

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

**Влияние дефектов на оптические спектры графена**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 242 группы  
направления 03.04.03 Радиофизика  
физического факультета  
Мухамбеткалиева Бауыржана Шынтайулы

Научный руководитель:

Профессор, д.ф.-м.н. \_\_\_\_\_ Г.Н.Тен

Заведующий кафедрой

Профессор, д.ф.-м.н. \_\_\_\_\_ О. Е. Глухова

Саратов 2018

## ВВЕДЕНИЕ

Говоря о прорыве в области электроники, учёные всего мира связывают его, прежде всего, с применением графена и углеродных нанотрубок.

Сотни применений этого материала предложены уже сегодня, и каждую неделю появляется информация о новых возможностях графена.

Даже короткий перечень впечатляет: микрочипы с плотностью более 10 миллиардов полевых транзисторов на квадратный сантиметр, квантовые компьютеры, датчики размером несколько нанометров – это только в электронике. А еще аккумуляторные батареи фантастической емкости, фильтры для воды, которые задерживают любые примеси и многое другое.

Особая тема – это микроэлектроника. Современные микропроцессоры и чипы памяти уже преодолевают значение технологических норм в 10 нанометров. Впереди рубеж 4-6 нм. Но чем дальше двигаются разработчики по пути миниатюризации, тем сложнее задачи приходится решать. Инженеры вплотную приблизились к физическим пределам кремниевых чипов. Те, кто интересуются современными микропроцессорами, знают, что их быстродействие затормозилось на тактовой частоте около 4 ГГц и дальше не увеличивается.

Кремний является прекрасным материалом для микроэлектроники, но обладает существенным недостатком – плохой теплопроводностью. И с ростом тактовой частоты и плотности элементов этот недостаток становится барьером на пути дальнейшего развития микроэлектроники.

К счастью, сегодня появилась реальная возможность использовать альтернативные материалы. Это графен, двумерная форма углерода и углеродные нанотрубки, которые являются трехмерной кристаллической формой того же углерода. Уже первые результаты исследований привели к созданию графеновых транзисторов, работающих на частоте до 300 ГГц. Причем, опытные образцы сохраняли свои характеристики при температурах 125 градусов по Цельсию.

В связи с этим особый интерес вызывает возможность управлять свойствами графена на атомарном уровне за счёт локального изменения геометрии, например, введения дефектов, что открывает широчайшие возможности для наноэлектроники.

Одновременно возникает необходимость развития экспериментальных и теоретических методов определения топологических дефектов и диагностики физических свойств, среди которых одним из наиболее эффективных и надежных в настоящее время является метод колебательная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света.

**Цель работы:** определение природы дефекта в графене, характеризующегося проявлением линии КР в области  $2700\text{ см}^{-1}$ .

Для этого необходимо решить следующие задачи:

1) Рассмотреть возможные типы краевых дефектов в графене методом молекулярного моделирования;

2) Выполнить расчёт и анализ колебательных спектров КР рассматриваемых молекулярных моделей.

Расчёт колебательных спектров рассматриваемых молекулярных структур был выполнен методом DFT с помощью программы Gaussian-09 [1]. При построении структурно-динамических моделей был использован набор базисных функций 6-31g(d,p).

**Задачи:** 1) Выполнить моделирование различных дефектов графена

2) Провести сравнение с экспериментом.

**Названия разделов:** 1) Топологические дефекты графена.

2) Особенности спектров комбинационного рассеяния графена в области  $2700\text{ см}^{-1}$ .

3) Влияние природы дефектов графена на интенсивность линий D, D' и 2D спектра КР

**Основное содержание работы.** В *первом разделе* дана классификация различных типов дефектов наноструктур методом КР и дана спектральная характеристика дефектов наноструктур в области  $100\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ .

Графеновые слои состоят из атомов углерода, каждый из которых находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, связанных прочными ковалентными связями с тремя соседними атомами, в результате чего атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников. Формирование каркасных углеродных наноструктур из фрагментов графеновых слоев является следствием добавления в эти слои топологических дефектов, т. е. перестройки слоя, так что кроме гексагонов в его структуре появляются четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольники (рис. 1). Наличие в графеновых слоях топологических дефектов доказано экспериментально. Такие дефекты могут появиться на стадии роста или очистки наноматериала, в результате ионной бомбардировки и т. д. Закрытые каркасные углеродные наноструктуры образуются, если количество топологических дефектов соответствует числу, определяемому теоремой Эйлера для полиэдров. Следствием этой теоремы является вывод, что любой фуллерен или углеродная нанотрубка должны содержать 12 пятиугольников.

