

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЧИСТОТЫ И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.Г. Удовицкий

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина*

Поступила в редакцию 16.11.2009

Для широкого практического использования углеродных нанотрубок (УНТ) очень важным является надежная оценка их чистоты и всесторонняя характеристика свойств. Недостаток информации по данным вопросам приводит к плохой воспроизводимости экспериментальных результатов и невозможности корректного сопоставления результатов, полученных различными авторами. В обзоре рассмотрены аналитические возможности и особенности широкого спектра различных методов, которые могут быть использованы для оценки чистоты и всесторонней характеристики свойств УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, оценка чистоты, характеристика свойств, методы.

Для широкого практичного використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) дуже важливим є надійна оцінка їх чистоти та всебічна характеристика властивостей. Недостатність інформації з цих питань призводить до слабкої відтворюваності експериментальних результатів та неможливості коректного порівняння результатів, отриманих різними авторами. В огляді розглянуто аналітичні можливості та особливості широкого спектру методів, які можуть бути використані для оцінки чистоти та всебічної характеристики властивостей ВНТ.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, оцінка чистоти, характеристика властивостей, методи.

Reliable purity evaluation and all-round properties characterization of carbon nanotubes (CNTs) is very important for their wide practical applications. Lack of the information on the given questions results in bad repeatability of experimental results, and impossibility of correct comparison of the results received by various authors. The analytical opportunities and features of a wide spectrum of various methods which can be used for purity evaluation and all-round properties characterization of CNTs are considered in this review.

Keywords: carbon nanotubes, purity evaluation, properties characterization, methods.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) сейчас привлекают очень большое внимание в науке и технике, т.к. они обладают уникальными свойствами и уже нашли, а также имеют огромные потенциальные возможности и перспективы применения, например, при создании новых приборов электроники, особо прочных и легких материалов, новых источников энергии (аккумуляторов водорода, суперконденсаторов, топливных элементов и фотоэлектрических преобразователей), эффективных фильтров для экологически вредных веществ, биосовместимых материалов и многое другое. Журнал Nature на основе специально проведенного анализа [1] определил пять наиболее актуальных на момент исследования и ближайшую перспективу направлений исследований в физике. Первое место в этой пятерке заняло направление, связанное с УНТ.

Количество ежегодных научных публикаций, касающихся исследований и разработок на основе УНТ, в последние годы постоянно растет.

В зависимости от своего строения УНТ могут обладать либо металлическим, либо полупроводниковым характером электропроводности с высокой подвижностью носителей тока. Они имеют рекордно высокую электро- и теплопроводность, механическую прочность. При определенных условиях в УНТ может быть реализована баллистическая электропроводность даже при комнатной температуре, а также в них наблюдается явление сверхпроводимости [2–4]. Эти свойства УНТ делают их новым и очень перспективным материалом электронной техники. Сейчас уже выдвинута, теоретически разрабатывается и постепенно реализуется на практике идея создания чисто углеродной электроники, в

которой все приборы элементного базиса, как пассивные, так и активные, были бы созданы только на основе известных аллотропных модификаций углерода – нанотрубок, фуллеренов, графена, графита, алмаза, карбина, аморфного углерода [5]. И наиболее широкие возможности практического применения в электронике из всех аллотропных модификаций углерода имеют УНТ. На их основе уже разработаны и продолжают разрабатываться различные устройства твердотельной макро-, микро- и нанoeлектроники. Однако широкому практическому применению УНТ, в частности, в электронике, сейчас препятствует ряд существенных проблем.

ПРОБЛЕМЫ ЦЕНЫ И КАЧЕСТВА – ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НА ПУТИ ШИРОКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Широкое применение УНТ на практике сейчас серьезно сдерживается их высокой ценой, которая является определяющим фактором при использовании любого материала. Цена некоторых видов УНТ (с чистотой ~ 99,5% и выше) соизмерима или выше цены золота. При любом известном сейчас методе синтеза УНТ в общей массе полученного углеродного материала присутствует кроме массива нанотрубок с различными характеристиками, также большое количество различных примесей (аморфный углерод, наночастицы графита, частицы металлов-катализаторов и пр.). Поэтому высокая цена определяется, в первую очередь, сложностью и значительными материальными и трудовыми затратами именно на очистку нанотрубок и их разделение (сортировку) по свойствам.

Высокая цена на УНТ, а также большой и все возрастающий спрос на них, являются мощными стимулами для организации многими фирмами промышленного производства этих материалов. При этом надежная система сертификации качества продаваемых УНТ, как это сделано, например, для других материалов электронной техники, еще не отлажена. Во многом это объясняется отсутствием на данный момент не только международных, но и национальных стандартов и технических условий, нормирующих требования к пока-

зателям качества УНТ, а также методы оценки этих показателей. Такие нормативные документы сейчас только разрабатываются.

Фирмы-производители в сложившейся ситуации руководствуются при производстве УНТ и оценке их качества техническими документами, имеющими уровень предприятия, т.е. их действие распространяется только на продукцию данной фирмы. Это отрицательно сказывается на качестве произведенных в промышленных масштабах и продаваемых УНТ, и данная проблема поднимается в ряде публикаций. В [6] отмечается, что производители часто завышают чистоту коммерчески реализуемых ими нанотрубок. В [7] была выполнена лабораторная проверка 4-х различных партий УНТ и выявлено значительное расхождение между указанными в сопровождающих сертификатах и реально определенными характеристиками нанотрубок, купленных у различных производителей. В работе [8] также отмечается низкое качество коммерчески реализуемых УНТ и то, что в области промышленного производства и реализации УНТ разрастается кризис, обусловленный недостаточным уровнем проверки качества продаваемого материала и недостоверной рекламой об этом качестве. Ясно, что низкая чистота и слабая характеристика свойств УНТ приводит к плохой воспроизводимости получаемых при их использовании результатов и практически не дает возможности корректно сопоставлять результаты, полученные разными авторами.

Цель настоящей работы – выполнить анализ и сделать обзор последних достижений в области разработки методов контроля чистоты и характеристики свойств УНТ. Такая информация обзорного характера будет полезной многим специалистам, работающим с УНТ, т.к. позволит облегчить возможность лабораторной проверки их качества. Это будет способствовать повышению надежности и воспроизводимости получаемых результатов и более быстрому внедрению УНТ в широкую практику.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЧИСТОТЫ И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СВОЙСТВ УНТ

В настоящее время, как уже отмечалось выше, идет разработка стандартов различного уров-

ня, нормирующих характеристики УНТ и методы их оценки. В Международной организации по стандартизации (ISO, International Organization for Standardization), в частности, разрабатываются международные стандарты на ряд методов, которые могут быть использованы при оценке чистоты и характеризации свойств УНТ [9] – электронную микроскопию (сканирующую и просвечивающую), Рамановскую спектроскопию, УФ-ВИД-ближнюю ИК-спектроскопию, термогравиметрию. Учитывая важность вопросов оценки качества УНТ, один из основных их потребителей – Национальное космическое агентство (NASA) совместно с Национальным институтом стандартов и технологии США (NIST, National Institute of Standards and Technology) разработали руководство по методам измерений однослойных УНТ [10]. В нем рассматриваются следующие методы: термогравиметрия, спектроскопия ближнего ИК-диапазона, Рамановская спектроскопия, а также оптическая, электронная и зондовая микроскопия. Каждый из перечисленных методов обладает определенными возможностями, преимуществами и недостатками, что необходимо учитывать при выборе метода исследования и оценке полученных результатов в каждом конкретном случае.

ЭЛЕКТРОННАЯ И СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Электронная микроскопия (ЭМ) является одним из главных методов изучения наноматериалов, позволяющим непосредственно видеть исследуемые объекты. Открытие УНТ стало возможным именно благодаря применению просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для исследования углеродных наноструктур. Сейчас в подавляющем большинстве публикаций, касающихся УНТ, однозначно утверждается, что они были открыты японским физиком Сумио Иижимой (Sumio Iijima) и приводится ссылка на его работу [11]. Однако тщательный анализ публикаций показывает, что УНТ были синтезированы, а также и опубликованы их снимки, задолго до публикации работы [11]. По-видимому, первые ПЭМ-снимки УНТ были опубликованы еще в 1952 г. в работе Л. В. Радужкевича и

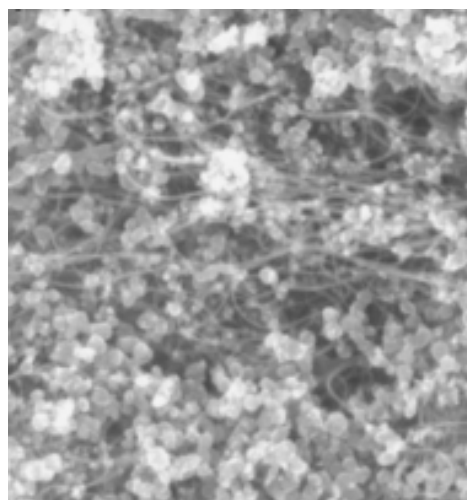
В.М. Лукьяновича [12]. Интересная и неоднозначная история открытия УНТ более подробно освещена в [13].

В сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение формируется вторичными или отраженными от исследуемого объекта электронами, а в ПЭМ – электронами, прошедшими сквозь образец. Эти особенности определяют и возможности данных видов ЭМ при исследовании нанотрубок. СЭМ в определенной мере является аналогом традиционной оптической микроскопии, только с более высоким разрешением. Она позволяет получить изображение и оценить внешние характеристики УНТ и материалов на их основе – морфологию, наружные размеры, наличие в исследуемом образце кроме самих нанотрубок также различных примесей и пр. Режим сканирования дает возможность получить изображение определенного участка поверхности исследуемого образца. Это важно, например, при изучении специально синтезированных на подложке структур из нанотрубок, имеющих различное функциональное назначение – отдельно стоящих на поверхности УНТ (используются в эмиттерах электронов), упорядоченно ориентированных массивов УНТ, жгутов или нанотрубок, расположенных между металлическими контактами (используются при создании различных электронных устройств) и т.п.

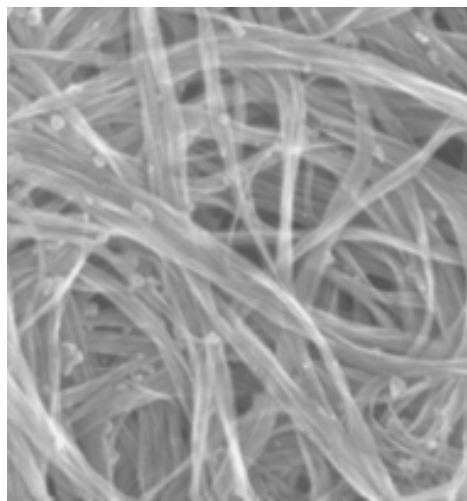
Современные электронные микроскопы, как правило, имеют в своем составе энергодисперсионные анализаторы (ЭДА). Путем анализа испускаемого поверхностными атомами образца характеристического рентгеновского излучения они позволяют получать информацию об элементном составе наблюдаемого в микроскопе объекта. Поэтому ЭМ с ЭДА является весьма информативным методом оценки чистоты УНТ, а также может эффективно применяться при решении и других задач по изучению УНТ и материалов на их основе. Приведем несколько примеров использования ЭМ для исследования УНТ.

На рис. 1 показаны СЭМ-снимки [14] коммерчески произведенного дуговым методом исходного углеродного материала с УНТ (а), а также выделенных из него методом ультрацентрифугирования жгутов из УНТ (б) и ос-

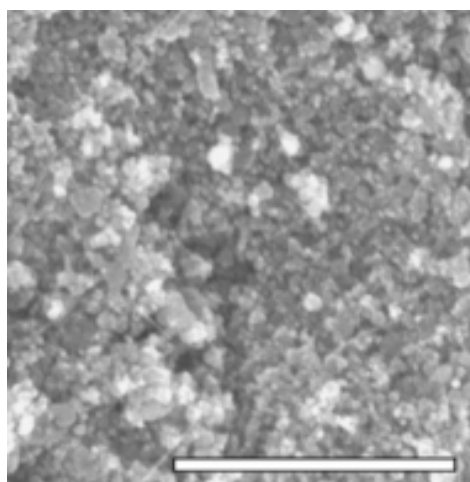
тавшихся примесей, которые были в исходном неочищенном материале (в). Эти снимки наглядно подтверждают эффективность примененного метода очистки.



