их структурных параметров (диаметра d , угла хиральности θ , а также индексов хиральности n, m).

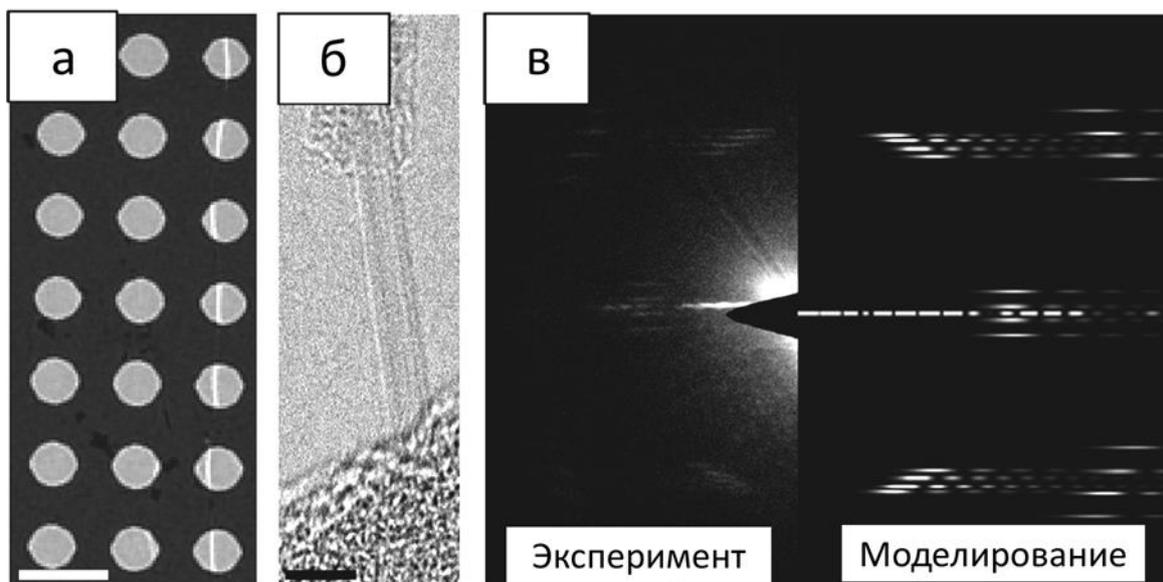


Рисунок 2 –Электронно-микроскопические изображения (а и б) и электронная дифрактограмма (в) синтезированной нами индивидуальной двустенной нанотрубки (12, 8)@(16, 14)

В заключительной части раздела приведены конкретные примеры обработки электронных изображений и электронных дифрактограмм (рис. 2) синтезированных нами индивидуальных одно- и двустенных углеродных нанотрубок. Обсуждаются существующие трудности и неоднозначности при определении структурных параметров углеродных нанотрубок на основе электронной дифракции, а также разработанный автором программный код, использующий данные динамики решетки одно- и многостенных нанотрубок и позволяющий на порядок уменьшить время, требуемое для присвоения им индексов хиральности.

В **третьем** разделе приведены результаты исследования динамики решетки индивидуальных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) методом спектроскопии КРС. В силу резонансного характера оптических свойств УНТ (рис. 3) автор использовал максимально широкий набор длин волн лазерного возбуждения: 458, 476, 488, 514, 532, 568...633, 647, 676 и 710...900 нм (дискретные лазеры Ar⁺, Kr⁺, He-Ne и лазеры с

перестраиваемой длиной волны Ti: sapphire, Dye laser). Рассеянный свет собирался с использованием 100x объектива (N.A. = 0.95) в конфигурации обратного рассеяния. Во всех измерениях поляризация падающего и рассеянного света была параллельна оси нанотрубки. Чтобы избежать нагревания нанотрубок, мощность лазерного излучения не превышала 50 мкВт.

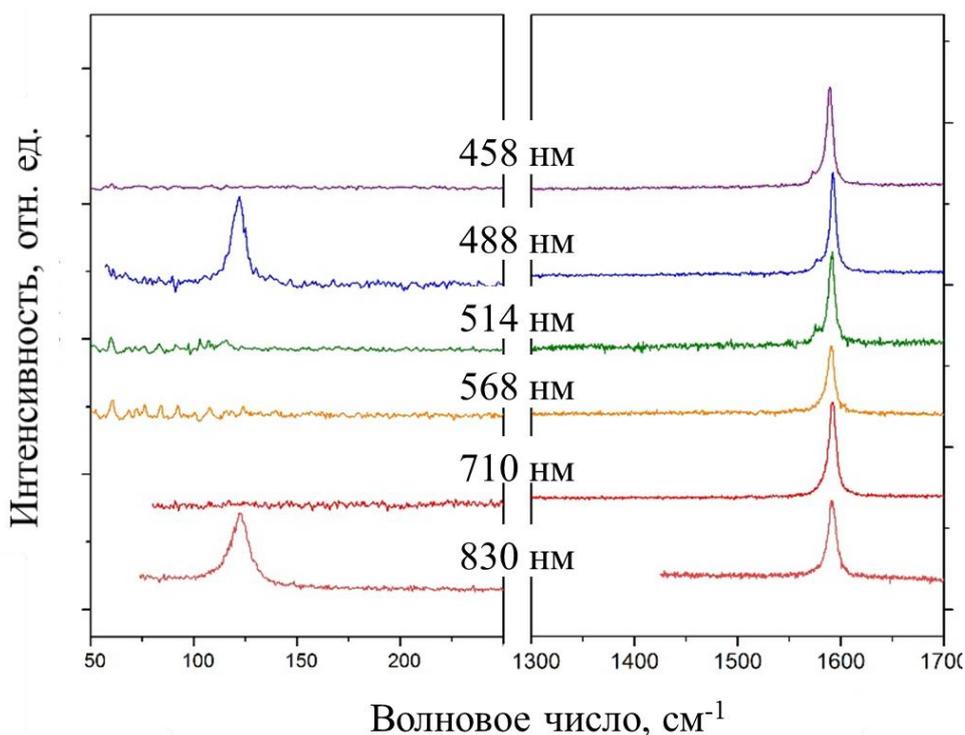


Рисунок 3 –Низко- и высокочастотные области спектров КРС индивидуальной одностенной нанотрубки (24,8), измеренные на разных длинах волн лазерного возбуждения

