ПРЕИМУЩЕСТВА УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

С. И. Исаенко¹, Т. Г. Шумилова¹, В. А. Казаков²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

s.i.isaenko@gmail.com

²Центр Келдыша, Москва

Проанализированы особенности спектров слабоупорядоченных графитоподобных веществ при возбуждении комбинационного рассеяния света лазерами с разной длиной волны — 633, 515 и 244 нм. Показаны преимущества использования ультрафиолетовой рамановской спектроскопии (244 нм) по сравнению с видимой (633, 515 нм). Впервые описаны спектроскопические характеристики нанокристаллического графита, стеклоподобного углерода и шунгита, полученные на ультрафиолетовом излучении. Особенности метода ультрафиолетовой спектроскопии комбинационного рассеяния света могут быть полезны для проведения фазового анализа поликомпонентных углеродных веществ, содержащих sp^2 - и sp^3 -углерод.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, наноструктурированное вещество, графит, шунгит, стеклоуглерод.

ADVANTAGES OF ULTRAVIOLET RAMAN SPECTROSCOPY FOR STUDY OF NANOSTRUCTURED CARBON SUBSTANCES

S. I. Isaenko¹, T. G. Shumilova¹, V. A. Kazakov²

¹Institute of Geology of Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²Keldysh Center, Moscow

The features of the spectra of weakly ordered graphite-like substances upon excitation of Raman scattering by lasers of different wavelengths (633, 515, and 244 nm) have been analyzed. The advantages of the ultra-violet Raman spectroscopy (244 nm) in comparison to visible (633, 514 nm) have been presented. For the first time spectroscopic characteristics of nanocrystalline graphite, glass-like carbon and shungite, obtained on ultraviolet radiation are described. Features of the method of ultraviolet Raman spectroscopy can be useful for carrying out a phase analysis of multicomponent carbon substances containing sp^2 - and sp^3 -carbons.

Keywords: Raman spectroscopy, nanostructured matter, graphite, shungite, glassy carbon.

Введение

Рамановская спектроскопия, или спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия), на сегодняшний день является одним из самых востребованных инструментов при исследовании наноструктурированного углеродного вещества (УВ). По спектрам комбинационного рассеяния света (КР-спектрам) возможно идентифицировать УВ как с sp^2 -гибридизацией атомов углерода (сажа, шунгит, стеклоуглерод, слабоупорядоченный или нанокристаллический графит), так и с sp^3 -гибридизацией (алмазоподобный углерод, нанокристаллический алмаз) [1]. При этом одна из полос УВ в КР-спектре с sp^2 -гибридизацией, а именно D-полоса, без учета особенностей возбуждения спектров и природы D-полосы по ошибке может быть принята исследователями за полосу УВ с sp^3 -гибридизацией. Другими словами, при возбуждении комбинационного рассеяния лазером 633 нм нахождение D-полосы в спектре слабоупорядоченного УВ, например шунгита, в положении 1330 см^{-1} , близком к характерному для алмаза, может привести к неверной мысли об обнаружении sp^3 -углерода, в том числе нанокристаллического алмаза. В то же время наличие интенсивной D-полосы в спектрах существенно усложняет выявление и собственно алмазоподобного УВ, и нанокристаллического алмаза, которые всегда характеризуются присутствием некоторого количества sp^2 -углерода. Таким образом, корректная диагностика реального фазового состояния УВ во многом определяется правильностью интерпретации полос КР-спектра в области 1330 см^{-1} .

Сравнительный анализ данных КР-спектроскопии нанокристаллических алмазов, алмазоподобного углерода и графитоподобных веществ показывает, что при возбуждении видимыми лазерами комбинационное рассеяние от атомов углерода в sp^3 -состоянии в слабоупорядоченных и аморфных веществах перекрывается D-полосой присутствующего графитоподобного углерода [3]. Без учета этого эффекта исследователь может прийти к некорректным выводам о присутствии наноалмазов и алмазоподобного углерода в слабоупорядоченных УВ. Разрешить проблему перекрытия полос sp^2 - и sp^3 -углерода в КР-спектре, находящихся в диапазоне D-полосы, может применение ультрафиолетовой КР-спектроскопии.

