

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

«ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА КР ГРАФЕНА МЕТОДОМ SERS»

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ ВЫПУСКНОЙ
КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ


Студента 4 курса бакалавриата 4071 группы института физики

Направления 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств»

Кудашева Исляма Айсаевича

Научный руководитель:

проф., д.ф.-м.н., доц.
должность, уч. степень, уч. звание


дата, подпись

Тен Г.Н.
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание


дата, подпись

Глухова О.Е.
инициалы, фамилия

Саратов 2026 г.

Введение

Актуальность.

Известно, что дефекты, возникающие в наноразмерных структурах, например графене, влияют на их электронные свойства. В этом случае для исследования возникающих локальных дефектов или механических деформаций необходимы высокочувствительные и высокоразрешающие методы, такие как, например, метод SERS, сочетающий в себе преимущества структурных и химических аналитических методов и позволяющий исследовать различные типы дефектов. В данной работе будет использован метод SERS для исследования дефектов однослойной пленки графена, расположенной на плазмонной подложке, представляющей золотую пластинку Au₁₀. Золото, как известно, обеспечивает достаточное плазмонное усиление.

Графен, обладающий уникальными физическими, химическими, структурными и оптическими свойствами, уже более трех десятилетий находится в центре внимания исследователей. Его большая площадь поверхности, высокая подвижность носителей заряда и теплопроводность в плоскости слоя, а также уникальная электронная зонная структура делают графен предпочтительным материалом для создания электронных компонентов, таких как полевые транзисторы, диоды и гибкие дисплеи. В то же время графен стал идеальным материалом для создания химических и биологических сенсоров, поскольку адсорбция даже одной молекулы на его поверхности приводит к локальному изменению сопротивления материала.

С другой стороны, сенсоры на основе поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS) обладают преимуществами перед многими традиционными сенсорами с точки зрения чувствительности, эффективности и портативности.

В настоящее время известно лишь несколько работ, посвященных оптической характеристике структурных дефектов в графене в наномасштабе, что определяет **актуальность** данной темы исследования.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть результат взаимодействия графеновой и золотой пластинок на оптические колебательные КР спектры графена, что и является **целью данной работы**.

Для этого необходимо решить следующие **теоретические задачи**:

- 1) вычислить спектры КР диазола с золотой пластикой, для которых имеются экспериментальные спектры, в зависимости от расстояния между ними. Сравнить теоретические и экспериментальные спектры КР с целью определения возможности использования данной методики для дальнейших расчетов;
- 2) для учета краевых эффектов вычислить спектры КР комплекса графена и золотой пластинки в зависимости от расстояния между ними как без атомов Н, так и с атомами водорода. Изучить влияние краевых эффектов на спектры в области выше 2000 см^{-1} ;

определить изменения спектра КР в случае различных топологических дефектов

Работа состоит из введения, двух разделов, заключения и списка литературы.

Первый раздел посвящен обзору литературы:

– представлены преимущества описания свойств вещества методом КР, а именно: теоретические основы метода, закономерности рамановской спектроскопии, интерпретация колебательных спектров;

– для повышения интенсивности линий КР, что является основным недостатком метода КР, был разработан новый метод – метод SERS;

– показан принцип работы и особенности метода SERS.

– приведен пример использования метода SERS для исследования структуры графена.

Во втором разделе описан метод расчёта и определено влияния атомов водорода и формы графенового листа на спектры КР методом SERS

Результаты и обсуждение.

Спектр КР графена.

Спектры КР графена имеют несколько характеристических линий, которые принято обозначать как линии D, G, D' и 2D. Наличие D линии указывает на присутствие определенных дефектов, которые могут быть вызваны как несовершенством решетки, так и наличием примесей. Обычно для контроля качества определяют соотношение интенсивностей G и D линий. Для хороших образцов D интенсивность линии на несколько порядков меньше интенсивности G линии. Если же интенсивности этих линий соразмерны, это говорит о довольно большом количестве дефектов в образцах.

Две другие D линии, а именно D' и 2D, хотя и реже, но также используются для качественной и количественной оценки дефектов, например, при получении информации о локальном количестве монослоёв графена. Природа происхождения D линии объясняется резонансным КР (РКР) на оптическом фоне вблизи K-точки зоны Бриллюэна. В бездефектном графене процесс резонансного рассеяния запрещён правилом отбора и линия D не наблюдается, однако может наблюдаться при наличии дополнительного канала рассеяния на дефектах. Поскольку линия 2D по своей природе отвечает двойному РКР, то она может наблюдаться и в бездефектном графене или нанотрубках. Расчёт и сравнение интенсивностей D и 2D линий, выполненное методом РКР, показал, что интенсивность этих линий соизмерима в случае наличия дефектов в графене, но при этом интенсивности линий G и D' имеют очень низкое значение.