а)



б)



в)

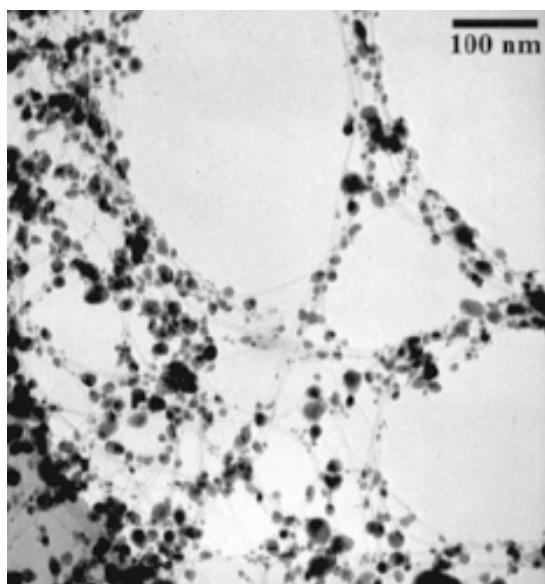
Рис. 1. СЭМ-снимки: а) – исходный материал, б) – выделенные из него жгуты из УНТ, в) – примеси. Размер репера – 1 мкм.

В ПЭМ, как уже отмечалось, изображение исследуемого объекта формируется электронами, прошедшими сквозь него. Это обеспечивает возможность визуализировать внутреннее строение УНТ и получать информацию, например, о количестве слоев, межслоевых расстояниях, дефектности, наличии неуглеродных примесей во внутреннем канале и межслоевом пространстве УНТ и пр. Правильная интерпретация снимков ПЭМ требует высоких профессиональных навыков и хорошего знания исследуемого объекта, т.к. эти снимки являются плоским двухмерным изображением исследуемых объемных структур. Современные ПЭМ с высоким разрешением могут обеспечить увеличение наблюдаемого объекта в несколько миллионов и разрешение на уровне $\sim 0,05$ нм, т.е. на уровне отдельных атомов.

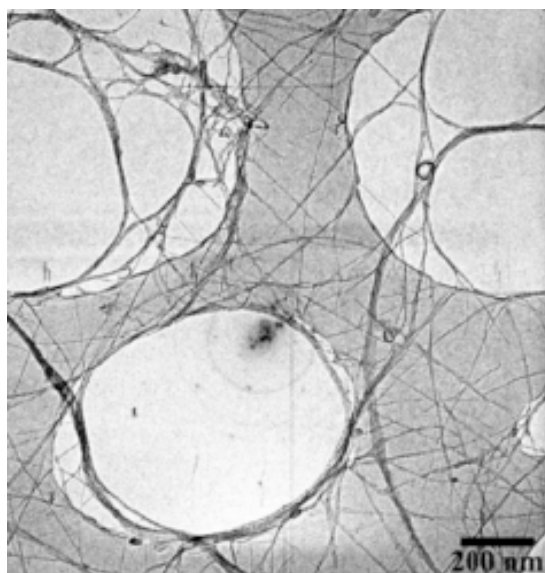
Сфокусированный электронный луч, попадая на образец с высоким структурным упорядочением, может при определенных условиях образовывать микродифракционную картину. Возможность получения и регистрации рефлексов микродифракции электронов от исследуемого объекта, как и рассмотренная выше энергодисперсионная спектроскопия, существенно расширяет информативность электронномикроскопических методов исследования. Расшифровка картины микродифракции позволяет получить сведения, в частности, о степени структурного совершенства УНТ, величине межслоевого расстояния в них, кристаллической структуре примесей и пр.

На рис. 2 приведены ПЭМ-снимки УНТ, синтезированных методом пиролиза этанола с добавлением ферроцена в качестве катализатора роста УНТ [15]. На снимке 2а видно присутствие в образце значительного количества примесей. После обработки материала в азотной кислоте (40%) примеси практически отсутствуют (рис. 2б), что свидетельствует об эффективности использованного метода очистки.

ПЭМ высокого разрешения позволяет определять тонкую структуру отдельных нанотрубок или других углеродных частиц, присутствующих в исследуемом материале. Это



а)

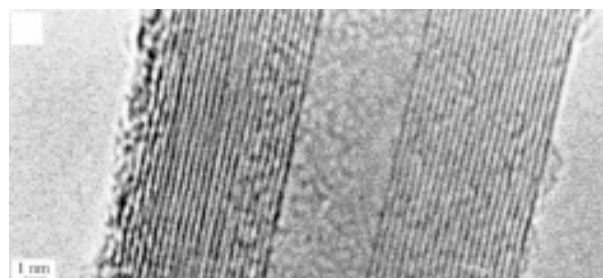


б)

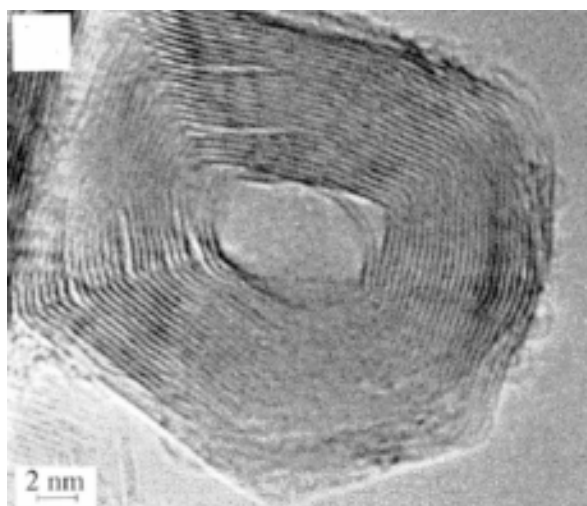
Рис. 2 ПЭМ-снимки углеродного материала с УНТ: а) – исходного; б) – после очистки в азотной кислоте.

видно из наглядных снимков, приведенных на рис. 3 [16].

В работе [17] наблюдали УНТ бамбукоподобного типа, т.е. с внутренними перегород-



а)



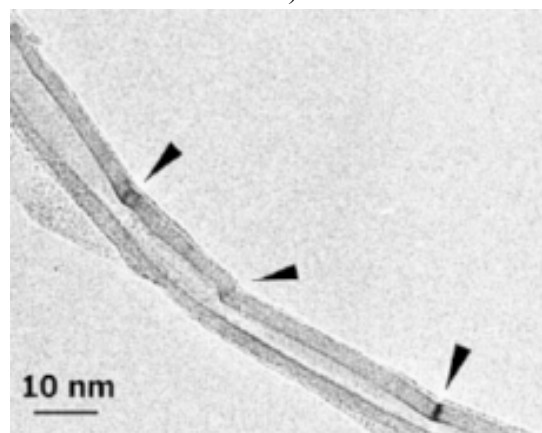
б)

Рис. 3. Многослойная УНТ (а) и углеродная наночастица луковичного типа (б).

ками (рис. 4а), а в работе [18] – дефектное строение стенок УНТ (рис. 4б).



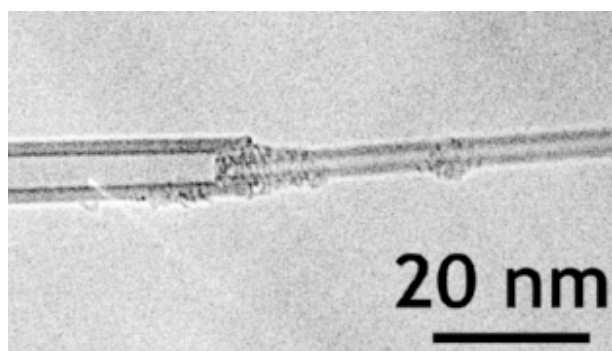
а)



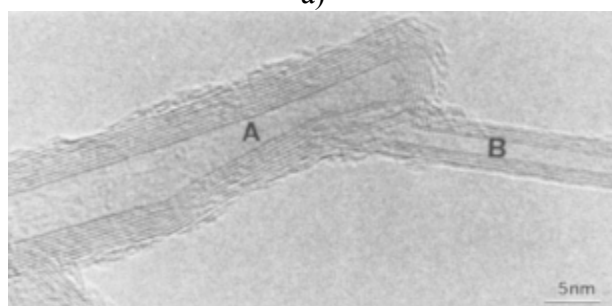
б)

Рис. 4. УНТ бамбукоподобного типа (а) и с дефектным строением стенок (б).

На рис. 5а приведен ПЭМ-снимок УНТ телескопического типа [19], а рис. 5б – УНТ сложного геометрического строения [20].



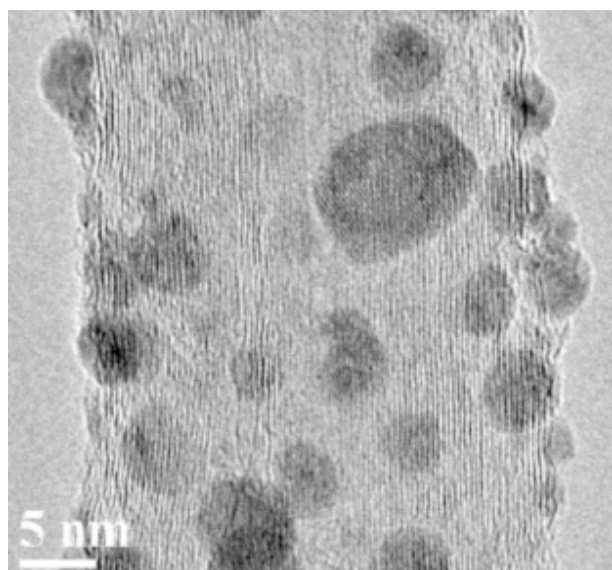
а)



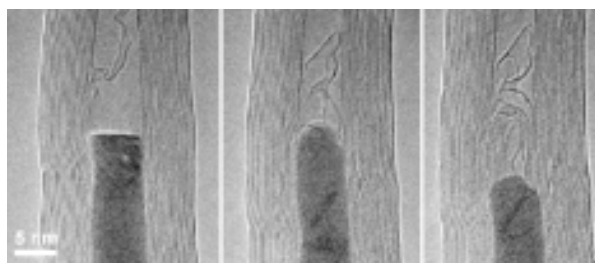
б)

Рис. 5. Структура телескопического типа из УНТ (а) и УНТ сложного геометрического строения (б).

На рис 6а приведен снимок многослойной УНТ, искусственно декорированной наночастицами серебра [21], а на рис. 6б – “in situ” процесс трансформации внутреннего канала нанотрубки в камере электронного микроскопа (“зарастание” слоями меньшего диаметра) под воздействием электронного луча [22].



а)



б)

Рис. 6. УНТ, декорированная наночастицами Ag (а), трансформация УНТ под воздействием электронного луча (б).

Рассмотренные выше примеры подтверждают высокую эффективность применения сканирующей и просвечивающей ЭМ в комплексе с энергодисперсионным и микродифракционным анализом для оценки чистоты, характеристики свойств УНТ и исследования протекающих в них процессов. Преимуществом этих методов является хорошая наглядность получаемых результатов. Однако данные методы обладают и существенным недостатком, который состоит в том, что в электронной микроскопии, в частности, в ПЭМ, исследованию подвергается очень маленькое количество вещества, массой всего лишь $\sim 10^{-12}$ г [8]. Имея даже очень подробную и наглядную информацию о таком маленьком количестве вещества, нельзя сделать корректные выводы о свойствах всего образца, масса которого составляет хотя бы несколько грамм. Поэтому с целью получения репрезентативных характеристик УНТ электронная микроскопия должна применяться в комплексе с другими методами исследования.