Ультрафиолетовая КР-спектроскопия (УФКРС) (λ возбуждающего излучения в диапазоне 244–364 нм) является относительно новой и перспективной при исследовании углеродного вещества. УФКРС по принципу комбинационного рассеяния ничем не отличается от стандартного анализа с использованием видимых длин волн лазера, однако имеет свои как сильные, так и слабые стороны. Преимуществом УФКРС является усиление резонансного сигнала, отсутствие флюоресценции и усиление сигнала рассеяния пропорционально длине волны возбуждающего излучения λ^{-4} . В качестве недостатка следует отметить особые требования к устройству оборудования из-за невидимости излучения УФ-лазеров, соответственно использование более сложных специфических оптических систем, громоздких и значительно более дорогих по сравнению со спектроме-

трами, работающими в видимом диапазоне. Для УФ-спектрометра требуются специальные покрытия зеркал и дифракционных решеток, соответствующие объективы для микроскопов, специальный CCD-детектор для оптимизации результатов. Кроме того, из-за большей мощности возбуждающего излучения лазеров образцы подвергаются более сильному нагреву, вплоть до горения, хотя современные системы, такие как DuoScanTM, позволяют в определенной мере уменьшить нагрев. Все это приводит к усложнению в эксплуатации и удорожанию УФКР-спектроскопии [15].

На основе проведенных экспериментальных исследований А. Феррари и Дж. Робертсон акцентировали внимание на возможностях УФКР-спектроскопии при исследовании слабоупорядоченных углеродных веществ. Ими указывалось на то, что проявление D-полосы в КР-спектре разупорядоченного или аморфного углерода зависит не только от количества углерода в sp^2 -гибридизации, но также и от характера его структурирования. D-полоса отсутствует в УФКР-спектре, если атомы углерода связаны в цепочки или образуют графитоподобные структуры. Остаточная D-полоса присутствует в УФКР-спектре, только если атомы углерода группируются в неупорядоченные кольца [4].

Позднее при изучении синтезированных алмазоподобного углерода и нанокристаллических алмазов А. Феррари указал на то, что в КР-спектрах кристаллических графитов D-полоса отсутствует, а в слабоупорядоченных полимеризованных веществах смещается до положения 1400 см^{-1} [4].

Однако спектроскопические характеристики слабоупорядоченных графитоподобных веществ (sp^2 -углерода), в том числе таких углеродных материалов, как нанокристаллический графит, стеклоподобный углерод, шунгит, с использованием УФ-возбуждения ранее не были охарактеризованы. В связи с этим для уточнения возможности применения УФКР-спектроскопии нами проведены исследования перечисленных слабоупорядоченных углеродных материалов sp^2 -типа.

Оборудование и объекты исследований

В ходе исследований нами были изучены образцы стеклоглерода (марка СУ-1300, производство Новочеркасского завода, Россия), шунгита (месторождение Шуньга, Россия) и нанокристаллического графита (неркаюский комплекс, Приполярный Урал, Россия). Регистрация КР-спектров выполнялась для одних и тех же образцов с использованием возбуждающего излучения ультрафиолетового и видимого диапазонов.

Исследование образцов методом КР-спектроскопии при возбуждении лазерами видимого диапазона проводилось на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) в ЦКП «Геонаука» (г. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН). Были использованы — встроенный He-Ne-лазер ($\lambda = 633\text{ нм}$, красный лазер, мощность при регистрации КР-спектров составляла 2–20 мВт) и внешний Ar⁺-лазер ($\lambda = 515\text{ нм}$, зеленый лазер, мощность 1–100 мВт). В процессе регистрации спектров были задействованы решетки спектрометра 1800 и 600 ш/мм, размер конфокального отверстия — 300 и 500 мкм, щель — 100 мкм, объективы — $\times 50$, $\times 100$, спектральное разрешение — около 1 см^{-1} , пространственное разрешение — около

1 мкм^2 (для объектива $\times 100$). Время накопления сигнала 1–10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона варьировало от 3 до 20 раз. Регистрация спектров осуществлялась при комнатной температуре.

Исследование образцов методом КР-спектроскопии при УФ-возбуждении 244 нм (невидимый лазер) производилось на спектрометре T64000 (Horiba) в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва. Условия регистрации: мощность при регистрации спектров 0.4–1.5 мВт, конфокальное отверстие — 300 мкм, решетка спектрометра — 2400 ш/мм, щель — 100 мкм, объектив — $\times 40\text{UVB}$, спектральное разрешение — около 1 см^{-1} , пространственное разрешение — около 5 мкм^2 , время накопления сигнала — 10 секунд, количество измерений на одном участке спектрального диапазона — 20.