Использованная автором комбинация методов электронной дифракции и спектроскопии резонансного КРС позволила изучать структуры с известной геометрией и таким образом избежать неоднозначности при интерпретации экспериментальных данных. В частности, в результате анализа спектров КРС ряда индивидуальных подвешенных ОУНТ (рис. 3) было установлено, что частоты их радиальных дыхательных мод (РДМ) подчиняются выражению:

$$\omega_{\text{РДМ}} = \frac{204 \text{ нм} \cdot \text{см}^{-1}}{d} + 27 \text{ см}^{-1} \quad (1)$$

где d – диаметр нанотрубки. Это противоречит теоретическому выражению $\omega_{\text{РДМ}} = 228/d$, предсказанному в теории упругости [3] для идеальных и изолированных от окружения углеродных нанотрубок.

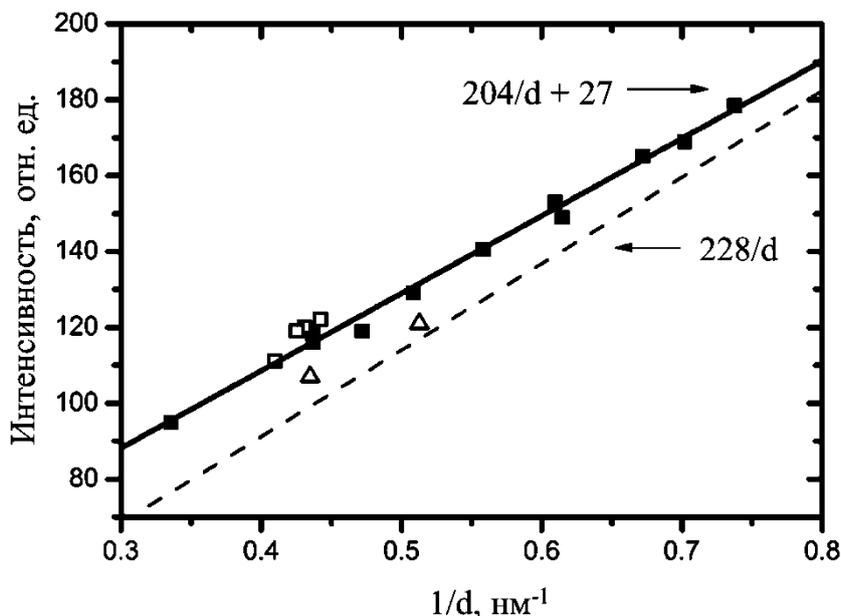


Рисунок 4 – Экспериментальная зависимость частоты радиальной дыхательной моды как функция $1/d$. Открытые символы соответствуют синтезированным в этой работе нанотрубкам, сплошные – нанотрубкам, полученным ранее аналогичным методом в группе Sauvajol J.-L. [4]

Для объяснения наблюдаемых отклонений были рассмотрены следующие эффекты:

- появление различного рода деформаций в одностенных нанотрубках в процессе охлаждения образца после синтеза,
- влияние атмосферного давления на спектры КРС ОУНТ,
- изменение упругих констант ОУНТ,
- загрязнение нанотрубок аморфным углеродом и другими химическими веществами,
- взаимодействие нанотрубок с подложкой.

К примеру, нами было исследовано [A4, A5, A9] воздействие одноосных деформаций на одностенные нанотрубки в композитном материале ОУНТ@полимер. Обнаружено, что деформации такого рода вызывают сдвиг частот G-моды, но никак не влияют на радиальные дыхательные моды (рис. 5) [A10, A11]. Так как в индивидуальных нанотрубках подобных изменений не было обнаружено, влияние одноосных деформаций было отклонено.