Большой интерес представляет связь D, D' и 2D линий между собой и с типом структурных дефектов. В работе было рассмотрено влияние трёх типов дефектов графена на соотношение интенсивности линий D и D', а

именно: 1) изменение гибридизации с sp^2 на sp^3 , наблюдающейся, например, за счёт функционализации или внедрения атомов в структуру решётки; 2) изменение формы рёбер графена; и 3) образование вакансий внутри решётки. Все рассматриваемые типы решёток фиксировались с помощью электронного зондирующего микроскопа, а измерения спектров КР проводились с помощью конфокального спектрометра. Было установлено, что коэффициент интенсивности пика D и D' максимален (~ 13) для sp^3 -дефектов, уменьшается для вакансионных дефектов (~ 7) и достигает минимума для дефектов на границе графита (~ 3.5).

С другой стороны, проявление в спектре КР сильной по интенсивности линии 2D не связано с длиной волны возбуждающего излучения, как это имеет место в спектрах РКР. В связи с этим возникает необходимость определить, какой именно дефект может являться причиной появления интенсивной 2D линии.

Результат расчёта спектра КР молекулярного фрагмента с одним из самых распространённых дефектов любого графена, а именно разрыва связей C-C на его краю, является общим для дефектов графена любой природы. Методом молекулярного моделирования было показано, что в структурных фрагментах, расположенных на краю графенового листа, колебания атомов водорода, связанных ковалентной связью с соседними атомами углерода, движутся навстречу друг другу. Такой стерический эффект приводит к понижению частоты валентного колебания $\nu(\text{CH})$, которое проявляется в области $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ и отвечает колебанию 2D.

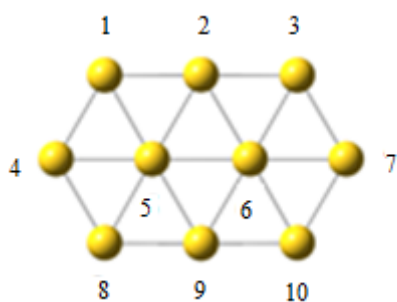
В данной работе рассмотрен вопрос о вкладе дефектов в интенсивность полосы D методом SERS.

Выбор метода расчёта

Кластеры золота могут иметь плоскую или объёмную структуру. Плоский кластер золота, состоящий из 10 атомов, является пограничной моделью, так как увеличение числа атомов золота (больше 10) приводит к образованию объёмного кластера. На рис. 1 приведены молекулярная

диаграмм общего пика свойственно всем многостенным нанотрубкам (рис.3). Однако стоит подчеркнуть, что G пик четко проявляется в спектре ориентированного углерода и как только внутри этой четкой структуры появляются дефекты, то мы сможем наблюдать и D моду. а кластера Au₁₀ с нумерацией атомов и соответствующий ИК спектр. В данной работе в качестве нанокластера был выбран золотой нейтральный плоский 2D кластер (n=10), в котором атомы золота образуют равносторонние треугольники с длиной связи 2.73 Å (см. рис. 1, a). Такая модель позволяет решить сразу две задачи – выполнить моделирование плоского кластера, который в то же время является исходной моделью для объемного кластера.

Необходимо отметить, что теоретические результаты исследования кластеров с разным числом Au и разным строением могут быть реализованы на практике, так как современные способы синтеза наночастиц золота, например «green» методом, формируют их непосредственно в матрице полимера, что позволяет их создавать (в отличие от многих других частиц) бездефектными.



a

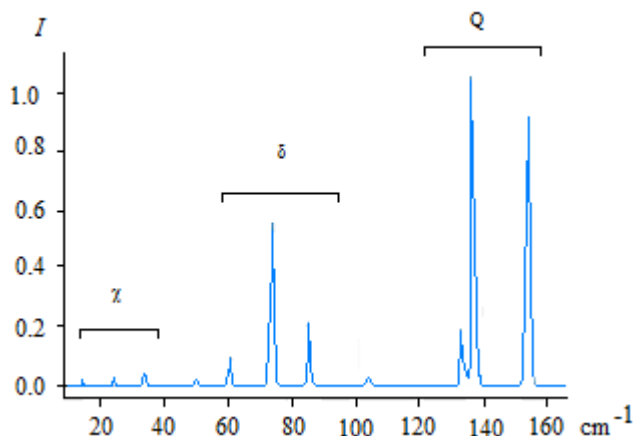


Рис. 1. Молекулярная диаграмма кластера Au₁₀ с нумерацией атомов (а) и вычисленный ИК спектр поглощения (б) (цвет онлайн)

Колебательный спектр кластера Au₁₀ лежит в низкочастотной области (до 200 см⁻¹): валентные Q(Au-Au) и деформационные δ(Au-Au-Au) колебания проявляются в области ~130–160 и ~60–100 см⁻¹, соответственно, а неплоские χ колебания лежат в области до 50 см⁻¹.