Различные методы сканирующей зондовой микроскопии, в особенности – сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), также используются при изучении УНТ и материалов на их основе. Выбирая определенный режим работы и размеры области сканирования, этими методами можно получать компьютерное изображение рельефа относительно большой площади образца при низком разрешении отдельных элементов, а также и малой площади при высоком разрешении, позволяющем идентифицировать даже отдельные атомы. В [23] предложен метод очистки однослойных УНТ, включающий три этапа – обработку в

азотной кислоте, центрифугирование и колоночную хроматографию с использованием полимера (полиакрилата натрия) в качестве неподвижной фазы. Для оценки эффективности предложенного метода очистки авторы использовали АСМ.

На рис. 7 приведены АСМ-изображения материала, прошедшего первые два этапа очистки (а) и того же материала после хроматографической очистки.

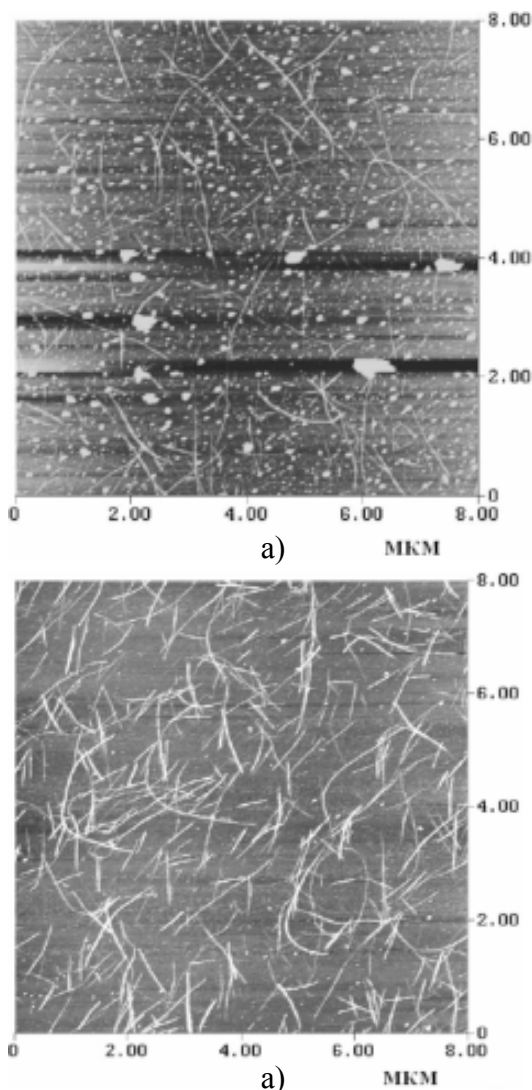


Рис. 7. АСМ-изображения материала с УНТ после предварительной очистки (а) и очистки хроматографическим методом (б).

На первом изображении видно, что исследуемый материал кроме нанотрубок содержит значительное количество примесей, количество которых после хроматографической очистки значительно уменьшилось.

СТМ высокого разрешения позволяет видеть расположение даже отдельных атомов

углерода в нанотрубке и оценить их ориентацию относительно оси трубки. Поэтому данный метод может использоваться для определения одной из главных характеристик УНТ-хиральности, от которой зависят их электронные свойства. Хиральность нанотрубок количественно характеризуется т.н. углом хиральности.

На рис. 8 приведено СТМ-изображение фрагментов четырех УНТ, обладающих различным углом хиральности (6° , 8° , 26° , 32°) [24]. Из него видно, что данный метод является надежным прямым методом определения одной из основных характеристик УНТ. Авторы [25] с помощью ПЭМ экспериментально показали, что СТМ-изображение многослойных УНТ, заполненных железом, существенно отличается от СТМ-изображения незаполненных УНТ. В [26] СТМ успешно использовали для изучения процесса модификации поверхности нанотрубок различными функциональными группами. Эти результаты свидетельствуют о широких возможностях использования данного метода для изучения УНТ.

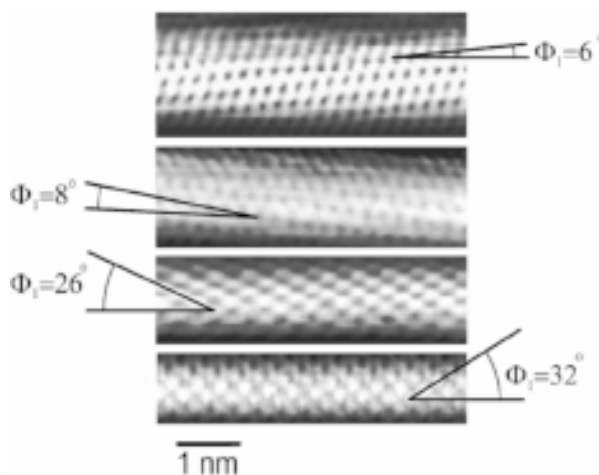


Рис. 8. СТМ-изображение четырех фрагментов УНТ с различной хиральностью.

Методы сканирующей зондовой микроскопии сейчас пока еще не получили очень широкого распространения и используются, в основном, в хорошо оснащенных лабораториях для целей тонких исследований. Как и методы ЭМ, они позволяют исследовать очень незначительное количество материала и поэтому при характеристике свойств УНТ также должны использоваться в комплексе с другими методами.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рамановская спектроскопия является одним из видов колебательной спектроскопии и благодаря своим широким возможностям очень часто используется при исследовании, как УНТ, так и других аллотропных модификаций углерода. Данный метод исследования основывается на т.н. эффекте Рамана. Суть его состоит в том, что при облучении исследуемого объекта монохроматическим оптическим излучением происходит как упругое, так и неупругое рассеяние падающих лучей. Упруго рассеянное излучение имеет ту же длину волны (Рэля линия), что и падающее на объект излучение. Неупруго рассеянное излучение имеет незначительные частотные сдвиги (красный или голубой) относительно частоты падающего излучения (Стоксова и анти-Стоксова линия). Направление и величина этих сдвигов, которые записываются на спектре, характеризуют процессы, происходящие в облучаемом образце на атомном уровне.

Рамановский спектр УНТ имеет ряд характерных областей. Положение полос на шкале частот Рамановских сдвигов, их ширина и относительная интенсивность несут информацию как о чистоте, так и о различных свойствах исследуемых нанотрубок. Типичный Раман-спектр связок из однослойных УНТ показан на рис. 9 [27]. Проанализируем наиболее характерные его особенности и информацию, которую можно из него получить.

RBM-полоса радиальных дыхательных мод (Radial breathing modes, RBM) находится

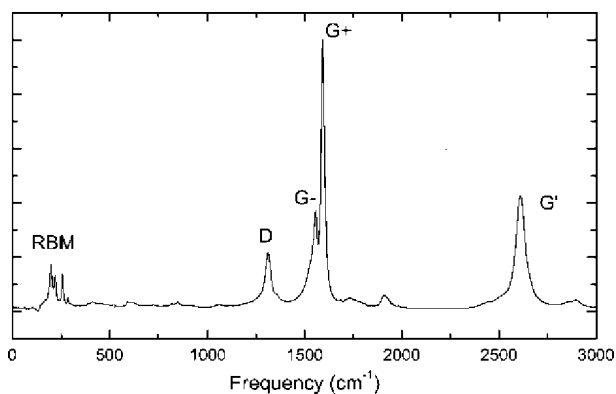


Рис. 9. Рамановский спектр однослойных УНТ.

в области низких частот спектра и обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки, как это видно из схематического изображения, приведенного на рис. 10 [28]. Наличие и четкая выраженность этой полосы является характеристическим признаком наличия в исследуемом образце одностенных УНТ, т.к. в многостенных УНТ радиальным колебаниям атомов углерода препятствуют стенки соседних трубок. По этой причине они очень незначительны и данная полоса на спектре либо вообще не видна, либо очень слабо выражена. Частота этой моды ω_{RBM} зависит от диаметра нанотрубки d согласно (1):

$$\omega_{\text{RBM}} = A/d + B, \quad (1)$$

где A и B — экспериментально определяемые параметры. Установлено, к примеру, что для типичных связок из одностенных УНТ, длиной $\sim 1,5 \pm 0,2$ нм, $A = 234 \text{ см}^{-1}$, $B = 10 \text{ см}^{-1}$.

Считается, что параметр B в выражении (1) характеризует взаимное влияние нанотрубок в связке друг на друга. Для одностенных УНТ, изолированно расположенных на подложке из Si, $A = 248 \text{ см}^{-1}$, $B = 0$.

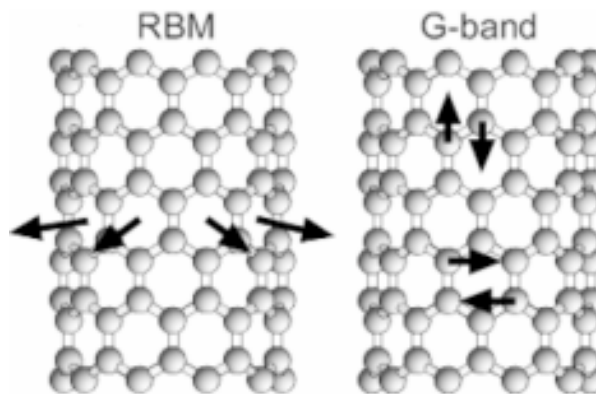


Рис. 10. Схематичное изображение возможных колебаний атомов углерода в нанотрубке.

График зависимости ω_{RBM} от d для этих двух случаев приведен на рис. 11 [28]. Пунктирной линией на данном графике изображена зависимость для нанотрубок в связке, а сплошной — для нанотрубок, отдельно расположенных на Si подложке.

G-полоса. Другой характерной особенностью Рамановских спектров УНТ есть наличие в них т.н. G-полосы, которая является наиболее сильной по интенсивности, и находится в области $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$. Данная полоса обусловлена колебаниями атомов угле-

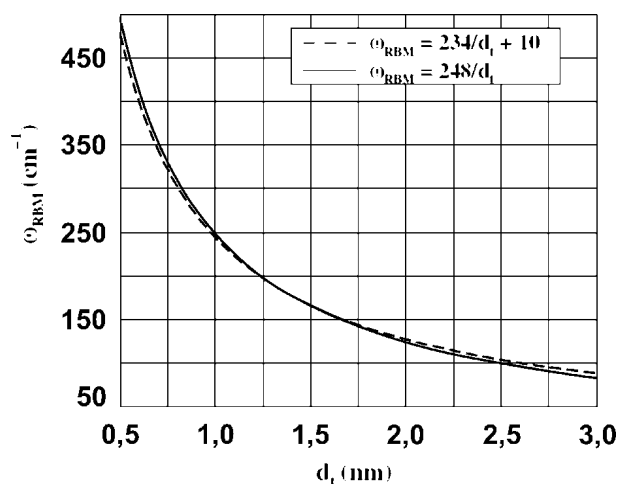


Рис. 11. График зависимости частоты RBM-моды от диаметра однослойных УНТ.

рода в плоскости графенового слоя - т.н. тангенциальными колебаниями. В зависимости от структурного совершенства и величины искривленности данного слоя, G-полоса может отличаться по частоте и форме. В Рамановских спектрах чистого графита, например, G-полоса имеет узкую и неразделенную форму. Это является следствием высокой симметрии и ненапряженного состояния связей между атомами углерода в плоских графеновых слоях данного материала. В стенках однослойных УНТ атомы углерода могут осуществлять колебания в различных, энергетически не идентичных, направлениях. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль и поперек оси нанотрубки (см. рис. 10). Хиральность, определяющая характер электропроводности в УНТ, также оказывает заметное влияние на такие колебания атомов углерода в стенке нанотрубок. Поэтому в спектрах однослойных УНТ G-полоса вырождается на несколько полос, образующих две подгруппы полос – G^- и G^+ . В многослойных УНТ одновременно осуществляются колебания большого количества атомов углерода, находящихся в стенках с разным диаметром и кривизной. Это приводит к тому, что G-полоса в спектрах таких трубок содержит очень много близко расположенных мод и поэтому является неразделенной и похожей по форме на G-полосу в спектрах графита, но имеет большую ширину. Эти особенности G-полосы в Рамановских спектрах различных углеродных материалов наглядно видны из

рис. 12 [28]. На нем приведены (сверху вниз) G-полосы для высокоупорядоченного пирролитического графита, многослойных, однослойных полупроводниковых и однослойных металлических УНТ.