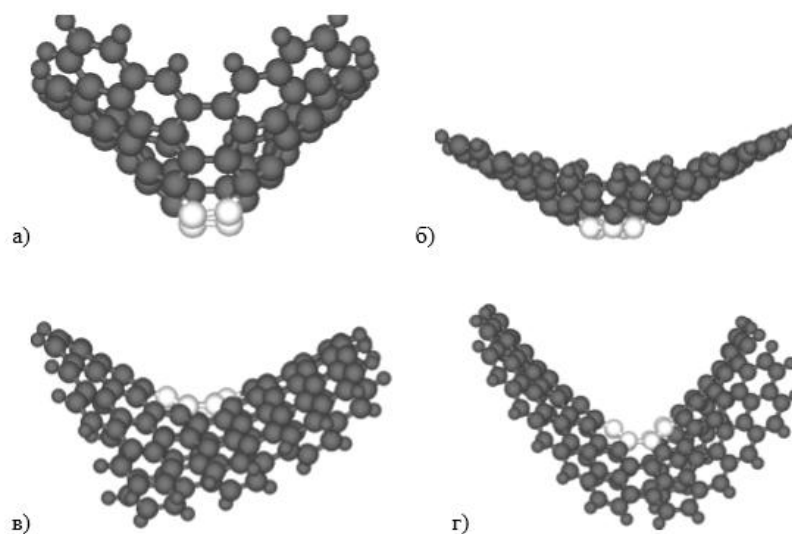


Рисунок 1 - Фрагменты графенового слоя, содержащие простые топологические дефекты: а) 4- четырехугольник; б) 5-пятиугольник; в) 7-семиугольник; г) 8- восьмиугольник.

Во *втором разделе* представлен метод КР и результаты определения дефектов наноструктур этим методом. Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – это неупругое рассеяние оптического излучения на

молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества. Метод КР – эффективный метод химического анализа, изучения состава и строения веществ.

Проявление дефектов наноструктур в спектрах КР в области  $100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . Спектр КР углеродной нанотрубки имеет несколько характерных и уникальных черт (рис.2):

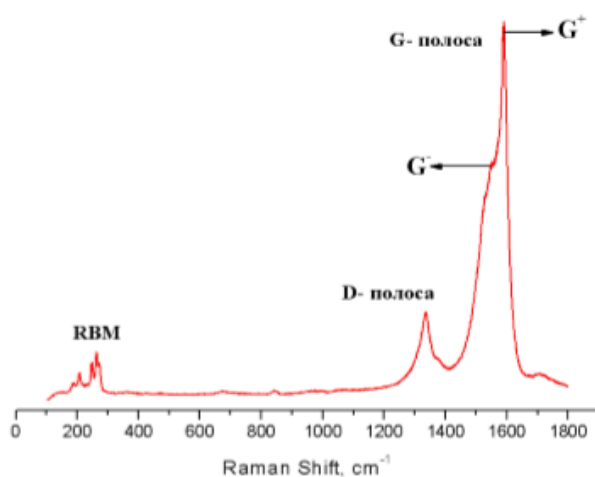


Рисунок 2. Спектр одностенной нанотрубки

Во-первых, это G-полоса, связанная с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке нанотрубки. Для полупроводниковых нанотрубок эта полоса имеет явную дублетную структуру. Причем один из пиков (G<sup>+</sup>) вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой, более слабый по интенсивности и имеющий меньшую частоту пик G<sup>-</sup>, связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях (TO мода). Сдвиг вниз по частоте последнего пика связан с наличием небольшого числа низкочастотных фононных мод, колеблющихся в перпендикулярных к графеновому листу направлениях.

Далее были рассмотрены особенности спектров комбинационного

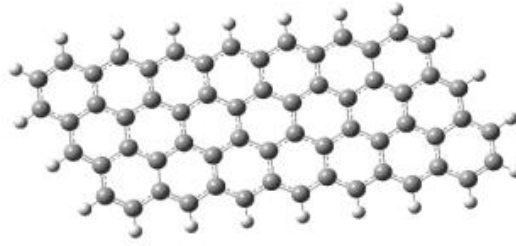
рассеяния графена в области  $2700\text{ см}^{-1}$  - проявление 2D-полосы в графене и его производных. Есть определенные черты, которые роднят все разнообразные углеродные наноструктуры. Они построены исключительно из атомов углерода и могут считаться аллотропными модификациями. В их число входят не только широко распространенные алмаз и графит, но и фуллерены, графен и более сложные структуры, такие как нанотрубки. Все эти материалы образованы исключительно связями углерод-углерод, пространственная ориентация этих связей различна в разных материалах, поэтому для контроля необходим метод, чувствительный к небольшим изменениям ориентации неполярных связей.