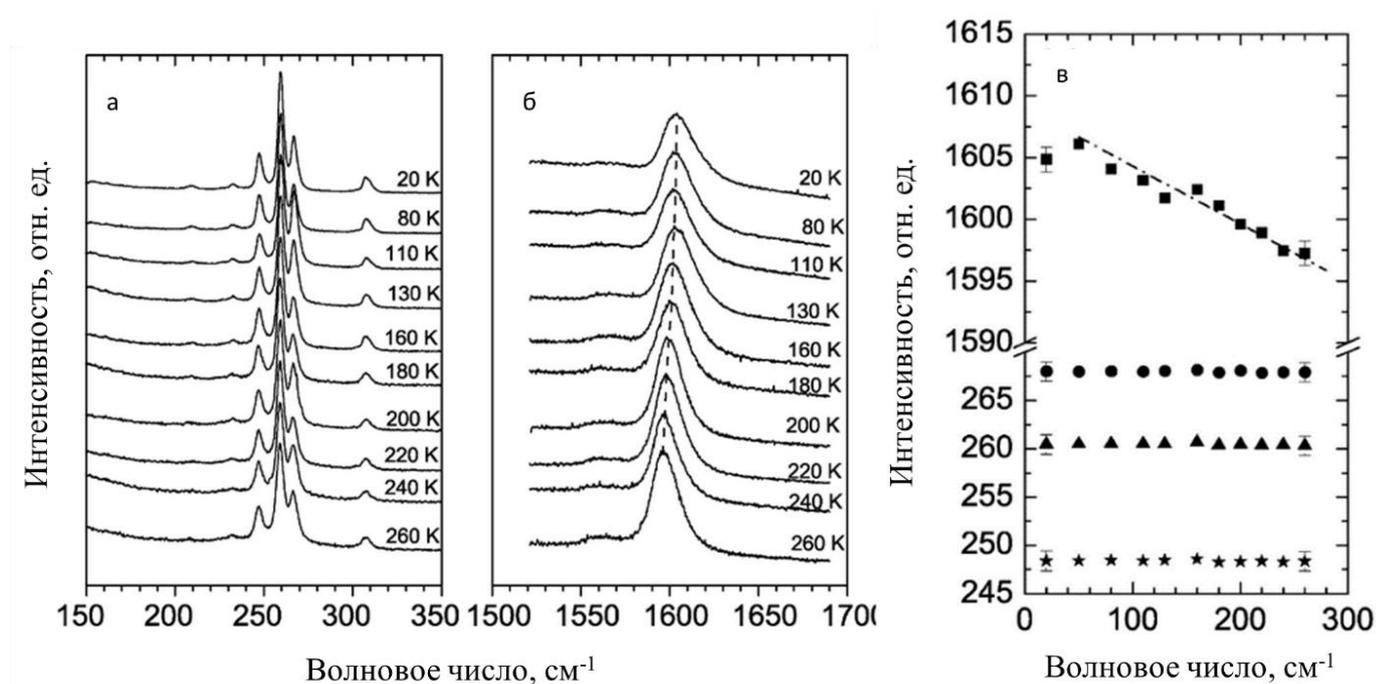


Рисунок 5 - Спектры КРС радиальных дыхательных (РДМ) и тангенциальных G- мод в температурном диапазоне 20...260 К для одностенных нанотрубок в полимерной матрице. Одноосные деформации создаются при охлаждении из-за разницы коэффициентов теплового расширения полимера и нанотрубок

Нами было показано, что наиболее вероятные причины отклонения экспериментальных данных от теоретических заключаются во взаимодействии нанотрубки и подложки, а также в адсорбции аморфного углерода на поверхность нанотрубки. Для объяснения взаимодействий ОУНТ с подложкой была адаптирована континуальная теория упругих колебаний одностенных нанотрубок [3] и получена следующая формула:

$$\omega = \left(\frac{226}{d}\right) \sqrt{1 + Cd^2} \quad (2)$$

где $C = 0,065 \text{ нм}^{-2}$ для синтезированных нами индивидуальных ОУНТ.

Таблица 1 - Сравнение экспериментальных частот РДМ для исследованных индивидуальных ОУНТ с расчетами по эмпирической формуле (1) и теоретической формуле (2)

#	d , нм	ω_{exp} , см^{-1}	$\Delta\omega$ (формула 2), см^{-1}
1	1.43	169	-1.6
2	1.49	165	0.6
3	1.63	149	-3.4
4	1.64	153	1.6
5	1.79	141	-0.5
6	1.97	129	-1.9
7	2.29	119	2.1
8	2.29	116	-1
9	2.98	95	-3.5
10	1.36	178	0.3
11	2.12	119	-4.7
12	2.32	120	4.1
13	2.26	122	3.9
14	2.44	111	-0.9
15	2.35	119	4.2

Проведенные расчеты (табл. 1) показывают, что континуальная теория упругих колебаний нанотрубок [3] хорошо описывает взаимодействие УНТ с окружением. Описанные в третьем разделе результаты позволили сформулировать *первое* научное положение, выносимое на защиту.

В **четвертом** разделе описаны результаты исследования собственных оптических и колебательных свойств индивидуальных двустенных углеродных нанотрубок. В общей сложности было изучено 13 структурно-идентифицированных двустенных нанотрубок (ДУНТ), имеющих различную геометрию слоев и тип проводимости [А6, А13].

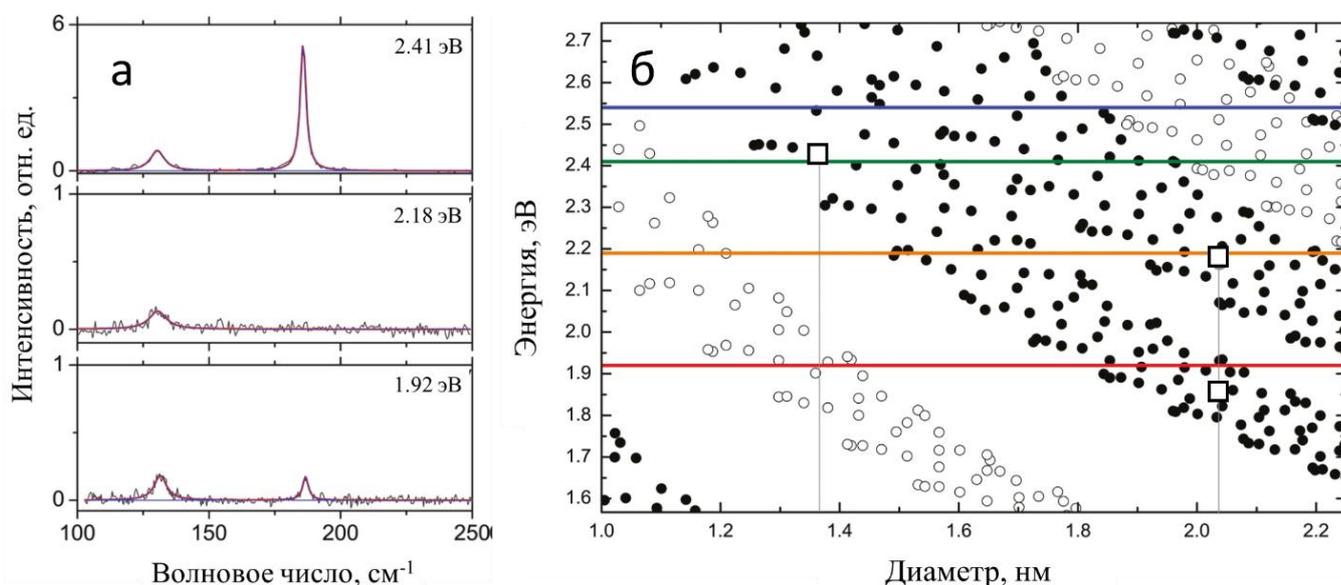


Рисунок 6 - Низкочастотная область спектра КРС нанотрубки (12,8)@(16,14) - (а) и условия резонанса (б) для этой ДУНТ, где квадратные символы соответствуют энергиям переходов в двустенной нанотрубке, а горизонтальные линии – использованным в эксперименте энергиям возбуждения