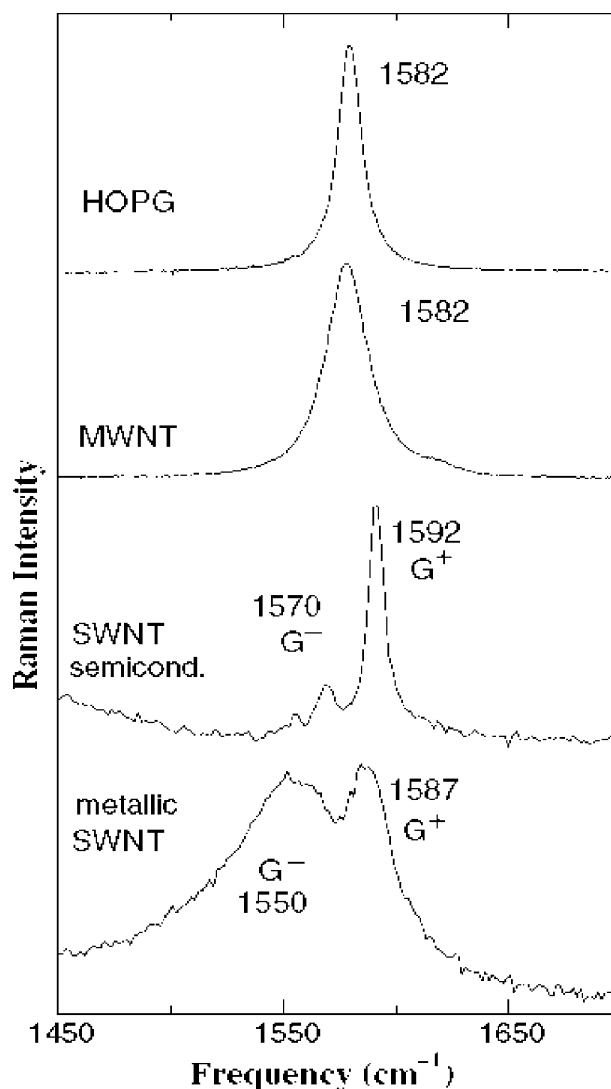


Рис. 12. Форма и положение G-полосы в Раман-спектрах различных углеродных материалов.

D-полоса присутствует в диапазоне 1250 – 1450 cm^{-1} Рамановских спектров всех углеродных материалов, включая и аморфный углерод. Интенсивность данной полосы характеризует дефектность, т.е. степень нарушения симметрии идеального графитового слоя с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Поэтому отношение интенсивностей полос D/G характеризует соотношение в анализируемом образце количества материалов с разупорядоченной и упорядоченной структурой и может эффективно использоваться, в частности, для определения чистоты УНТ. Обозначаемая символом G' полоса, наблюдаемая в области

2450 – 2650 см^{-1} , интерпретируется как первый обертона D-полосы [29].

На основе анализа уже процитированных, а также и многих других публикаций, можно утверждать, что Рамановская спектроскопия на сегодняшний день является одним из самых чувствительных и информативных методов исследования материалов, в частности, углеродных. При исследовании УНТ данный метод позволяет определять как чистоту нанотрубок, так и различные их свойства – однослойные или многослойные, диаметр, хиральность, тип проводимости, дефектность стенок, наличие чужеродных атомов в стенках, заполнение внутренних полостей и многое другое. Метод Рамановской спектроскопии постоянно совершенствуется и появляются новые его разновидности. Поэтому возможности данного метода в исследовании материалов также постоянно расширяются. Сейчас уже имеется приборная возможность получать и анализировать спектры от микро- и наноразмерных объектов (микро- и нано-Раман), проводить исследование с перестраиваемой длиной волны и достижением резонанса между какой-либо характеристической энергией изучаемого объекта и энергией падающего излучения (резонансная Рамановская спектроскопия), возбуждать и анализировать поверхностно-усиленное Рамановское рассеяние (поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия) и многое другое. Усовершенствованные методы Рамановской спектроскопии уже позволяют изучать рассеяние не только на атомах, но и на квазичастицах – фононах, плазмонах, поляритонах, спиновых возбуждениях и пр. Для более подробного изучения различных вопросов, касающихся применения Рамановской спектроскопии при исследовании УНТ, можно рекомендовать обзоры и монографии [8, 10, 27 – 33].

ОПТИЧЕСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Оптические свойства однослойных УНТ определяются их уникальными электронными свойствами. Слой графена имеет 2D-размерность, а образованная из него нанотрубка является уже одномерной структурой, т.е. имеет 1D-размерность. Строение энергетических

зон таких одномерных материалов имеет особенности, называемые особенностями (сингулярностями) Ван-Хова. Суть их состоит в том, что вследствие пространственных ограничений, накладываемых на волновую функцию в радиальном направлении, плотность энергетических состояний нанотрубки вблизи уровня Ферми вырождается из сплошного спектра в набор пиков, зеркально расположенными относительно данного уровня. Оптическое возбуждение может вызвать электронные переходы между этими энергетическими уровнями, что приведет к появлению максимумов в спектре оптического поглощения. Энергетическое положение максимумов плотности электронных состояний (особенностей Ван-Хова) зависит от диаметра и хиральности УНТ, а такие характеристики максимумов, как амплитуда, полуширина и уровень базовой линии, характеризуют количественное содержание в исследованном образце нанотрубок с конкретными свойствами и других углеродных примесей. Поэтому обработка оптических спектров поглощения в УФ-ВИД-ближнем ИК-диапазоне спектра по специальному алгоритму позволяет определять как количественное содержание нанотрубок в образце, так и характеристики этих нанотрубок. Оптическая абсорбционная спектроскопия является высокочувствительным и универсальным методом исследования углеродных наноматериалов, т.к. позволяет изучать их свойства как в твердотельном состоянии, так и в растворах.

На рис. 13 схематически показана плотность электронных состояний для металлических и полупроводниковых однослойных УНТ. Такие схемы наглядно демонстрируют особенности Ван-Хова в этих нанотрубках и дают возможность на основе теоретических расчетов интерпретировать оптические спектры.

Каждая пара пиков соответствует электронным переходам в УНТ с определенными индексами хиральности. В исследуемых образцах, как правило, имеются нанотрубки различной хиральности и длины, поэтому такие переходы образуют характерные полосы поглощения. На энергетической шкале при увеличении энергии фотонов они располага-

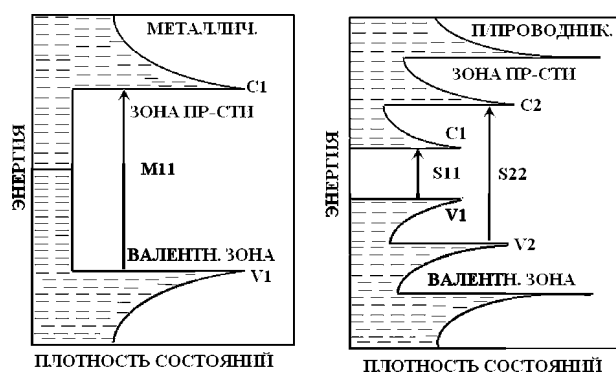


Рис. 13. Схематическое изображение плотности электронных состояний в металлических и полупроводниковых однослойных УНТ.

ются в такой последовательности: S11, S22, M11, S33, S44, M22 и т.д. Буквами S и M обозначаются переходы, соответственно, в полупроводниковых и металлических нанотрубках, а цифрами обозначены номера зон (пиков сингулярности), между которыми осуществляется переход. На реальных спектрах четко разрешаются первые три полосы (см. рис. 14), а идентификация последующих полос требует специальной обработки спектров, т.к. они накладываются на полосы поглощения π -плазмонов, которые представляют собой коллективные продольные колебания π -электронов атомов углерода.

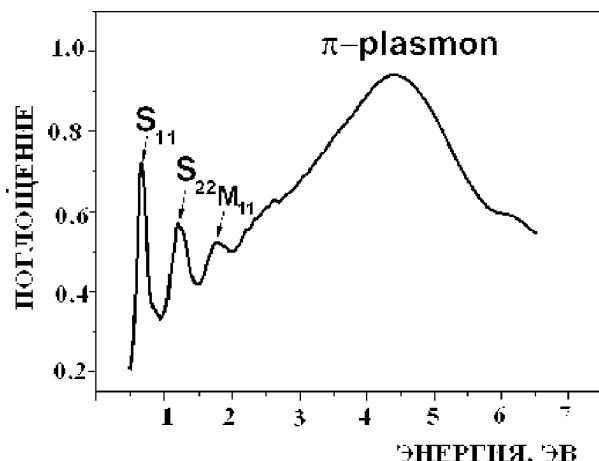


Рис. 14. Спектр оптического поглощения очищенных однослойных УНТ.

На реальном спектре, приведенном на рис. 14 [15], четко видны характеристические полосы поглощения УНТ для S11, S22 и M11 переходов, наложенные на т.н. базовый уровень, который обуславливается поглощением на примесях, плазмонах и др.

Интерпретацию спектров и идентификацию по ним свойств исследованных нанотру-

бок удобно выполнять с использованием графиков Катауры. Они (рис. 15) представляют собой зависимость энергии переходов различного порядка от диаметра УНТ с различными индексами (n, m) хиральности. При исследовании массива УНТ методом резонансной Рамановской спектроскопии возбуждаться будут только нанотрубки определенной хиральности, энергия переходов для которых будет соответствовать энергии используемого лазерного излучения. По частоте RBM-моды в Рамановском спектре можно определить диаметр нанотрубок, а затем из графиков Катауры определить значения энергий возможных переходов. Сравнив эти значения с полученными из оптических спектров значениями энергий, можно сделать вывод о том, какие нанотрубки присутствуют в исследованном образце. Графики Катауры [35] построены на основе теоретических расчетов и сейчас уже многократно подтверждены экспериментальными исследованиями различных авторов.

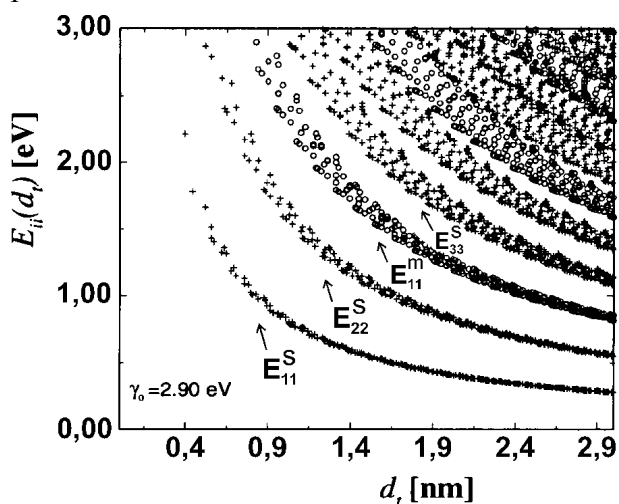


Рис. 15. Графики Катауры.

Полоса поглощения S22, наблюдаемая в ближнем ИК-диапазоне спектра оптического поглощения (см. рис. 14), может быть использована для количественного определения углеродных примесей в образце, содержащем однослойные УНТ. В [10] предложена упрощенная методика оценки чистоты УНТ, полученных дуговым методом. Относительную чистоту УНТ (ОЧ, %) предлагается определять по формуле (2):

$$ОЧ = AA(S)/0,141AA(T), \quad (2)$$

где: $AA(S)$ – площадь пика S22 над базовой линией (см. рис. 16); $AA(T)$ – общая площадь под пиком S22 в диапазоне 7750 – 1750 cm^{-1} ; 0,141 – нормировочный множитель, полученный при обработке спектра образца, чистота которого принята за 100%.