Колебательные спектры графена очень чувствительны к различного рода дефектам, особенно топологическим, например, краевым. В частности, ранее был изучен один из самых распространённых дефектов графена – разрыв связей СС на его краю. Как известно, колебательные спектры КР графена в области выше 1000 см⁻¹ имеют несколько характеристических линий, которые принято обозначать как линии D, G, D' и 2D. Наличие D линии указывает на присутствие определенных дефектов, которые могут быть вызваны как несовершенством решетки, так и наличием примесей. Обычно для контроля качества определяют соотношение интенсивностей G и D линий. Для хороших образцов D интенсивность линии на несколько порядков меньше интенсивности G линии. Если же интенсивности этих линий соразмерны, это говорит о довольно большом количестве дефектов в образцах.

Несмотря на достаточно большое число работ, исследующих влияние дефектов на спектр графена, ранее подробный анализ влияния атомов Н на структуру линии D не проводился.

Одним из наиболее результативных методов, позволяющих проводить анализ тонкой структуры линии D, является метод SERS, позволяющий значительно усиливать интенсивность линий КР и точнее выполнить их интерпретацию.

Цель данной работы – использовать метод SERS для определения влияния атомов Н на структуру колебательных спектров графена.

Для достижения поставленной цели выполнены расчёты двух фрагментов графена – без (рис. 2 а, в) и с атомами водорода (рис. 2 б, г), причем для определения их влияния на колебательный спектр КР были выполнены также расчёты на подложке золота Au_{10} .

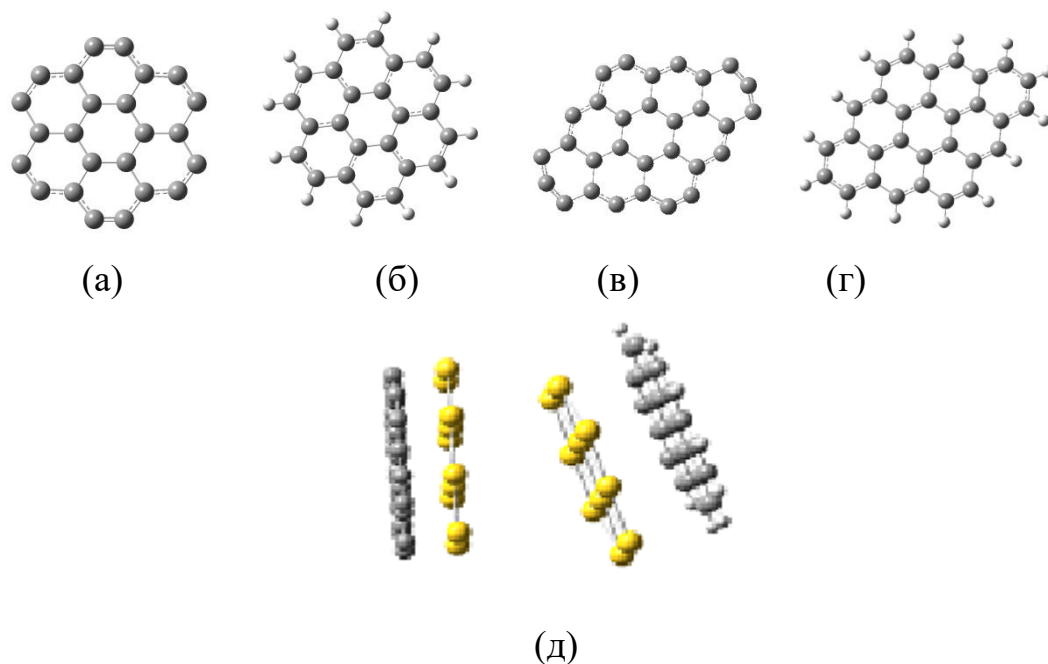


Рис. 2. Фрагменты графена (а – gr7), (б – gr7H), (в – gr9), (г – gr9H) и их взаимное расположение с кластером золота Au_{10}

Расчёт колебательных спектров был выполнен методом DFT на уровне B3LYP/6-31g(d,p) по программе Gaussian-09.

Результаты расчета спектров приведены ниже на рис. 3, 4. По оси абсцисс отложены волновые числа (cm^{-1}), по оси ординат – значения абсолютной интенсивности линий КР ($\text{\AA}^4/a.e.m.$).

Сравнение спектров КР для фрагментов графена (рис.3 а, в), не содержащих атомов Н, показывает, что в области $\sim 2000\text{ см}^{-1}$, проявляются линии, характеризующие колебания связей C=C; в области $\sim 1300\text{ см}^{-1}$ – линии, характеризующие колебания одинарной СС связи.

Кроме того, спектры КР зависят от формы графенового листа – в случае параллелограмма в области выше 1600 см^{-1} проявляется характерная полоса D' .