Мы подробно описали [A1, A3] эффект взаимодействия между слоями двустенной нанотрубки и его влияние на спектры КРС, в частности, на радиальные моды (рис. 6). При сравнении частот дыхательно-подобных мод (ДПМ) в двустенной нанотрубке с частотами РДМ соответствующих одностенных нанотрубок (рис. 7) мы обнаружили [A1, A8, A12] значительные частотные сдвиги радиальных мод в ДУНТ. Например, при $E_{\text{лазер}} = 1,92$ и $2,41$ эВ в спектрах двустенной УНТ (12, 8) @ (16, 14) наблюдаются 2 интенсивные компоненты на 133 и 186 см^{-1} (см. рис. 6 и рис. 7), тогда как в ОУНТ соответствующие моды имеют частоты 128 и $174,6$ см^{-1} .

Было показано [A2, A7], что вследствие этого все соотношения $\omega_{\text{РДМ}}(d)$, полученные для индивидуальных ОУНТ и широко используемые в литературе, не работают для двустенных нанотрубок и приводят к ложному присвоению индексов хиральности ДУНТ.

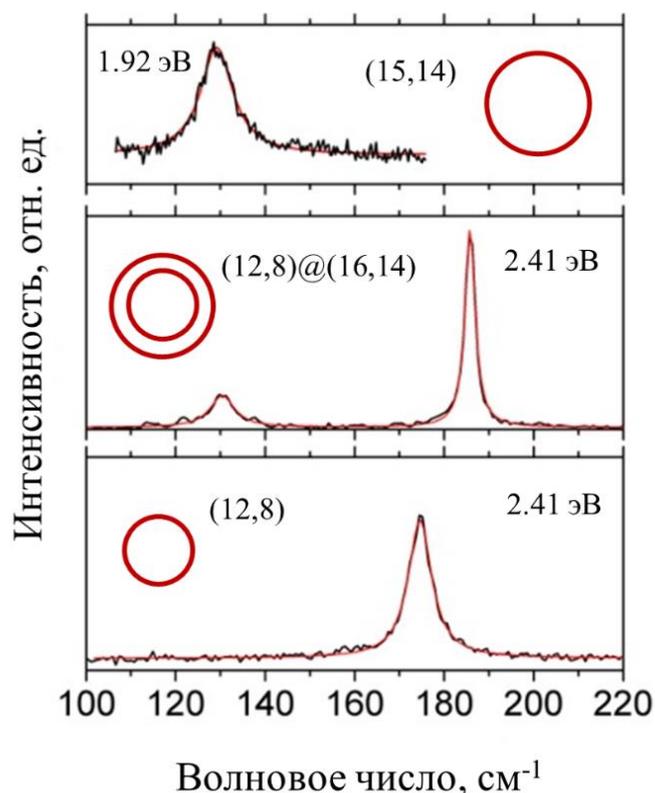


Рисунок 7– Сравнение низкочастотной области спектра КРС двустенной УНТ (12,8)@(16,14) (в центре) и соответствующих одностенных нанотрубок (12,8) (снизу) и (15,14) (сверху). ОУНТ (15,14) и (16,14) имеют близкие диаметры и, следовательно, схожие частоты радиальных мод

Более того, нами были обнаружены изменения условий оптического резонанса в ДУНТ. Так, резонанс лишь одного слоя двустенной трубки на 1,92 и 2,41 эВ (см. рис. 6, б) позволял наблюдать радиальные дыхательные моды обоих слоев (см. соответствующие спектры на рис. 6, а), что противоречит условиям резонанса для ОУНТ.

Все наблюдаемые эффекты хорошо описываются в рамках ван-дер-ваальсова взаимодействия между слоями двустенной нанотрубки, приводящего к появлению связанных колебательных мод в ДУНТ (рисунок 8). Для численного описания подобных колебаний были рассмотрены несколько моделей, в частности дискретная теория Попова В. с соавторами [5] и непрерывная теория упругих колебаний ДУНТ Рошала С.Б. с соавторами [3]. Сравнение экспериментальных данных с расчетами частот ДПМ в рамках двух моделей представлено в табл. 2.