Аппроксимация КР-спектров производилась сверткой функций Гаусса и Лоренца с определением положения полос (P), их полной ширины на полувысоте (FWHM или полуширина), интегральной интенсивности (площадь) полос спектра (табл. 1). При сравнении интенсивности полос КР-спектров используется только относительная интегральная интенсивность полосы (Area, %), которая принималась за отношение площади одной полосы к сумме всех площадей полос спектра. Данная величина характеризует долю какой-либо из полос в КР-спектре.

Результаты

В зарегистрированных КР-спектрах образцов стеклоглерода, шунгита и нанокристаллического графита отчетливо выделяются полосы D- и G-, которые будут подробно рассмотрены далее. Кроме наиболее интенсивных D- и G-полос в КР-спектрах наноструктурированных УВ в области первого порядка присутствуют такие полосы, как D_2 , D_3 и D_4 , а в области второго порядка наблюдаются их обертоны и комбинации в зависимости от длины волны возбуждающего излучения лазера: $2450\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ($D_4 + D$), $2650\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ ($2D$), $2800\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ ($D_3 + D$), $2900\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ ($D + G$) и $3180\text{--}3230\text{ см}^{-1}$ ($2D_2$). Описание полос и их интерпретация, а также различия в обозначении у разных исследователей приведено в нашей работе [5]. На примере спектра шунгита (рис. 1) показано разложение КР-спектров на полосы первого и второго порядка сверткой функций Гаусса и Лоренца с помощью программного обеспечения LabSpec 5.36.

Нанокристаллический графит

КР-спектры нанокристаллического графита были зарегистрированы в диапазоне $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для видимого возбуждения и $1000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для УФ. В КР-спектрах графита (рис. 2) при видимом возбуждении (633, 515 нм) присутствуют полосы как первого порядка — D, G, D_2 , так и второго — $D_4 + D$, $2D$, $D + G$, $2D_2$ (табл. 1). С уменьшением длины волны возбуждающего излучения от 633 нм (на красном лазере) до 515 нм (на зеленом лазере) происходит сдвиг D-полосы с 1332 см^{-1} к 1355 см^{-1} , при этом увеличивается ее полуширина (с 49 до 57 см^{-1}) и в 2 раза уменьшается ее относительная интегральная интенсивность — с 42 до 21 %. При этом положение G-полосы графита смещается незначительно — с 1581 до 1584 см^{-1} , а полуширина тоже практически не меняется (24 и 26 см^{-1} соот-

Таблица 1. Характеристики компонент рамановских спектров УВ
Table 1. Characteristics of components of Raman spectra of a nanostructured carbon substance

Графит / Graphite									
Laser	633 nm			515 nm			244 nm		
Band	P	FWHM	Area, %	P	FWHM	Area, %	P	FWHM	Area, %
D	1332	49	42.1	1355	57	20.6	1458	106	3.2
G	1581	24	23.3	1584	26	24.8	1575	29	84.0
D ₂	1617	23	4.0	1622	32	4.6			
D ₄ +D	2459	154	7.6	2454	213	9.2			
2D	2667	88	14.5	2710	93	23.9			
D+G	2921	130	3.9	2946	214	14.4	3125	146	12.0
2D ₂	3242	300	4.6	3249	22	2.4			
N ₂							2330	11	0.8
Шунгит / Shungite									
Laser	633 nm			515 nm			244 nm		
Band	P	FWHM	Area, %	P	FWHM	Area, %	P	FWHM	Area, %
D ₄	1171	85	3.8	1172	126	2.7			
D	1329	82	63.3	1349	71	52.6	1484	192	9.1
D ₃	1549	131	5.9	1532	105	7.4			
G	1598	51	16.5	1595	57	18.0	1587	39	64.5
D ₂	1622	21	0.8	1618	14	0.3			
D ₄ +D	2482	150	1.1	2502	138	0.9			
2D	2643	191	3.4	2684	159	9.4			
D ₃ +D	2807	100	0.2	2819	114	0.9			
D+G	2913	146	4.5	2937	126	6.4			
2D ₂	3183	102	0.5	3190	109	1.4			
Glass							465	80	14.2
Glass							797	79	6.2
Glass							1064	123	3.5
O ₂							1553	13	1.3
N ₂							2328	10	1.2
Стеклоуглерод / Glassy carbon SU-1300									
Laser	633 nm			515 nm			244 nm		
Band	P	FWHM	Area, %	P	FWHM	Area, %	P	FWHM	Area, %
D ₄	1143	151	4.3	1150	210	5.2			
D	1332	67	46.3	1340	68	43.6	1444	300	28.0
D ₃	1479	100	2.5	1485	100	2.0			
G	1588	71	28.6	1579	66	24.5	1588	56	62.3
D ₂	1617	27	2.0	1607	23	0.4			
2D ₄	2260	100	0.3						
D ₄ +D	2446	109	1.3	2470	144	1.0			
2D	2648	114	11.9	2676	121	14.2			
D ₃ +D				2814	100	0.5			
D+G	2900	100	2.2	2923	129	7.4			
2D ₂	3199	100	0.6	3189	115	1.2			
Glass							465	75	8.2
Glass							798	53	0.1
O ₂							1556	4	0.2
N ₂							2328	8	1.1