Исследование природы дефектов графена методом КР В данном разделе представлен детальный анализ спектров КР графена в области  $1300\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ , причём появление линий D, D' и 2D было интерпретировано как результат существования определённых типов дефектов графена. Было обнаружено, что отношение максимумов пиков интенсивностей линий D и D', обусловленных появлением  $sp^3$ -гибридизации, является максимальным ( $\sim 13$  раз). Это отношение уменьшается для дефектов, обусловленных свободными вакансиями атомов до  $\sim 7$  раз, причём это отношение уменьшается и достигает минимума для дефектов на границе графита.

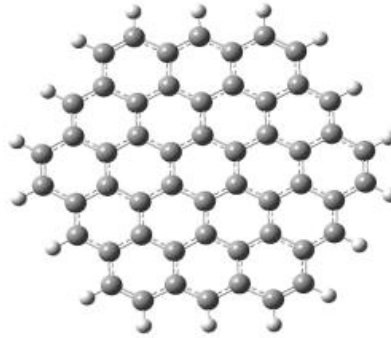
**В третьем разделе** были представлены модели, характеризующие разные дефекты графена – это форма, вакансии внутри и на краю графена, а также внедренные (имплантированные) атомы и дефекты, связанные с изменением гибридизации углерода, например, из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -.

Форма и топологические дефекты внутри решётки. Были выбраны 3 модели:

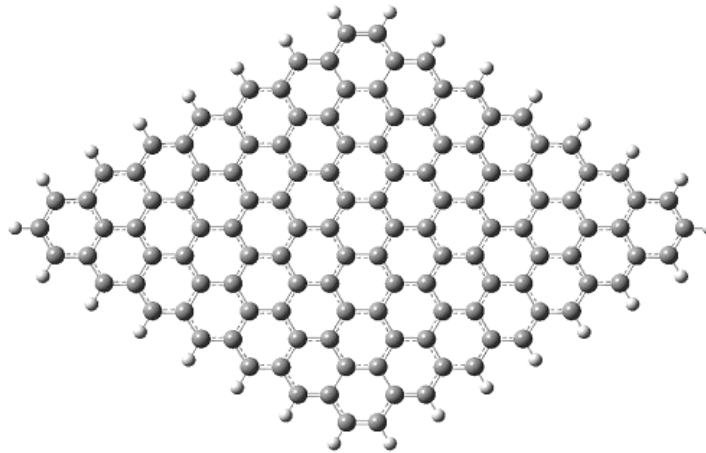
- 1) графеновый лист небольшого размера, по одному из рёбер число шестиугольников меньше, чем по другому (параллелограмм, форма ленты)



2) шестигранник с одинаковым числом шестиугольников со всех сторон



3) равносторонний параллелограмм



Вычисленные спектры КР приведены на рисунке 3.

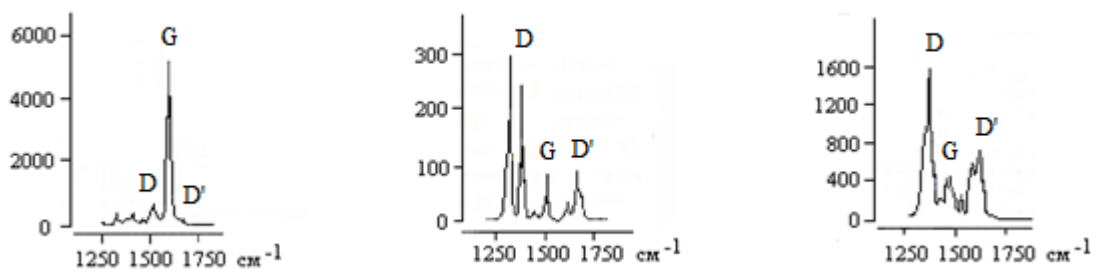


Рис.3. Спектры КР для моделей 1), 2) и 3).