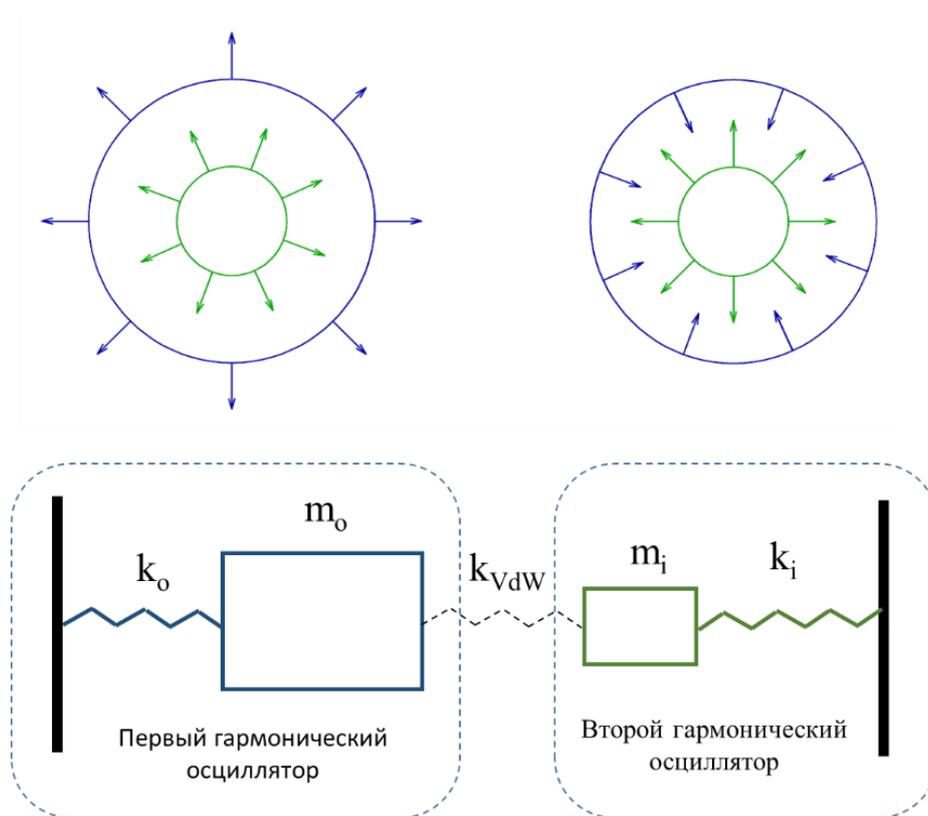


Рисунок 8 - Ван-дер-ваальсово взаимодействие между слоями двустенной нанотрубки (снизу) и соответствующие связанные моды (сверху)

Таблица 2 – Сравнение отклонений между экспериментальными частотами ω_L^{exp} и ω_H^{exp} (5 и 6 колонки) дыхательно-подобных мод 7 индивидуальных двустенных нанотрубок и частотами, рассчитанными в рамках дискретной (7 - 8 колонки) по работе [5] и непрерывной (9 - 10 колонки) по работе [3] теорий. Диаметры представлены в нм, частоты в см^{-1}

#	Индексы (n,m)	d_i	d_o	ω_L^{exp}	ω_H^{exp}	$\Delta\omega_L^{(1)}$	$\Delta\omega_H^{(1)}$	$\Delta\omega_L^{(2)}$	$\Delta\omega_H^{(2)}$
1	(12,8)@(16,14)	1,37	2.04	133	186	3	0	-0.26	0.5
2	(13,9)@(24,7)	1,50	2.21	123	169	4	1	-0.3	0.5
3	(14,7)@(20,10)	1,45	2.07	127	170	-7	12	-0.2	0.3
4	(18,2)@(20,12)	1,49	2.19	122	167	6	4	-0.3	0.4
5	(22,11)@(27,17)	2,28	3.01	98	121	-2	13	0.1	-0.2
6	(23,5)@(22,17)	2,03	2.65	113	154	-5	-9	0.1	-1.3
7	(21,4)@(20,16)	1,82	2.45	111.5	154	4.5	0	-1.4	5.4

Нами было установлено, что непрерывная теория упругих колебаний Рошаля С. Б. и соавторов [3] гораздо лучше описывает поведение низкочастотных радиальных дыхательно-подобных мод двустенных нанотрубок. В некоторых случаях отклонение между теорией и экспериментом составляет всего $0,1 \text{ см}^{-1}$ (в том числе для ДУНТ (12, 8) @ (16, 14) – см. рис. 6, а). Представленные в первой части четвертого раздела результаты позволили сформулировать *второе* научное положение, выносимое на защиту.