Примечание: P — положение полосы; FWHM — полная ширина полосы на половине максимума; Area, % — относительная интегральная интенсивность полосы (отношение площади полосы к сумме всех площадей полос спектра); laser — длина волны возбуждающего излучения.

Note: P — band position; FWHM — full bandwidth at half maximum; Area, % — relative integrated intensity of the band (the ratio of the band area to the sum of all areas of the bands of the spectrum); laser — the wavelength of the exciting radiation.

ветственно), вклад G-полосы в общую площадь полос спектра тоже остается практически неизменным (23 и 25 %). При УФ-возбуждении (244 нм) в КР-спектре нанокристаллического графита D-полоса слабо заметна, ее вклад в общую интенсивность составляет 3 %, положение сдвигается с 1332 см⁻¹ (на красном лазере) до 1458 см⁻¹ (на УФ-лазере), полуширина составляет 106 см⁻¹. Относительная интегральная интенсив-

ность G-полосы, имеющей в спектре КР положение 1575 см⁻¹ (FWHM=19 см⁻¹), напротив, существенно увеличивается и составляет 84 %. Кроме того, при УФ-возбуждении в КР-спектре во втором порядке видна комбинация D+G-полос и линия азота воздуха окружающей среды — 2330 см⁻¹, иные полосы и их комбинации, характерные для видимого возбуждения, отсутствуют (рис. 2).

Рис. 1. Типичный пример декомпозиции КР-спектра шунгита
Fig. 1. Representative example of decomposition of Raman spectrum of shungite

Рис. 2. КР-спектры нанокристаллического графита при возбуждении лазером разной длины волны: а–633 нм, б–514 нм, с–244 нм

Fig. 2. Raman spectra of nanocrystalline graphite at different wavelengths excitation lasers: а–633 nm, б–514 nm, с–244 nm

Шунгит

КР-спектры шунгита были получены в диапазоне 100–4000 см^{-1} для видимого возбуждения и 100–2600 см^{-1} для ультрафиолетового. При видимом возбуждении в КР-спектрах шунгита (рис. 3) выделены полосы первого порядка — D_4 , D , D_3 , G , D_2 — и полосы второго порядка — D_4+D , $2D$, D_3+D , $D+G$, $2D_2$ (табл. 1). При переходе от красного лазера к зеленому наблюда-

ется сдвиг D -полосы с 1329 см^{-1} к 1349 см^{-1} с уменьшением ее полуширины с 82 до 71 см^{-1} и незначительным уменьшением ее относительной интегральной интенсивности (с 63 до 53 %). Положение G -полосы меняется незначительно — с 1598 до 1595 см^{-1} , полуширина тоже практически не меняется (51 и 57 см^{-1} соответственно), вклад G -полосы в общую площадь полос спектра тоже почти прежний (17 и 18 %). При УФ-возбуждении в КР-спектре шунгита D -полоса не выделяется отчетливо, ее вклад в общую интенсивность составляет 9 %, положение сдвигается с 1329 см^{-1} на красном лазере до 1484 см^{-1} на ультрафиолетовом, а полуширина составляет 192 см^{-1} . Относительная интегральная интенсивность G -полосы (1587 см^{-1} , $\text{FWHM}=39\text{см}^{-1}$), напротив, увеличивается в несколько раз, и ее значение составляет 65 %. Кроме того, при УФ-возбуждении в КР-спектре шунгита видны широкие полосы подложки стекла (465, 797, 1064 см^{-1}), узкие линии атмосферного кислорода (1553 см^{-1}) и азота (2330 см^{-1}), характерные полосы для видимого возбуждения второго порядка отсутствуют (рис. 3).