Сравнение спектров показывает:

- 1) Интенсивности всех трёх полос  $D$ ,  $G$ ,  $D'$  зависят от формы графенового листа.
- 2) Наибольшее значение пик  $G$  имеет для листа, имеющего вид ленты.
- 3) Наименьшее значение пик  $D'$  имеет также для графенового листа, имеющего вид ленты.
- 4) Чем сложнее многоугольник (чем больше сторон-сколов), тем сложнее форма  $D$  линии.
- 5) Модель 1: Присутствует полоса  $G$  сильной интенсивности,  $D$  и  $D'$  линии имеет очень слабую интенсивность (можно считать, что дефект графенового листа такой формы имеет небольшой дефект).
- 6) Модели 2 и 3: Полоса  $G$  имеет слабую интенсивность по сравнению с интенсивностью полосы  $D$  (можно считать, что дефект графенового листа такой формы имеет большой дефект).
- 7) Для того, чтобы форма графенового листа имела минимальное влияние на дальнейшие результаты, выбирает Модель 1 .



## Заключение

1. Впервые рассмотрено влияние природы дефектов графена на интенсивность линий D, D' и 2D спектра КР

2. Впервые теоретически показано влияние различных дефектов (топологических – формы и вакансий, краевых, легирования и функционализации) на характер проявления линий в спектрах КР, характеризующих дефекты – линий D, D' и 2D

3. Появление линий в области 2700 см<sup>-1</sup> обусловлено краевыми дефектами, связанными с нарушением насыщенности связей СС.

4. Показано, что легирование графена атомами азота приводит к усилению интенсивности линии 2D, а функционализация – напротив, к уменьшению.

5. Полученные теоретические спектры находятся в хорошем качественном согласии с экспериментом.

## Список используемой литературы

1. Frisch M.J., Trucks G.W. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT. 2009. 394 p.
2. Novoselov, K. S. Rev. Mod. Phys. 2011, 83, 837.
3. Geim, A. K. Rev. Mod. Phys. 2011, 83, 851.
4. Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K. Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 016602.
5. Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E. Y. Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 491.
6. (a) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Hone, J.; Stormer, H. L.; Kim, P. arXiv:0802.2389. (b) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Hone, J.; Stormer, H. L.; Kim, P. Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 096802.
7. Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; et al. Nano Lett. 2011, 11, 2396.
8. Geim, A. K. Science 2009, 324, 1530.
9. Gass, M. H.; Bangert, U; Bleloch, A. L.; Wan, P.; Nair, R. R.; Geim, A. K. Nat. Nanotechnol. 2008, 3, 676.
10. Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. ACS Nano 2011, 5, 26.
11. Ni, Z. H.; Ponomarenko, L. A.; Nair, R. R.; Yang, R.; Anissimova, S.; Grigorieva, I. V.; Schedin, F.; Blake, P.; Shen, Z. X.; Hill, E. H.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Nano Lett. 2011, 10, 3868.
12. Chen, J.-H.; Cullen, W. G.; Jang, C.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D. Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 236805.
13. Lahiri, J.; Lin, Y.; Bozkurt, P.; Oleynik, I. I.; Batzill, M. Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 326.
14. Carr, L. D.; Lusk, M. T. Nat. Nanotechnol. 2010, 5, 316.
15. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I. Nano Lett. 2008, 8 (12), 4373.
16. Ferrari, A. C. Solid State Commun. 2007, 143, 47.
17. Casiraghi, C. In Spectroscopic Properties of Inorganic Organo-metallic compounds; Yarwood, J., Ed.; RSC Publishing: London, 2012; Vol. 43, p 29
18. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.;

Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 187401.

19. Casiraghi, C. *Phys. Status Solidi RRL* 2009, 3, 175.

20. Casiraghi, C.; Pisana, S.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, C. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 233108.

21. Pisana, S.; Lazzeri, M.; Casiraghi, C.; Novoselov, K. S.; Geim, A.K.; Ferrari, A. C.; Mauri, F. *Nat. Mater.* 2007, 6, 198.

22. Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Lidorikis, E.; Qian, H.; Harutyunyan, H.; Gokus, T.; Novoselov, K. S.; Ferrari, A. C. *Nano Lett.* 2007, 7, 2711.

23. Mohiuddin, T. M. G.; Lombardo, A.; Nair, R. R.; Bonetti, A.; Savini, G.; Jalil, R.; Bonini, N.; Basko, D. M.; Galiotis, C.; Marzari, N.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C. *Phys Rev. B* 2009, 79, 205433.

24. Zabel, J.; Nair, R. R.; Ott, A.; Georgiou, T.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. *Nano Lett.* 2012, 12, 617.

25. Cancado, L. G.; Pimenta, M. A.; Neves, B. R. A.; Dantas, M. S. S.; Jorio, A. *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 247401.

26. Tuinstra, F.; Koenig, J. L. *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 1126.

27. Saito, R.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Pimenta, M. A. *Phys. Rev. B* 2001, 64, 027401. (27) Thomsen, C.; Reich, S. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 5214.