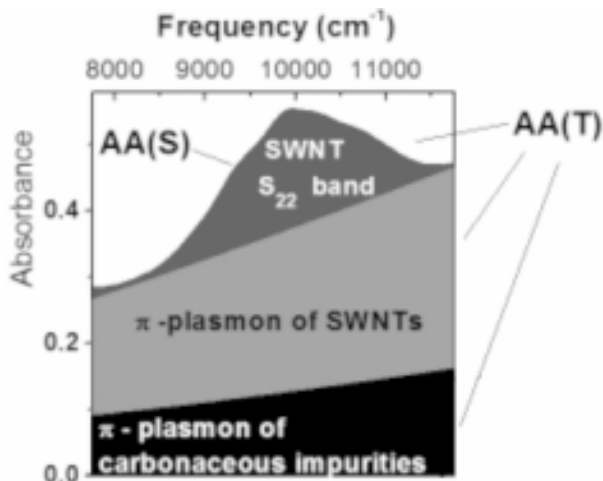


Рис. 16. Схематичное представление структуры пика S22.

Ясно, что такая методика является довольно упрощенной. Это отмечают и сами авторы [10]. Отметим несколько возможных причин получения по данной методике ошибочного результата. Для записи оптического спектра поглощения исследуемый материал должен быть диспергирован в каком-либо растворителе. Наиболее часто используется для этой цели ДМФА. Известно, что степень диспергирования вещества в растворителе существенно влияет на оптическое поглощение. Поэтому различие в степени диспергирования является одной из возможных причин появления ошибок. Другой возможной причиной ошибок может быть примесь влаги в растворителе. Еще одна из возможных причин – чистота образца, используемого в качестве эталона сравнения, т.е. чистота которого принимается за 100%. Таких образцов сейчас нет и получаемый результат поэтому будет зависеть от чистоты образца сравнения. В разрабатываемых сейчас международных стандартах оценки чистоты и свойств УНТ, несомненно, должны быть максимально конкретно изложены все предлагаемые методики и сведена к минимуму ошибка получаемых результатов. Различные подходы к оценке чистоты и характеристики свойств УНТ по их оптиче-

ским спектрам кроме [10] рассматриваются также в ряде других работ [8, 31, 34, 36, 37].

Рассмотренные выше примеры оценки чистоты и свойств УНТ методом абсорбционной спектроскопии касаются, в основном, УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов длин волн. Традиционная ИК-спектроскопия среднего диапазона ($\sim 2,5 \div 50$ μm) также используется при исследовании УНТ, но значительно реже и преимущественно в научных исследованиях. Исследования в этом диапазоне проводятся, например, с целью экспериментальной проверки теоретических расчетов, изучения процессов модификации поверхности нанотрубок различными атомами, молекулами, функциональными группами или изучения химического состава продуктов, образующихся в реакциях с участием нанотрубок и т.п. Особенности исследования УНТ в среднем ИК-диапазоне состоят в том, что УНТ не обладают постоянным статическим дипольным моментом, и полосы поглощения обуславливаются наведенными динамическими дипольными моментами, которые являются довольно слабыми. Кроме того, область “отпечатков пальцев” очень чувствительна к наличию в исследуемом образце различных функциональных групп и связей с неуглеродными атомами, которые имеют сильные полосы, например, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}$ и др. Такие полосы из ИК-спектра УНТ, как показывают исследования, могут исчезнуть только после высокотемпературной обработки образцов в высоком вакууме [38].

Основные выводы, которые можно сделать из анализа публикаций [29, 38 – 42], касающихся исследования УНТ в среднем ИК-диапазоне, сводятся к следующему. Теоретически предсказано и экспериментально обнаружено в УНТ около десяти активных колебательных мод, которые являются чувствительными к хиральности и длине нанотрубок. Наиболее сильными из них являются моды в области $\sim 860, 1575$ cm^{-1} . Установлено, что эти моды не зависят от диаметра нанотрубок. Экспериментально наблюдаемые разными авторами частоты имеют некоторый разброс, который может вызываться различными причинами, но его величина, в основном, уклады-

вается в $\pm 10 \text{ см}^{-1}$. Полоса 860 см^{-1} сопоставляется с радиальными колебаниями и наблюдается только в спектрах однослойных УНТ. Полоса 1575 см^{-1} сопоставляется с тангенциальными колебаниями атомов углерода и наблюдается в спектрах всех УНТ. Довольно большие перечни наблюдаемых полос, их отнесение и подробное обсуждение сделано в работах [38, 39]. В них также приведена обширная библиография по данному вопросу.

Одним из направлений дальнейшего развития оптико-спектроскопических методов исследования УНТ во всех диапазонах длин волн является интерференционная спектроскопия с преобразованием Фурье, т.н. Фурье-спектроскопия. Этот метод спектроскопии по сравнению с обычной (дисперсионной) спектроскопией обладает рядом существенных преимуществ – возможностью регистрации спектра во всем оптическом диапазоне длин волн, высокой чувствительностью и разрешением по длинам волн, увеличенным отношением сигнал-шум и пр. Наиболее активно методы Фурье-спектроскопии используются для проведения исследований в ИК-области, где их преимущества могут быть реализованы в полной мере. Согласно имеющимся публикациям метод Фурье спектроскопии в ИК-диапазоне наиболее часто и эффективно используется для исследования поверхностной модификации УНТ [43 – 45].

СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

В УНТ существует явление фотолюминесценции (флуоресценция) и на его основе в последнее время активно разрабатываются методы их спектрального анализа. Данное явление имеет место только в полупроводниковых нанотрубках, т.к. в них существует запрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости. В металлических нанотрубках эти зоны смыкаются. Согласно одному из основных законов молекулярной фотохимии, т.н. правила Каши, излучение фотонов может происходить за счет перехода электронов на невозбужденный уровень энергии только с наименьшего возбужденного уровня. Это значит, что энергия фотонов фотолюминесценции в УНТ характеризует энергию S11 (см.

рис. 13), т.е. энергию перехода $S1 \rightarrow V1$. Данная энергия зависит от хиральности нанотрубок и поэтому по спектру фотолюминесценции можно эффективно определять нанотрубки с какими индексами хиральности находятся в исследуемом образце. Полоса S11 в спектрах фотолюминесценции УНТ, как и в спектрах оптической абсорбции, находится в ближнем ИК-диапазоне, а сами эти спектры очень похожи. Это видно из рис. 17. На нем совместно приведены спектры абсорбции и фотолюминесценции суспендированных в растворителе УНТ, полученных пиролизом СО [46].

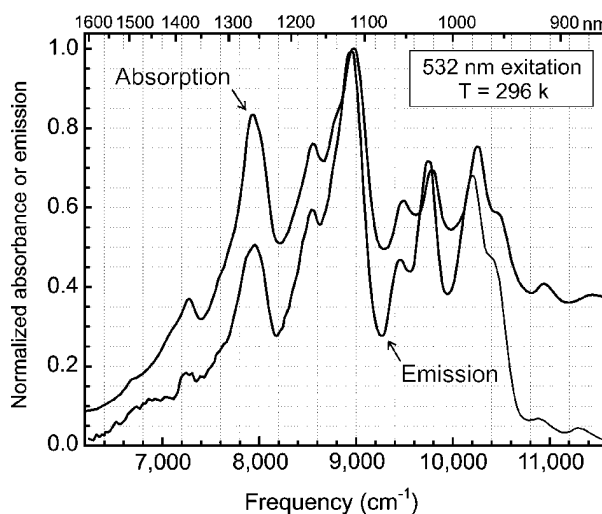


Рис. 17. Спектры абсорбции и фотолюминесценции УНТ.

Возможность определения индексов хиральности УНТ по спектру их фотолюминесценции наглядно видна из рис. 18, на котором представлен спектр фотолюминесценции двухслойных нанотрубок с указанием индексов хиральности нанотрубок, которым соответствуют характеристические полосы спектра [47].

Явление фотолюминесценции УНТ может быть использовано для их обнаружения и приблизительной оценки количественного содержания в различных образцах, например, в биологических объектах, объектах окружающей среды и пр. При этом существенным является то, что спектр фотолюминесценции УНТ не перекрывается со спектрами излучения органических молекул, в среде которых они могут находиться. Это очень важно при изучении возможностей практического при-

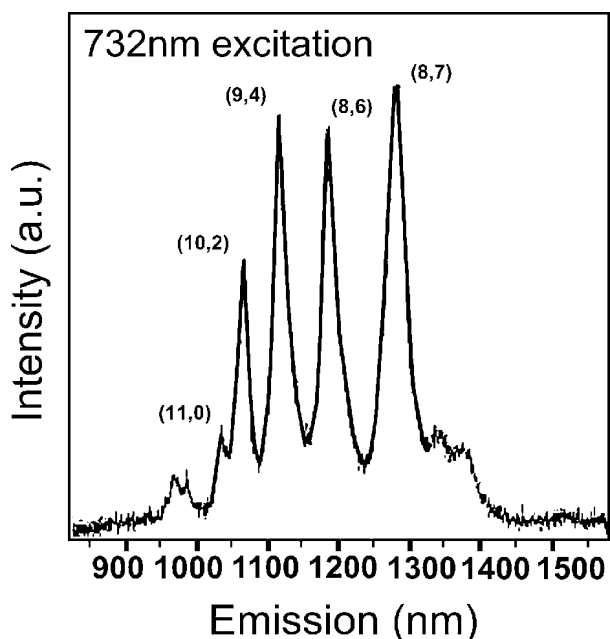


Рис. 18. Спектр фотолюминесценции двухслойных УНТ.

менения УНТ в биологии и медицине, а также контроле загрязнения окружающей среды.

Ранее уже отмечалась важность разработки международных стандартов по методам контроля чистоты и характеристики свойств УНТ. Недавно для ознакомления и обсуждения специалистами комитетом 229 ISO был опубликован проект стандарта TS 10867, касающегося использования фотолюминесцентной спектроскопии для характеристики УНТ [48]. В нем четко прописывается методика использования данного метода для решения двух задач – определения индексов хиральности исследуемых полупроводниковых нанотрубок и приблизительной оценки их количественного содержания в образцах. Для более полного изучения явления фотолюминесценции в УНТ можно также рекомендовать работы [49 – 51].

ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Термические методы анализа часто используются для оценки термической стабильности, чистоты, структурного совершенства и однородности образцов с УНТ. Они обычно включают термогравиметрию (ТГ), дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). В отличие от рассмотренных выше методов электронной микроскопии, оптической абсорбционной и Рамановской спектроско-

пии термический анализ выполняется с использованием достаточно большого (макроскопического) количества исследуемого материала – от долей грамма до нескольких грамм. Чаще всего при выполнении термических исследований образцов, содержащих УНТ, получают ТГ-кривые (зависимость относительного изменения массы образца от температуры нагрева) и ДТГ-кривые (зависимость скорости изменения массы образца от температуры нагрева). Термические исследования обычно выполняют в кислородсодержащей среде (воздух, смесь инертный газ + кислород) или инертной среде (аргон, гелий).

Применение термических методов в процессах очистки и оценки чистоты УНТ основано на различной термической стабильности разных форм углерода и металлических примесей при их нагревании в окислительной среде. Частицы аморфного углерода, а также и ряд других углеродных наноструктур, являющихся примесями, вследствие наличия у них большого количества дефектов и ненасыщенных химических связей, окисляются в различных окислительных средах более активно по сравнению с самими УНТ. Окисление углеродных материалов в кислородсодержащих средах приводит к образованию улетучивающихся газообразных CO и CO_2 . Это приводит к уменьшению массы образца, что фиксируется на ТГ- и ДТГ-кривых. В [52] приведены такие кривые, полученные при исследовании синтезированного дуговым методом углеродного материала, содержащего УНТ. Анализ выполнялся на различных этапах очистки. На рис. 19 приведены эти кривые для исходного материала (а) и для этого же материала, предварительно прогретого до 470°C в воздушной среде (б).