Стеклоуглерод

КР-спектры стеклоуглерода зарегистрированы в том же диапазоне, что и спектры шунгита — 100–4000 см^{-1} для видимого возбуждения и 100–2600 см^{-1} для УФ. КР-спектры стеклоуглерода (рис. 4) при видимом возбуждении (633, 515 нм) разложены на полосы первого порядка — D_4 , D , D_3 , G , D_2 — и полосы второго порядка — $2D_4$, D_4+D , $2D$, D_3+D , $D+G$, $2D_2$ (табл. 1). При переходе от лазера 633 нм к лазеру 515

Рис. 3. КР-спектры шунгита при возбуждении лазером разной длины волны: а–633 нм, б–514 нм, с–244 нм

Fig. 3. Raman spectra of shungite at different wavelengths excitation lasers: а–633 nm, б–514 nm, с–244 nm

Рис. 4. КР-спектры стеклоглерода (СУ-1300) при возбуждении лазером разной длины волны: а–633 нм, б–514 нм, с–244 нм

Fig. 4. Raman spectra of glassy carbon (SU-1300) at different wavelengths excitation lasers: а–633 nm, б–514 nm, с–244 nm

нм происходит сдвиг D-полосы с 1332 см^{-1} к 1340 см^{-1} , при этом полуширина полосы почти не меняется (67 и 68 см^{-1} соответственно), так же, как и ее относительная интегральная интенсивность (46 и 44%). При этом положение G-полосы смещается с 1588 до 1579 см^{-1} , ее полуширина ощутимо уменьшается с 71 до 66 см^{-1} , вклад G-полосы в общую площадь полос спектра тоже практически остается неизменным (29 и 25%). При УФ-возбуждении вклад D-полосы в общую интенсивность спектра составляет 28% , положение смещается с 1332 см^{-1} (красный лазер) к 1444 см^{-1} (УФ), полуширина принимает значение 300 см^{-1} вместо 67 см^{-1} . Относительная интегральная интенсивность G-полосы (1588 см^{-1} , $\text{FWHM}=56\text{ см}^{-1}$), напротив,кратно увеличивается и составляет 62% . Кроме того, при УФ-возбуждении в КР-спектре выделяются полосы стеклянной подложки ($465, 797\text{ см}^{-1}$) и узкие линии кислорода (1553 см^{-1}) и азота кабинетного воздуха (2330 см^{-1}), других полос первого порядка не обнаружено (рис. 4).

Также было замечено, что при переходе возбуждения комбинационного рассеяния от красного лазера к зеленому суммарная интегральная интенсивность полос первого порядка в КР-спектрах изученных образцов уменьшается на $11\text{--}39\%$, в то время как суммарная интенсивность полос второго порядка, наоборот, увеличивается на $33\text{--}49\%$ (табл. 2).

Обсуждение

Как правило, КР-спектр графитоподобного УВ содержит интенсивную G-полосу с максимумом при

Таблица 2. Характеристики относительной интегральной интенсивности первого и второго порядков спектров УВ

Table 2. Characteristics of components of first and second orders in Raman spectra of a nanostructured carbon substance

	Laser, nm	Area, % (first order)	Area, % (second order)
Graphite	633	69	31
	515	50	50
		–39	39
Shungite	633	90	10
	515	81	19
		–11	49
Glassy carbon SU-1300	633	84	16
	515	76	24
		–11	33

Примечание: Area, % — относительная интегральная интенсивность полос (отношение площади полосы к сумме всех площадей полос спектра), laser — длина волны возбуждающего излучения. Изменение относительной интегральной (%) интенсивности отмечено жирным шрифтом.