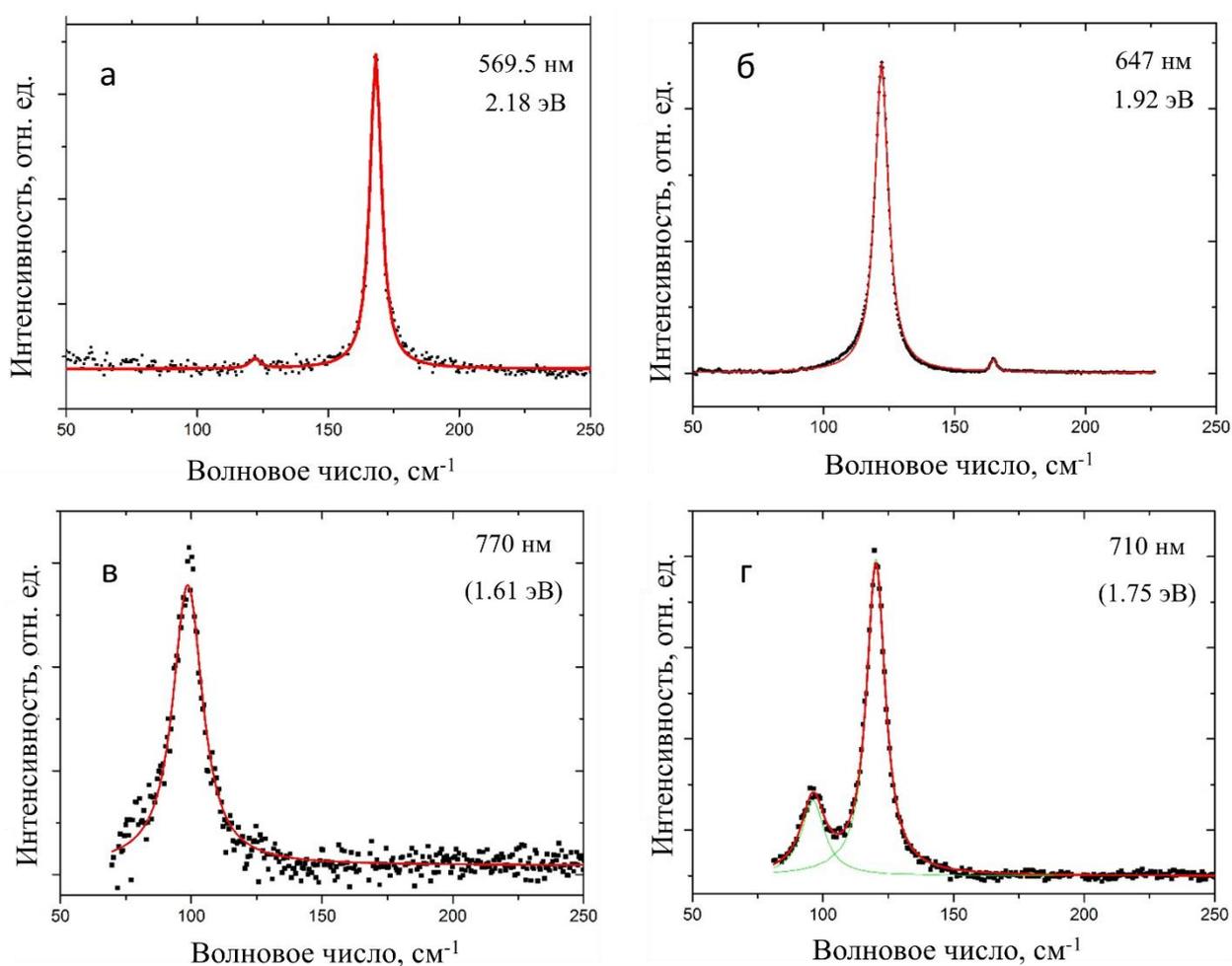


Рисунок 9 - Радиальные дыхательные моды ДУНТ (13, 9) @ (24, 7) (а и б) и ДУНТ (22, 11) @ (27, 17) (в и г), измеренные на различных длинах волн лазерного возбуждения, причем в случаях (а) и (в) при резонансе одного слоя отсутствуют сигнал от другого

Далее в работе показано, что эффект ван-дер-ваальсова взаимодействия имеет универсальный характер и проявляется в двустенных нанотрубках различной геометрии. Более того, нами проведено сравнение наших экспериментальных результатов с результатами измерений спектров индивидуальных ДУНТ, полученных Liu K. и соавторами в работе [6]. Нами отмечаются и обсуждаются наблюдаемые несоответствия и причины их появления. В частности, авторы работы [6] утверждают, что при резонансе должны всегда наблюдаться оба РДМ пика. Однако наши наблюдения показывают, что для ряда нанотрубок на определенных длинах волн возбуждения присутствует лишь одна компонента (рис. 9, а и в), тогда как на других длинах волн – две (рис. 9, б и г).

В заключительной части раздела представлено исследование высокочастотных тангенциальных мод ДУНТ. Мы сравнили экспериментальные спектры КРС двустенных и соответствующих им изолированных одностенных нанотрубок и обнаружили, что тангенциальные моды ДУНТ проявляют два типа поведения. Первый из них наблюдается, например, в двустенной нанотрубке (12, 8)@(16, 4) – рис. 10, а. В этой нанотрубке при энергии лазерного излучения $E_{\text{лазер}} = 2,54$ эВ нами обнаружены 2 компоненты G-полосы, что соответствует сигналу только от внутреннего слоя. При энергиях возбуждения $E_{\text{лазер}} = 2,41$ и $2,18$ эВ полоса состоит из 3-х компонент, равных 1590 , 1570 и $1564,5$ см^{-1} . Это подразумевает суперпозиции мод обоих слоев ДУНТ. Наконец, при $E_{\text{лазер}} = 1,92$ эВ обнаружена только одна интенсивная компонента на 1589 см^{-1} с небольшой слабой составляющей вблизи 1570 см^{-1} . В этом случае в резонансе находится только внешний слой ДУНТ. Сравнивая частоты тангенциальных мод ДУНТ и ОУНТ мы сделали вывод, что для первого типа поведения отсутствует какой-либо существенный сдвиг тангенциальных мод в сравнении с одностенными трубками.

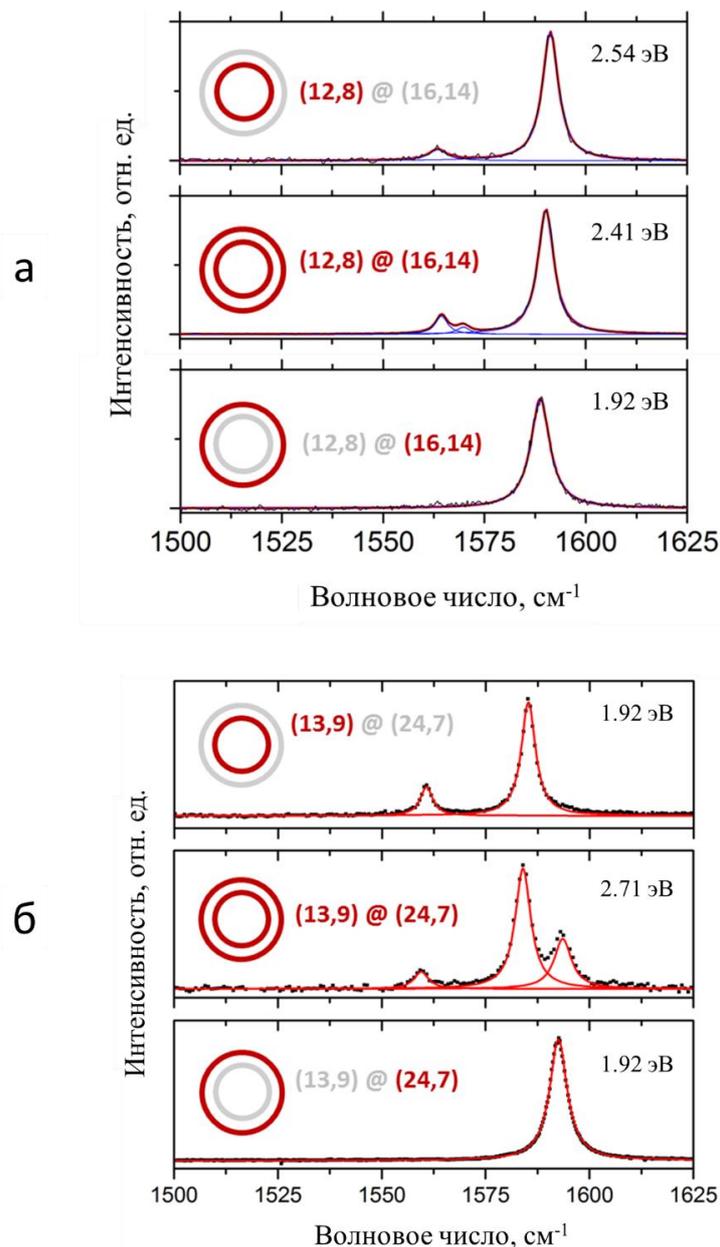


Рисунок 10 - Высокочастотная область спектров КРС (тангенциальные моды) ДУНТ (а) (12,8)@(16,14) и (б) (13,9)@(24,7); серым цветом выделена нанотрубка вне резонанса, ярким – в резонансе