Авторы на основе экспериментальных исследований установили, что на термограммах исходного материала существует, как минимум, три характерных участка и отвечающих им максимумов. Первый (см. рис. 19а) – при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ интерпретируется как процесс окисления частиц аморфного углерода; второй, меньший по величине и накладывающийся на первый, – при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ интерпретируется как процесс окисления кристаллических углеродных частиц;

третий – при температуре ~ 800 °С интерпретируется как окисление уже самих однослойных УНТ. Из кривых рис. 19б видно, что после термообработки на воздухе в углеродном материале значительно уменьшилось количество примесей и, как следствие, относительная доля УНТ возросла по сравнению с их содержанием в исходном материале.

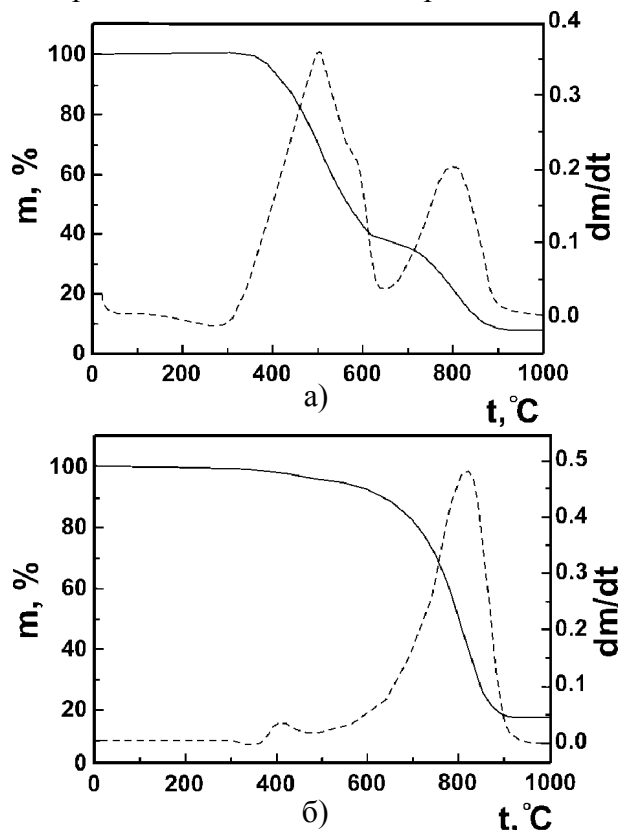


Рис. 19. ТГ- и ДТГ-кривые исходного углеродного материала с однослойными УНТ (а) и этого же материала после его прогрева до 470 °С на воздухе (б).

Сравнительный анализ многих публикаций показывает существенное различие результатов термогравиметрических исследований УНТ, опубликованных различными авторами. Отличия касаются, прежде всего, значений характеристических температур и величины температурного диапазона, которые на ТГ- и ДТГ-кривых интерпретируются как процесс окисления самих нанотрубок. В [52], как выше отмечалось, этот процесс происходит при температуре ~ 800 °С. В [53] также отмечается, что процесс окисления УНТ в кислородсодержащей среде начинает протекать при температурах выше 700 °С и полностью заканчивается до температуры 860 °С. Однако из термогравиметрических кривых рис. 20, опубликованных в [34], видно, что

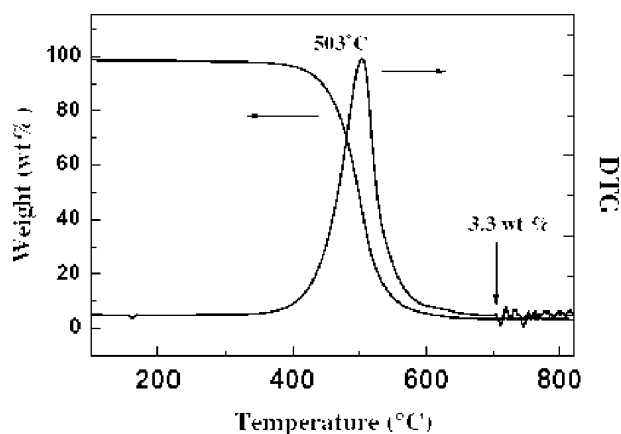


Рис. 20. ТГ- и ДТГ-кривые предварительно очищенных однослойных УНТ, полученных дуговым методом.

процесс потери массы при нагреве полученных дуговым методом и предварительно очищенных однослойных УНТ, протекал в диапазоне температур $\sim 450 \div 550$ °С с максимумом при 503 °С.

С этими данными хорошо коррелируют результаты [54], полученные для однослойных УНТ, синтезированных методом пиролиза СО над Fe/Мо катализатором. На рис. 21. приведены взятые из этой работы ТГ-кривые для исходного материала (а) и этого же материала после его предварительной очистки методом окисления в газовой среде с последующей кислотной обработкой (б).

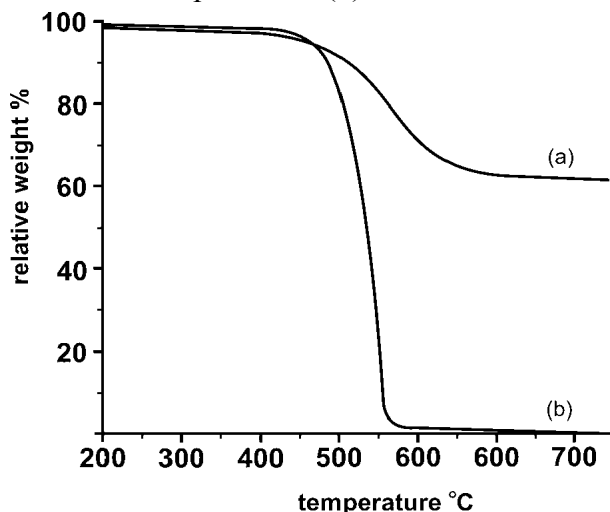


Рис. 21. ТГ-кривые для однослойных УНТ: (а) – исходный материал с УНТ, (б) – очищенные УНТ.

Наблюдаемый разброс экспериментальных результатов по термогравиметрическому исследованию УНТ можно объяснить большим разнообразием содержащего нанотрубки материала и характеристик самих нанотру-

бок, которые получали и исследовали различные авторы. Существенное влияние на получаемые результаты оказывают также методика и особенности выполнения термогравиметрических исследований, например, скорость нагрева образца, состав среды, методика измерения температуры и пр. Это следует принимать во внимание при сопоставительном анализе опубликованных результатов, а также использовании метода термогравиметрии для оценки степени чистоты УНТ и их качества. Особое значение в этой связи приобретает создание и повсеместное использование единого международного стандарта, касающегося применения метода термогравиметрии для исследования УНТ. Работа над созданием одного из таких стандартов, касающегося одностенных УНТ, сейчас ведется [55].

Рассмотренные выше методы – электронная микроскопия, Рамановская спектроскопия, оптическая абсорбционная спектроскопия, спектроскопия фотолюминесценции и термические методы анализа являются сейчас основными и наиболее часто используемыми методами оценки чистоты и характеристики свойств УНТ. Однако, наряду с этими методами, в научных исследованиях различных свойств УНТ и материалов на их основе могут эффективно использоваться и другие методы исследований. Рассмотрим кратко эти методы.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УНТ

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Дифракционные методы могут использовать явление дифракции различных видов излучений – рентгеновского, электронного, нейтронного и пр. Наиболее часто при исследовании УНТ, как и других твердотельных структур, используется рентгеновская дифрактометрия. Она является методом неразрушающего контроля, который позволяет получить статистическую оценку характеристик образца макроскопических размеров. Рентгеновские дифрактограммы, полученные от многослойных УНТ, весьма похожи на дифрактограммы графита, но имеют некоторые свои

особенности. Наиболее сильным рефлексом отражения на дифрактограммах и графита, и многослойных УНТ, является рефлекс (002). Для излучения медного анода ($\lambda \sim 0,154$ нм) данный рефлекс фиксируется при $2\theta \sim 26 \div 26,5^\circ$. По его точному угловому положению с помощью широко известной формулы Вульфа-Бреггов рассчитывают межслоевое расстояние. В многослойных УНТ оно несколько больше, чем у чистого пирографита (0,335 нм). Обнаружено также, что межслоевое расстояние в многослойных УНТ зависит от их диаметра – при увеличении диаметра межслоевое расстояние уменьшается и становится близким к межслоевому расстоянию в графите. По сравнению с высококристаллическим графитом рефлексы от УНТ более слабые, имеют большую полуширину и часто имеют асимметричную форму [29]. Это объясняется наличием определенного разброса между диаметрами УНТ, которые находятся в исследуемом образце, а также присутствием в образце примесей частиц графита. Метод рентгеновской дифрактометрии используется для оценки степени упорядочения (структурного совершенства) упорядоченных массивов УНТ (жгутов, волокон, нитей, пленок и пр.), а также наличия в образцах металлических примесей [56 – 58].

Дифракция электронов в основном применяется совместно с исследованием УНТ методом просвечивающей электронной микроскопии. Для этого используются остросфокусированные электронные пучки с диаметром пятна микрометровых или даже нанометровых размеров, т.е. изучению подвергается сравнительно небольшое количество материала, облучаемого электронным лучом. Метод электронной дифракции чаще всего применяют для определения электронных свойства однослойных и многослойных нанотрубок, т.е. их хиральности и диаметра. Примеси, содержащиеся в УНТ, которые обладают упорядоченной кристаллической структурой, т.е. способные образовывать дифракционные рефлексы, также могут быть определены данным методом. Теоретические вопросы дифракции электронов на УНТ подробно рассмотрены в обзорах [59, 60], а неко-

торые практические результаты, полученные данным методом, – в работах [61 – 63].

Дифракция медленных нейтронов в физико-химических исследованиях, в том числе и УНТ, используется значительно реже, чем рентгеновская и электронная дифракция. Это объясняется сложностью технического обеспечения исследований с использованием нейтронов, которые требуют наличия источников нейтронов, нейтронных спектрометров и пр. Поэтому нейтронные исследования выполняются, в основном, в ядерных исследовательских центрах. Геометрическая теория дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов одинакова, однако физическая природа их взаимодействия с веществом различна. Это определяет особенности и возможности применения каждого из этих методов. Можно выделить несколько важных особенностей нейтронного излучения, дающих ему в ряде случаев преимущества перед другими методами. Во-первых, дебройлевская длина волны наиболее часто используемых нейтронов с энергией $\sim 0,6$ эВ составляет ~ 1 Å. Это сравнимо с межатомным расстоянием и позволяет проводить широкие структурные исследования. При этом существенным является то, что, в отличие от электронов и рентгеновского излучения, нейтроны (т.к. они электрически нейтральны) рассеиваются не на электронном облаке атомов, а на их ядрах. Это значительно увеличивает точность получаемых структурных характеристик и позволяет получать отражения даже от легких атомов и образованных ими структур. Во-вторых, нейтроны обладают собственным магнитным моментом, что позволяет изучать с их помощью магнитную структуру вещества. В-третьих, энергия тепловых нейтронов сопоставима с энергией коллективных возбуждений в кристаллах, например, фононов и магнонов. Поэтому нейтроны являются уникальным инструментом для изучения межатомных взаимодействий и многих процессов, протекающих в веществе на атомном уровне. В нейтронной дифрактометрии, как и в рентгеновской, получают статистическую оценку характеристик образца макроскопических размеров. С помощью нейтронных исследований возможно получение информа-

ции о различных свойствах УНТ, например, о длине углеродных связей [29, 64, 65], диаметре УНТ и разбросе по диаметрам изучаемого массива нанотрубок [66, 67], их хиральности [68], количестве нанотрубок в связке и диаметре связок из нанотрубок [66, 67, 69], адсорбции водорода и других газов нанотрубками и характере связей абсорбированных газов с нанотрубками [70, 71] и пр.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основано на резонансном поглощении ядрами атомов электромагнитной энергии, которое обусловлено их магнетизмом. Поглощаемая энергия расходуется на переориентацию в магнитном поле магнитных моментов ядер. Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекулах показывают различные сигналы ЯМР. Отличие ЯМР-сигнала, полученного от ядер исследуемого вещества, от сигнала ядер тех же атомов, но находящихся в стандартном веществе, составляет т.н. химический сдвиг. Он характеризует химическое строение изучаемого вещества. Кроме химического сдвига информативными параметрами в методе ЯМР являются также времена релаксации – спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 , характеризующие динамику процессов установления равновесия в спиновой системе. Не все атомные ядра имеют магнитный момент. Ядра с четным числом нейтронов и протонов, например, ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и др. не магнитны и не имеют сигнала ЯМР. К ядрам с магнитным моментом, которые могут изучаться методом ЯМР, относятся ядра ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F и многие другие.