Note: Area, % - relative integrated intensity of the band (the ratio of the band area to the sum of all areas of the bands of the spectrum), laser - the wavelength of the exciting radiation. The change in the relative integral intensity (%) is marked in bold.

$1570\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, которая связана с фундаментальной рамановской модой $E_{2g(2)}$ [13], отвечающей за колебания атомов углерода внутри слоя графита. Кроме того, в спектрах sp^2 -углерода обычно присутствует интенсивная D-полоса с максимумом в интервале $1320\text{--}1360\text{ см}^{-1}$. Если природа G-полосы была установлена однозначно, то для понимания природы D-полосы на протяжении более 30 лет проводились многочисленные исследования и теоретические расчеты. Изначально считалось, что это дышащая мода sp^2 -атомов углерода в углеродных кольцах [14]. Однако позднее наличие данной полосы получило другое объяснение.

Название D-полосы происходит от английского слова disordered (разупорядоченный), так как ее интенсивность зависела от степени разупорядочения графита. D-полоса связана с конечным размером кристаллитов и отсутствует у идеального кристалла [10]. Также было замечено, что положение D-полосы зависит от энергии возбуждающего КР-излучения лазера: при возбуждении зеленым лазером ($\lambda=515\text{ нм}$) ее положение составляет 1350 см^{-1} , при возбуждении красным лазером ($\lambda=633\text{ нм}$) полоса характеризуется сдвигом в коротковолновую область — 1330 см^{-1} [10].

В 2004 году П. Тан с соавторами обнаружил, что есть любопытные расхождения между стоксовыми и антистоксовыми частотами D-моды, причину которых они не смогли выяснить [13]. Необычная зависимость от энергии возбуждения была найдена также для полос второго порядка, где при возбуждении видимым лазерным излучением моды сдвигаются вдвое быстрее, чем полосы первого порядка, и не вызваны дефектами [10].

А. Суд с соавторами объясняли D-полосу двойным резонансом, вызванным дефектами в зонной структуре выше щели $\Delta \approx 1\text{ эВ}$, приводящими к зависимости фононного волнового вектора q и, следовательно, частоты фонона от энергии падающего света E_1 как $q \sim (E_1 - \Delta)/2$ [11].

Анализ всех современных теоретических моделей позволил А. Феррари показать, что D-полоса связана с продольным оптическим фононом (ЛО-фонон) вокруг точки К (зоны Бриллюэна), активируется двойным резонансом и ее рассеяние зависит от энергии возбуждения за счет аномалии Кона в точке К [2, 7]. Описание аномалии Кона подробно описано в физике полупроводников, где рассматривается поверхность Ферми [6, 8].

При возбуждении УФ-лазером комбинационно-го рассеяния света изученных нами слабоупорядоченных графитоподобных веществ относительная интегральная интенсивность D-полосы уменьшается в 2–14 раз, при этом происходит ее сдвиг в сторону увеличения волнового числа на $112\text{--}155\text{ см}^{-1}$. Относительная интенсивность G-полосы при этом, напротив, увеличивается в 2–4 раза, и происходит ее незначительный сдвиг в сторону уменьшения волнового числа на $6\text{--}11\text{ см}^{-1}$. То есть отчетливо выделяющаяся D-полоса на КР-спектрах, полученных с помощью видимых лазеров, едва заметна на спектрах с УФ-возбуждением.

Сдвиг D-полосы в спектре графита при возбуждении лазерами с разной энергией (λ от 1068 до 300 нм) был описан ранее И. Почиком [9]. По его мнению, положение D-полосы (дисперсия $40\text{--}50\text{ см}^{-1}/\text{эВ}$) при возбуждении лазером 244 нм будет находиться в интервале $1455\text{--}1485\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемый нами сдвиг D-полосы на $112\text{--}155\text{ см}^{-1}$ в сторону увеличения волнового числа в КР-спектрах образцов нанокристаллического графита, шунгита и стеклоуглерода и уменьшение интенсивности D-полосы на порядок, вероятно, связаны с рассеянием, зависящим от энергии возбуждения за счет аномалии Кона в точке К.

При этом использование УФ-излучения не оказывает столь существенного влияния на положение фундаментальной полосы sp^3 -углерода по сравнению с возбуждающим излучением видимого диапазона, что ранее подробно было рассмотрено в работах А. Феррари и Дж. Робертсона [2–4].