Второй тип поведения тангенциальных мод показано на рисунке 10, б на примере нанотрубки (13, 9)@(24, 7). Для этой нанотрубки удалось также по отдельности измерить G-линии внутреннего (2,41 эВ) и внешнего слоев (1,92 эВ). При $E_{\text{лазер}} = 2,54$ эВ обнаружен отклик от двух нанотрубок одновременно. Показано, что частота ТО и LO мод внутреннего слоя на $7 \dots 9$ см^{-1} сдвинута в сторону низких частот по сравнению с частотами ОУНТ.

Упомянутый выше сдвиг тангенциальных мод был объяснен возникновением давления $P_{теор}$ [6] на внутренние слои нанотрубки при отклонении межслойного расстояния от оптимального значения $\Delta d = 0.68$ нм. Оценки частотных сдвигов как функции Δd (табл. 3) согласуются с экспериментально наблюдаемыми Lebedkin S. и соавторами в работе [7] зависимостями частот тангенциальных мод одностенных нанотрубок от внешнего давления $P_{эсп}$. Описанные в заключительной части четвертого раздела результаты позволили сформулировать *третье* научное положение, выносимое на защиту.

Таблица 3 - Сравнение двух экспериментально наблюдаемых типов поведения высокочастотных тангенциальных мод ДУНТ с индексами хиральности (n, m) , расстояниями между стенками, Δd , давлениями, P , определенными в работах [6, 7] и экспериментальными, $\omega_{ТО}^{exp}$ и $\omega_{ЛО}^{exp}$, и теоретически определенными, $\omega_{ТО}^{theory}$ и $\omega_{ЛО}^{theory}$, частотами и разностями между частотами мод, $\Delta\omega_{ТО}$ и $\Delta\omega_{ЛО}$

#	(n,m)	d	Δd	$P_{теор}$ по [6]	$\omega_{ТО}^{exp}$	$\omega_{ЛО}^{exp}$	$\omega_{ТО}^{theory}$	$\omega_{ЛО}^{theory}$	$\Delta\omega_{ТО}$	$\Delta\omega_{ЛО}$	$P_{эсп}$ по [7]
1	(13,9)	1,5	0,71	-1,2	1560	1584	1569	1591	9	7	-1
	(24,7)	2,21			-	1592	-	1591	-	-	
2	(12,8)	1,37	0,68	0	1564,5	1590	1565	1591	0.5	1	~0
	(16,4)	2,04			1570	1590	1573	1591	3	1	

В **Заключении** сформулированы основные результаты и выводы:

1. Методом осаждения из парогазовой фазы синтезированы индивидуальные одно- и многостенные углеродные нанотрубки, изолированные от внешнего окружения.

2. Методами электронной дифракции и электронной микроскопии определена геометрическая структура полученных одно- и многостенных нанотрубок и разработан программный код для оптимизации и

автоматизации данной процедуры с привлечением спектральных данных.

3. Методом спектроскопии резонансного КРС в широком диапазоне длин волн лазерного возбуждения определены собственные оптические и колебательные свойства индивидуальных изолированных нанотрубок с установленной геометрией.

4. Комбинация методов электронной дифракции и спектроскопии резонансного КРС позволяет избежать неоднозначности в интерпретации экспериментальных данных по динамике решетки.

5. Экспериментально получены зависимости $\omega_{\text{РДМ}}(d)$ для одностенных УНТ от различных эффектов внешнего воздействия: давления, допирования и взаимодействия с воздухом и аморфным углеродом.

6. Отклонение от теоретических расчетов экспериментально полученного выражения $\omega_{\text{РДМ}} = 204/d+27$ объясняется взаимодействием нанотрубки с подложкой и аморфным углеродом.

7. Впервые измерены спектры КРС индивидуальных двустенных углеродных нанотрубок и обнаружен эффект ван-дер-Ваальсового взаимодействия между слоями двустенных УНТ, приводящий к появлению связанных мод и изменению условий оптического резонанса.

8. Впервые обнаружен сдвиг тангенциальных мод двустенных УНТ в их спектрах КРС.

9. Обнаруженный сдвиг частот тангенциальных мод в спектрах КРС двустенных УНТ вызван возникновением давления на внутренние слои УНТ при отклонении межслойного расстояния в них от значения $\Delta d = 0.68$ нм.

Список цитируемой литературы

1. Saito, R. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. / R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio and M. S. Dresselhaus // Advances in Physics – 2011. – V. 60. - Issue 3. – P. 413-550.