В УНТ, как и в других углеродных структурах, естественное содержание магнитного изотопа ^{13}C составляет $\sim 1,1\%$. Такое малое природное содержание магниточувствительного изотопа углерода снижает чувствительность метода ЯМР при исследовании чистых (не модифицированных другими магнитными атомами) УНТ. Поэтому сейчас для целей научных исследований, в частности, изотопных эффектов, разрабатываются методы обогащения многослойных УНТ атомами изотопа ^{13}C [72]. Представляют также науч-

ный интерес исследования нанотрубок, содержащих различное соотношение изотопов ^{12}C и ^{13}C , синтезированных, например, методом лазерного испарения специально приготовленных мишеней [73].

Из вышеизложенного ясно, что магнитные примеси каталитических металлов, содержащиеся в УНТ после их синтеза, также являются существенной помехой при исследовании свойств самих нанотрубок в магнитном поле. В то же время, интенсивность сигнала от таких примесей дает информацию о степени загрязнения ими нанотрубок. Метод ЯМР является весьма информативным при исследовании процессов сорбции нанотрубками газов и их модифицирования различными соединениями, содержащими атомы с ненулевым магнитным моментом. Особый интерес для энергетики представляет возможность использования УНТ для хранения водорода. В данном случае метод ЯМР является одним из наиболее подходящих для изучения различных характеристик системы УНТ – ^1H [74, 75]. Кроме сорбции водорода данным методом изучались процессы сорбции нанотрубками также и ряда других газов, например, метана и этана [76], ксенона [77]. В [78] ЯМР-методом изучалось фторирование УНТ, а в [79] – их модифицирование молекулярными комплексами металлов.

В работе [80] показано, что ЯМР-сигнал от массива УНТ состоит из двух составляющих, отличающихся временем спин-решеточной релаксации. Приблизительно $1/3$ интенсивности сигнала имеет короткое (~ 5 с) время T_1 и эта часть сигнала относится к металлическим УНТ. Для остальной части сигнала, которая интерпретируется как вклад от полупроводниковых нанотрубок, время T_1 значительно больше и составляет ~ 90 с. Это дает возможность использовать ЯМР-метод для оценки относительного содержания полупроводниковых и металлических нанотрубок в общем их массиве. Теоретически и экспериментально установлено [81, 82] также различие в величинах химических сдвигов, обусловленных атомами ^{13}C , находящимися в стенках нанотрубок, а также в закрывающих их “шапочках” или каких-либо дефектах. Это дает возможность получать информацию о том, какие УНТ находятся в исследованном

массиве – с закрытыми или открытыми концами и о степени их дефектности. Рассмотренные выше результаты свидетельствуют о широких возможностях метода ЯМР для решения многих вопросов, касающихся изучения различных свойств УНТ.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), как и рассмотренного выше ЯМР, основано на резонансном поглощении в магнитном поле энергии электромагнитного излучения, но не ядрами атомов (как в ЯМР), а электронами исследуемого образца. Магнитные свойства электронов в атомах обусловлены их орбитальным движением вокруг ядра (орбитальный механический момент), а также существованием собственного магнитного момента электрона, получившего название спина. Название данного явления (ЭПР) имеет синоним – электронный спиновой резонанс (ЭСР). Данный термин также часто используется в научных публикациях, что подчеркивает важную роль спинов электронов в рассматриваемом явлении.

Информативными параметрами в методе ЭПР являются величина т.н. g -фактора, ширина, форма и структура сигнала, а также его интенсивность. Первый из указанных выше параметров (g -фактор) представляет собой отношение магнитного момента к механическому моменту электрона. Его величина зависит от химического окружения спинов, а, следовательно, может быть характеристикой химического строения образца. Ширина ЭПР-сигнала определяется механизмом релаксации в спиновой системе, а его интенсивность зависит от магнитной восприимчивости, т.е. определяется концентрацией спинов [83]. В сигнал ЭПР от УНТ могут давать вклад спины электронов проводимости, а также электронов, локализованных на дефектах нанотрубок. Эта особенность дает возможность использовать данный метод для изучения электронной структуры нанотрубок, а также дефектности их структуры.

Метод ЭПР является мощным инструментом исследования УНТ. Из результатов, полученных данным методом, можно получить информацию, например, о:

– эффективности выбранного метода очистки УНТ, т.е. относительном содержании в образце других углеродных примесей [84, 85];
 – электронных свойствах нанотрубок и родственных углеродных структур [83, 86];
 – дефектности структуры нанотрубок и влияния на нее различных воздействий [83, 87];
 – процессе адсорбции на УНТ водорода и других газов [88, 89] и пр.

Однако экспериментальное наблюдение, запись сигнала ЭПР в различных нанотрубках и правильная его интерпретация является делом весьма сложным, требующим опыта и тщательного учета многих факторов, касающихся как подготовки образцов для измерений, так и методики проведения самих измерений. К этому следует добавить, что в случае наличия в образце даже небольшого количества ферромагнитных примесей, что бывает довольно часто, относительно слабый ЭПР-сигнал от нанотрубок может накладываться на интенсивный сигнал ферромагнитного резонанса, который возникает в указанных примесях. По этим причинам результаты ЭПР-исследований УНТ, полученные в одной лаборатории, иногда не воспроизводятся или слабо коррелируют с результатами, полученными в другой лаборатории [90]. Поэтому метод ЭПР сейчас используется, в основном, в тонких научных исследованиях, однако он постоянно совершенствуется и со временем может войти в широкую практику при контроле чистоты и характеристики свойств УНТ.

ВЫВОДЫ

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами и большими возможностями практического применения. Однако сейчас широкому применению УНТ препятствуют две существенные проблемы – их высокая цена и часто низкое качество коммерчески реализуемых нанотрубок. На данный момент пока еще не создана строгая система международных стандартов качества УНТ и методов его оценки. Поэтому разные производители характеризуют свой товар недостаточно полно, а иногда и по различным критериям. Это приводит к плохой воспроизводимости экспериментальных результатов и нередко – к невозможности корректного сопо-

ставления результатов, опубликованных различными авторами. Поэтому исследователи, работающие с УНТ, должны иметь четкое представление о существующих методах оценки чистоты и характеристики свойств УНТ, с которыми они работают. В обзоре рассмотрен широкий спектр различных методов для решения данной задачи. Анализируются возможности и особенности применения следующих методов: электронной и сканирующей зондовой микроскопии, Рамановской спектроскопии, оптической абсорбционной спектроскопии, спектроскопии фотолюминесценции, термического анализа, методов дифракции (рентгеновской, электронной, нейтронной), а также ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Top five in physics//Nature. – 2006. – Vol. 441. – P. 265.
2. Peter J.F. Harris Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Applications. – New York.: Cambridge University Press, 2009. – 299 p.
3. Berger C., Yi Y., Wang Z.L., W.A. de Heer. Multiwalled carbon nanotubes are ballistic conductors at room temperature//Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2002. – Vol. 74, № 3. – P. 363-365.
4. Anantram M.P., Leonard F. Physics of carbon nanotube electronic devices//Reports on Progress in Physics. – 2006. – Vol. 69, № 3. – P. 507-561.
5. Avouris P., Chen Z., Perebeinos V. Carbon-based electronics//Nature Nanotechnology. – 2007. – Vol. 2, № 10. – P. 605-615.
6. Kolodiaznyi T., Pumera M. Towards an Ultrasensitive Method for the Determination of Metal Impurities in Carbon Nanotubes//Small. – 2008. – Vol. 4, № 9. – P.1476-1484.
7. Grobert N. Carbon nanotubes – becoming clean //Materials Today. – 2007. – Vol. 10, № 1-2. – P. 28-35.
8. Itkis M.E., Perea D.E., Jung R. Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes//J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127, № 10. – P. 3439-3448.
9. International Organization for Standardization. TC 229 – Nanotechnologies. Standards and projects under the direct responsibility of TC 229 Secretariat. Electronic resource: http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue

- gue_tc_browse.htm?commid=381983.
10. Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-19, Edited by: S. Freeman, S. Hooker, K. Migler, NIST Materials Science and Engineering Laboratory and Sivaram Arepalli NASA - DSC, 2008, 78 p.
 11. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon//Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.
 12. Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте//ЖФХ. – 1952. – Т. 26, Вып. 1. – С. 88-95.
 13. Азаренков Н.А., Орлов В.Д., Слипченко Н.И., Удовицкий В.Г., Фареник В.И. Обучение и подготовка кадров в области нанотехнологий и использование при этом научного наследия //Физическая инженерия поверхности. – 2009. – т. 7, № 3. – С. 273-280.
 14. Nishide D., Miyata Y., Yanagi K. et. al. Effective Separation of Carbon Nanotubes and Metal Particles from Pristine Raw Soot by Ultracentrifugation//Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol. 48, № 1. – P. 015004-4.
 15. Szekrenyes Zs., Nemes-Incze P., Darbont Al. et. al. Synthesis and Raman characterization of single-walled carbon nanotubes growth by injection chemical vapour deposition//Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2007. – Vol. 9, № 3, P. 605-609.
 16. Colomer F., Piedigrosso P., Willems I. et al. Purification of catalytically produced multiwall nanotubes//J. Chem. Soc., Faraday Trans.–1998. – Vol. 94, № 24. – P. 3753-3758.
 17. Dawei Gao, Weiwei Liu, Li Hou Observation of the growth of carbon nanotubes prepared at low temperature//Cryst. Res. Technol. – 2008. – Vol. 43, № 9. – P. 949-952.
 18. Louis B., Gulino G., Vieira R. et. al. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst//Catalysis Today. – 2005. – Vol. 102-103. – P. 23-28.
 19. Cumings J., Goldhaber-Gordon D., Zettl A. et. al. Electron Microscopy of the Operation of Nanoscale Devices//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2005. – Vol. 839. – P.7.1.1.- P.7.1.12.
 20. Zhou D., Chow L. Complex structure of carbon nanotubes and their implications for formation mechanism//Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, № 12. – P. 9972-9976.
 21. Zhu L., Lu G., Mao S. et. al. Ripening of silver nanoparticles on carbon nanotubes//NANO: Brief Reports and Reviews. – 2007. – Vol. 2, № 3. – P. 149-156.
 22. Terrones M., Rodriguez-Manzo J., Terrones H. et. al. Growing carbon nanotubes in a microscope//SPIE Newsroom. – 2007. Electronic resource: <http://spie.org/x18010.xml?ArticleID=x18010>.
 23. Holzinger M., Hirsch A., Bernier P. et. al. A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs)//Appl. Phys. A.–2000. – Vol. 70, № 5. – P. 599-602.
 24. Venema L.C., Meunier V., Lambin Ph. et. al. Atomic structure of carbon nanotubes from scanning tunneling microscopy//Physical Review B. – 2000. – Vol. 61, № 4. – P. 2991-2996.
 25. Czerw R., Liu J., Carroll D.L. Electronic effects in scanning tunnelling microscopy of metal-filled multiwalled carbon nanotubes//New Journal of Physics. – 2004. –Vol. 6. – P. 31-8.
 26. Zhang J., Zhang L., Khabashesku V.N. et. al. Self-assembly of Sidewall Functionalized Singlewalled Carbon Nanotubes Investigated by Scanning Tunneling Microscopy//J. Phys. Chem. C. – 2008. –Vol. 112, № 31. – P. 12321-12325.
 27. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (Eds.) Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure//Properties and Applications (Topics in Applied Physics). Springer Berlin/Heidelberg. – 2008. – Vol. 111. – 720 p.
 28. Jorio A., Pimenta M.A., Souza A., Filho G. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering//New Journal of Physics. – 2003. – Vol. 5. – P. 139-17.
 29. Belin T., Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review//Materials Science and Engineering B. – 2005. – Vol. 119, №2. – P. 105-118.
 30. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. et. al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes// Physics Reports. – 2005. – Vol. 409, № 2. – P. 47-99.
 31. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. Phonons in carbon nanotubes//Advances in Physics. – 2000. – Vol. 49, № 6. – P. 705-814.
 32. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon//Physical Review, B.–2001.–Vol 64, № 7. – P. 075414-13.
 33. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects//Solid State Communications. – 2007. – Vol.1 43, № 1-2. – P. 47-57.