Таким образом, при переходе от возбуждения комбинационного рассеяния от видимых лазеров к ультрафиолетовому мы наблюдаем существенное «упрощение» спектра: G-полоса, как имеющая непосредственное отношение к колебаниям атомов углерода внутри слоя графена, проявляется более отчетливо — ее относительная интегральная интенсивность существенно увеличивается, в то же время положение и полуширина линии изменяются незначительно и связаны, скорее всего, с особенностями декомпозиции спектров. Напротив, D-полоса, носящая резонансный характер, заметно сдвигается из положения 1332 см^{-1} (на красном лазере) к $1444\text{--}1484\text{ см}^{-1}$ (УФ), и ее практически не видно в спектре, т. е. ее интенсивность относительно G-полосы многократно уменьшается. При этом наблюдаемый сдвиг D-полосы не может быть связан с лазерным нагревом в процессе возбуждения комбинационного рассеяния, так как при нагреве смещение полосы происходит в сторону уменьшения рамановского сдвига [12].

Заключение

В результате проведенных исследований слабоупорядоченных графитоподобных веществ были проанализированы особенности спектров комбинационного рассеяния света при возбуждении лазерами разных длин волн. Впервые описаны спектроскопические

характеристики нанокристаллического графита, стеклоподобного углерода и шунгита, полученные на ультрафиолетовом излучении.

Существенное уменьшение интенсивности и значительное смещение D-полосы в КР-спектрах слабоупорядоченных веществ sp^2 -углерода при использовании ультрафиолетового возбуждения позволяет различить sp^2 - и sp^3 -углерод при их совместном нахождении, принимая во внимание постоянство sp^3 -углерода при возбуждении комбинационного рассеяния как видимым, так и ультрафиолетовым излучением.

Особенности метода ультрафиолетовой КР-спектроскопии могут быть полезны для проведения фазового анализа поликомпонентных углеродных веществ, содержащих sp^2 - и sp^3 -углерод.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № АААА-А17-117121270036-7.

Литература

1. Шумилова Т. Г. Проблема минералогии углерода на рубеже веков // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2000, № 9. С. 14–15.
2. Ferrari A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 143, 2007, pp. 47–57.
3. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Phil Trans R Soc Lond A*, 2004, V. 362, p. 2477–2512.
4. Ferrari A. C. and Robertson J. Resonant raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review B*, 2001, V. 64, pp. 075–414.
5. Golubev Ye. A., Isaenko S. I., Prikhodko A. S., Borgardt N. I., Suvorova E. I. Raman spectroscopic study of natural nanostructured carbon materials: shungite vs. anthraxolite. *European Journal of Mineralogy*, 2016, V. 28, No. 3, pp. 545–554.
6. Hasdeo E. H., Nugraha A. R. T., Dresselhaus M. S., R. Saito. Fermi energy dependence of first- and second-order Raman spectra in graphene: Kohn anomaly and quantum interference effect. *Physical review B* 94, 2016, pp 075–104.
7. Kohn W. Image of the Fermi surface in the vibration spectrum of a metal. *Physical review letters*. V2, number 9, 1959, pp. 393–394.
8. Piscanec S., Lazzeri M., Mauri F., Ferrari A. C., and Robertson J. Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite. *Physical review letters*, V. 93, No. 18, 2004, DOI:10.1103/PhysRevLett.93.185503.
9. Pocsik, I., Hundhausen, M., Koos, M. & Ley, L. 1998 Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *J. Non-cryst. Solids* 227–230, 1083.
10. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, 362, 2271–2288.
11. Sood A. K., Gupta R., Munro C. H., and Asher S. A. *Proceedings of the XVI International Conference on Raman Spectroscopy*, edited by A. M. Heyns (Wiley-VCH, Berlin, 1998), p. 62.
12. Tan P., Deng Y., Zhao Q., Cheng W. The intrinsic temperature effect of the Raman spectra of graphite. *Appl. Phys. Lett.* 1999;74:1818–1820.
13. Tan P. H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, arched edges, polyhedral crystals, 2004, *Phil Trans R Soc Lond A* 362:2289–2310.
14. Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, 1970, V. 53, pp.1126–1130.
15. <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-are-the-advantages-and-disadvantages-of-ultra-violet-uv-lasers-for-raman/>