2. Thomsen, C. Raman Scattering in Carbon Nanotubes, Light Scattering in Solid. IX Topics / C. Thomsen, and S. Reich // Appl. Physics. – 2007. – V. 108. - P. 115–232.
3. Rochal, S. Two-dimensional elasticity determines the low-frequency dynamics of single- and double-walled carbon nanotubes / S. B. Rochal, V. L. Lorman, Yu. I. Yuzyuk // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 88. – Issue 23. – P. 235435 (1 - 6).
4. Meyer, J. Raman Modes of Index-Identified Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes / J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moreac, A. Neumann, G. S. Duesberg, S.r Roth, J.-L. Sauvajol // Phys. Rev. Lett. - 2005. -V. 95.- Issue 21.- P. 217401 (1-4).
5. Popov, V. N. Two-dimensional elasticity determines the low-frequency dynamics of single- and double-walled carbon nanotubes / V. N. Popov, L. Henrard // Phys. Rev. B – 2002. – V. 65. – Issue 23 – P. 235415(1 - 6).
6. Liu, K. Quantum-coupled radial-breathing oscillations in double-walled carbon nanotubes/ K. Liu, X. Hong, M. Wu, F. Xiao, W. Wang, X. Bai, J. W. Ager, S. Aloni, A. Zettl, E. Wang, F. Wang // Nature Commun. - 2013. – V. 4.–P. 1375 (1-6).
7. Lebedkin, S. Raman study of individually dispersed single-walled carbon nanotubes under pressure / S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes // Phys. Rev. B – 2006. – V. 73 – P. 094109 (1-12).

Основные публикации автора:

A1. **Levshov, D.** Comparative Raman Study of Individual Double-Walled Carbon Nanotubes and Single-Walled Carbon Nanotubes /**D. Levshov**, T. Michel, T. Than, M. Paillet, R. Arenal, V. Jourdain, Yu. I. Yuzyuk, and J.-L. Sauvajol // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. - 2013. - V. 8. – Issue 1. – P. 9 - 15.

A2. Parret, R. Raman Spectroscopy on Individual Identified Carbon Nanotubes / R. Parret, **D. Levshov**, T. X. Than, D. Nakabayashi, T. Michel, M. Paillet, R. Arenal, V. N. Popov, V. Jourdain, Yu. I. Yuzyuk, A. A. Zahab, J.-L. Sauvajol // Mater. Res. Soc. Symp. Proc.– 2012. - V. 1407. – P. 1-8.

A3. **Levshov, D.I.** Experimental Evidence of a Mechanical Coupling between Layers in an Individual Double-Walled Carbon Nanotube/ D.I. Levshov, Yu. I. Yuzyuk, T.X. Than, R. Arenal, V.N. Popov, R. Parret, M. Paillet, V. Jourdain, A.A. Zahab, T. Michel, J.-L. Sauvajol // Nano letters. - 2011. - V.11. Issue 11. – P. 4800 – 4804.

A4. **Levshov, D.I.** Raman Study of Uniaxial Strain in Individual Single - Wall Carbon Nanotubes induced by Temperature changes / D.I Levshov, Yu. I. Yuzyuk, T. Michel, L. Alvarez, J. - L. Sauvajol, C. Voisin, P. Roussignol, S. Berger // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. -2012. - V. 7. P. 77 – 80.

A5. **Levshov, D.I.** Raman Probing of Uniaxial Strain in Individual Single - Wall Carbon Nanotubes in a Composite Material / D.I. Levshov, Yu. I. Yuzyuk, T. Michel, L. Alvarez, J. - L. Sauvajol, C. Voisin, S. Berger, P. Roussignol // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 16210 – 16214.

A6. **Левшов, Д.И.** Экспериментальное подтверждение механического взаимодействия между слоями в индивидуальной двустенной углеродной нанотрубке / Д. И. Левшов // Материалы VIII Научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, ЮФУ, Ростов-на-Дону. – 2012. - С. 228.

A7. Michel, T. Raman spectroscopy of individual double - walled carbon nanotubes / T. Michel, **D. Levshov**, T. X. Than, R. Arenal, V. N. Popov, R. Parret, M. Paillet, V. Jourdain, A. A. Zahab, Yu. I. Yuzyuk, J. - L. Sauvajol // Mat. of the 3^d Intern. Workshop on Nanophotonics and Optoelectronics, 2012, Polvijarvi, Finland. – 2012. – P. 4.

A8. **Levshov, D.** Relation between structure and phonons in individual single- and double-walled carbon nanotubes / D. Levshov, T. Michel, R. Arenal, M. Paillet, Yu. I. Yuzyuk, J. - L. Sauvajol // Mat. of the 3^d Intern. Workshop on Nanophotonics and Optoelectronics, 2012, Polvijarvi, Finland. – 2012. – P. 67.

A9. **Levshov, D.I.** Raman probing of uniaxial strain of individual single-wall carbon nanotubes dispersed in gelatin / D.I. Levshov, Yu.I. Yuzyuk, C. Voisin, S. Berger, P. Roussignol, L. Alvarez, J. - L. Sauvajol // Mat. of the 9th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Montpellier, France. – 2008. – P. 110.

A10. **Levshov, D.I.** Raman study of carbon nanotubes embedded in a gelatine matrix/ D.I. Levshov, Yu.I. Yuzyuk, C. Voisin, S. Berger, P. Roussignol, L. Alvarez, J.-L. Sauvajol // Abstracts of the 5th bilateral Russian - french workshop on Nanosciences and Nanotechnologies, Moscow, GPI RAS. – 2008. – P. 50.

A11. **Levshov, D.I.** Raman Probing of Uniaxial Strain in Individual Single - Wall Carbon Nanotubes in a Composite Material / D. I. Levshov, Yu. I. Yuzyuk, T. Michel, C. Voisin, L. Alvarez, S. Berger, P. Roussignol, J.-L. Sauvajol // Mat. of the 2^d Intern. Workshop on Nanophotonics and Optoelectronics, 2010, Koli, Finland. – 2010. – P. 62.

A12. **Левшов, Д.И.** Исследование индивидуальных одно- и многостенных углеродных нанотрубок методами рамановской спектроскопии и электронной микроскопии / Д. И. Левшов // Тезисы докладов IV Международной конференции "Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины", Ростов-на-Дону. – 2011. – С. 147.

A13. **Левшов, Д.И.** Исследования свойств индивидуальных изолированных двустенных углеродных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Д.И. Левшов, Ю. И. Юзюк // Тезисы докладов всерос. конф. «Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований», Красноярск. - 2013. – С. 34.