34. Jeong M.S., Byeon C.C., Cha O.H. Purity measurement of single-walled carbon nanotubes by UV-VIS-NIR absorption spectroscopy and thermogravimetric analysis//NANO: Brief Reports and Reviews. – 2008. – Vol. 3, № 2. – P. 101-108.
35. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y. et. al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes //Synthetic Metals. – 1999. – Vol. 103, № 1-3. – P. 2555-2558.
36. Itkis M.E., Perea D.E., Niyogi S. et. al. Purity Evaluation of As-Prepared Single-Walled Carbon Nanotube Soot by Use of Solution-Phase Near-IR Spectroscopy//Nano Lett. – 2003. – Vol. 3, № 3. – P. 309-314.
37. An K.H., Lee Y.H. Electronic-structure engineering of carbon nanotubes//NANO: Brief Reports and Reviews. – 2006. – Vol. 1, № 2. – P. 115-138.
38. Kim U.J., Liu X.M., Furtado C.A. et. al. Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes//Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 95, № 15. – P. 157402-4.
39. Bantignies J.-L., Sauvajol J.-L., Rahmani A. et. al. Infrared-active phonons in carbon nanotubes //Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, № 19. – P. 195425-5.
40. Sbaji K., Rahmani A., Chadli H. et. al. Infrared Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes//J. Phys. Chem. B.–2006.–Vol. 110, № 25. – P. 12388–12393.
41. Kuhlmann U., Jantoljak H.J., Pfander N. et. al. Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes//Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 294, № 1-3. – P. 237-240.
42. Kuhlmann U., Jantoljak H., Pfander N. et. al. Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes//Synthetic Metals. – 1999. – Vol.103, № 1-3. – P. 2506-2507.
43. Misra A., Tyagi P.K., Rai P. et. al. FTIR spectroscopy of multiwalled carbon nanotubes: a simple approach to study the nitrogen doping//Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2007. – Vol. 7, № 6. – P. 1820-1823.
44. Montesal., Mucoz E., BenitoA.M. et. al. FTIR and thermogravimetric analysis of biotin-functionalized single-walled carbon nanotubes//Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2007. – Vol.7, № 10. – P. 3473-3476.
45. Korlacki R., Steiner M., Huniong Q. Optical fourier transform spectroscopy of single-walled carbon nanotubes and single molecules//Chem. Phys. Chem.–2007.–Vol. 8, № 7.– P. 1049-1055.
46. Weisman R.B. Optical Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes, In: E. Burstein, M.L. Cochen (Ed.) Contemporary Concepts of Condensed Matter Science, Vol. 3; Nanotubes, Elsevier. – 2008. – P. 109-134.
47. Yin Y., Cronin S.B., Walsh A.G. et. al. Inelastic light scattering and light emission from single and double wall carbon nanotubes. Proc. of the Nanotechnology Conference and Trade Show. Electronic resource: <http://ultra.bu.edu/papers/NTech2005CNT.pdf>
48. Nanotechnologies – Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy. Reference number of document: ISO/CD TS 10867. Electronic resource: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=46245
49. Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C. et. al. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes//Science. – 2002. – Vol. 298, № 5602. – P. 2361-2366.
50. Ahmad A., Kern K., Balasubramanian K. Selective Enhancement of Carbon Nanotube Photoluminescence by Resonant Energy Transfer//Chem. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 10, № 6. – P. 905-909.
51. Tsyboulski D.A., Rocha1 J.R., Bachilo S.M. et. al. Structure-Dependent Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes//Nano Letters. – 2007. – Vol.7, № 10. – P. 3080-3085.
52. Moon J.-Mi, An K.H., Lee Y.H. High-Yield Purification Process of Singlewalled Carbon Nanotubes//The Journal of physical chemistry B. – 2001. – Vol. 105, № 24. – P. 5677-5681.
53. Terrones M. M (2003) Science and technology of the twenty- first century: synthesis, properties and applications of carbon nanotubes//Annual Review of Materials Research. – 2003. – Vol. 33. – P. 419-509.
54. Zheng B., Li Y., Liu J. CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst//Applied Physics A. – 2002. – Vol. 74, № 3. – P. 345-348.
55. Nanotechnologies – Use of thermo gravimetric analysis (TGA) in the purity evaluation of single-walled carbon nanotubes (SWCNT). Reference number of document: ISO/AWI TS 11308. Electronic resource: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=50357.
56. Cao A., Xu C., Liang J. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes// Chemical Physics Letters. – 2001. – Vol. 344, № 1-2. – P. 13-17.

57. Wang B.N., Bennett R.D., Verploegen E. et al. Quantitative Characterization of the Morphology of Multiwall Carbon Nanotube Films by Small-Angle X-ray Scattering//The Journal of physical chemistry C. – 2007. – Vol. 111, № 16. – P. 5859-5865.
58. Garcia-Gutierrez M.C., Nogales A., Hernen-dez J.J. et al. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites//Optica Pura Y Aplicada. – 2007. – Vol. 40, № 2. – P. 195-205.
59. Lu-C. Qin Electron diffraction from carbon nanotubes//Report on Progress in Physics. – 2006. – Vol. 69, № 10. – P. 2761-2821.
60. Lambin Ph., Loiseau A., Culota C. et al. Structure of carbon nanotubes probed by local and global probes//Carbon. – 2002. – Vol. 40, № 10. – P. 1635-1648.
61. Gao M., Zuo J.M., Twisten R.D. et al. Structure determination of individual single-wall carbon nanotubes by nanoarea electron diffraction //Applied Physics Letters.–2003.– Vol. 82, № 16. – P. 2703-2705.
62. Liu Z., Lu-C. Qin Extinction and orientational dependence of electron diffraction from single-walled carbon nanotubes//Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 412, № 4-6. – P. 399-405.
63. Colomer J.-F., Henrard L., Lambin Ph. et al. Electron diffraction study of small bundles of single-wall carbon nanotubes with unique helicity//Physical Review B.– 2005.– Vol. 64, № 12. – P.125425-7.
64. Burian A., Dore J.C., Fischer H.E. et al. Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction//Physical Review B. – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1665-1668.
65. Burian A., Koloczek J., Dore J.C. et al. Radial distribution function analysis of spatial atomic correlations in carbon nanotubes//Diamond and Related Materials. – 2004. – Vol. 13, № 4-8. – P. 1261-1265.
66. Celli, Sauvajol J.L., Zoppi M. et al. SWCN characterization by neutron diffraction//Physica B: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 350, № 1-3. – P. E1027-E1029.
67. Rols S., Almairac R., Henrard L. et al. Structure of single wall carbon nanotubes: neutron powder diffraction and simulations//Synthetic Metals. – 1999. – Vol. 103, № 1-3. – P. 2517-2518.
68. Ojeda-May P., Terrones M., Terrones H. et al. Determination of chiralities of single-walled carbon nanotubes by neutron powder diffraction technique//Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16, № 3. – P. 473-476.
69. Rols S., Almairac R., Henrard L. et al. Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes//The European Physical Journal B. – 1999. – Vol. 10, № 2. – P. 267-270.
70. Kolesnikov A.I., Bashkin I.O., Antonov V.E. et al. Neutron spectroscopy study of single-walled carbon nanotubes hydrogenated under high pressure// Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 446-447. – P. 389-392.
71. Johnson M.R., Rols S., Wass P. Neutron diffraction and numerical modelling investigation of methane adsorption on bundles of carbon nanotubes//Chemical Physics.– 2003.–Vol. 293, № 2. – P. 217-230.
72. Simon F., Kramberger Ch., Pfeiffer R. et al. Isotope Engineering of Carbon Nanotube Systems//Physical Review Letters. – 2005.– Vol. 95, № 1. – P. 017401-4.
73. Rummeli M.H., Loffler M., Kramberger C. Isotope-Engineered Single-Wall Carbon Nanotubes; A Key Material for Magnetic Studies//The Journal of physical chemistry C. – 2007. – Vol. 111, № 11. – P. 4094-4098.
74. Yu I., Lee J., Lee S. NMR of hydrogen adsorbed on carbon nanotubes Part 1//Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 329-333.– P. 421-422.
75. Pietra T., Shen K. NMR spectroscopy of hydrogen adsorption on single-walled carbon nanotubes after exposure to high pressure//Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2006. – Vol. 29, № 1-3. – P.125-131.
76. Kleinhammes A., Mao S.-H., Yang X.-J. et al. Gas adsorption in single-walled carbon nanotubes studied by NMR//Physical Review B. – 2003. – Vol. 68, № 7. – P. 0715418-6.
77. Romanenko K.V., Fonseca A., Dumonteil S. et al. ¹²⁹Xe NMR study of Xe adsorption on multiwall carbon nanotubes//Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2005. – Vol. 28, № 2-4. – P. 135-141.
78. Alemany L.B., Zhang L., Zeng L. et al. Solid-State NMR Analysis of Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes: Assessing the Extent of Fluorination//Chemistry of Materials. – 2007. – Vol. 19, № 4. – P. 735-744.
79. Banerjee S., Wong S.S. Functionalization of Carbon Nanotubes with a Metal-Containing Molecular Complex//Nano Letters. – 2002. – Vol. 2, № 1. – P. 49-53.
80. Goze Bac C., Bernier P., Latil S. et al. ¹³C NMR investigation of carbon nanotubes and derivatives// Current Applied Physics. – 2001. – Vol. 1, № 2-3. – P. 149-155.

81. Hayashi S., Hoshi F., Ishikura T. et. al. ^{13}C NMR study of ^{13}C -enriched single-wall carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane//Carbon. – 2001. – Vol. 41, № 15. – P. 3047-3056.
82. Besley N.A., Titman J.J., Wright M.D. Theoretical Study of the ^{13}C NMR Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes//JACS. – 2005. – Vol. 127, № 50. – P. 17948-17953.
83. Forro L., Schonenberg C. Physical properties of multiwall nanotubes. In: Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Berlin: Springer, 2001.
84. Djordjevic V., Djustebek J., Cveticanin J. et. al. Methods of purification and characterization of carbon nanotubes//Journal of Optoelectronics and advanced materials. – 2008. – Vol. 8, № 4. – P. 1631-1634.
85. Coleman J.N., O' Brien D.F., Dalton A.B. Electron paramagnetic resonance as a quantitative tool for the study of multiwalled carbon nanotubes// The Journal of Chemical Physics . – 2000. – Vol. 113, № 21. – P. 9788-9793.
86. Garaj S., Thien-Nga L., Gaa R. et. al. Electronic properties of carbon nanohorns studied by ESR //Physical Review B. – 2000. – Vol. 62, № 24. – P. 17115-4.
87. Beuneu F., Huillier C. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation: An ESR study//Physical Review B.– 1999.– Vol. 59, № 8. – P. 5945-5.
88. Kombarakkaran J., Pietra T. Electron spin resonance studies of hydrogen adsorption on single-walled carbon nanotubes//Chemical Physics Letters. – 2008. – Vol. 452, № 1-3. – P. 152-155.
89. Clewett C.F.M., Kombarakkaran J., Pietra T. ESR studies of gas adsorption on carbon nanotubes// physica status solidi (b). – 2006. – Vol. 243, № 13. – P. 3242-3246.
90. Nafradi B., Nemes N.M., Feher T. et. al. Electron spin resonance of single-walled carbon nanotubes and related structures//Physica status solidi B. – 2006. – Vol. 243, № 13. – P. 3106-3110.

© В.Г. Удoviцкий, 2009