В спектрах фрагментов графена, содержащих атомы Н (рис.3 б, г), в области $\sim 3000\text{ см}^{-1}$, очевидно, проявляются колебания связей СН, а в области колебаний $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания ССН.

Кроме того, надо отметить повышение интенсивности в 2-3 раза линий КР для фрагментов графена, содержащих атомы Н.

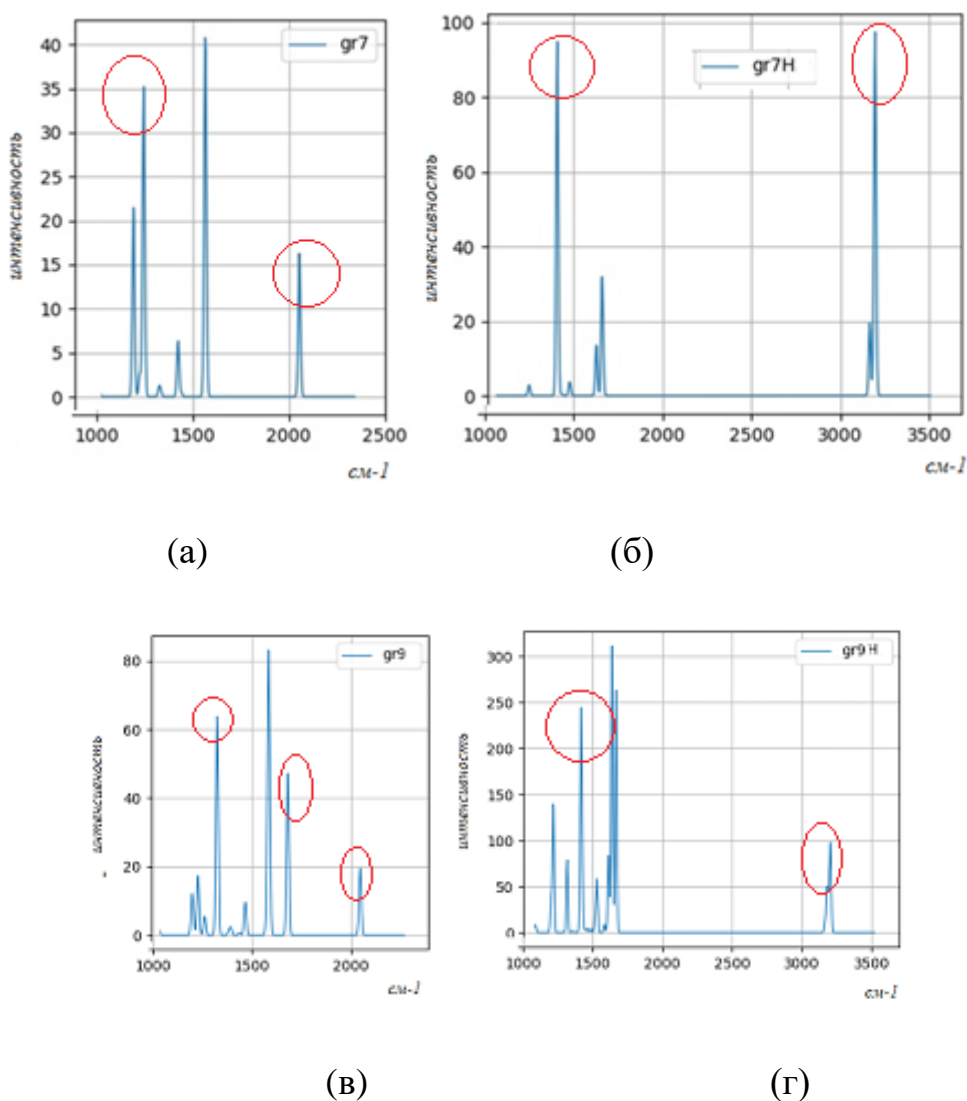


Рис. 3. КР спектры для gr7(а), gr9(в), gr7H(б), gr9H(г)

На рис.4 приведены спектры SERS, полученные в результате взаимодействия фрагментов графена с золотыми пластинками. Поскольку

коэффициент усиления в методе SERS может достигать нескольких порядков, то его можно использовать для уточнения интерпретации спектра КР, поскольку в спектре SERS появляются дополнительные колебания, которые не наблюдаются в традиционном спектре комбинационного рассеяния света с объёмной фазой, а некоторые моды могут исчезать.

Сравнение колебательных спектров КР (рис. 3 а, б) со спектрами SERS, вычисленных для тех же фрагментов графена, во-первых, показывает увеличение интенсивности линий в ~ 10 раз, и, во-вторых, появление дополнительных спектральных линий, характеризующих присутствие или, напротив, отсутствие атомов водорода, т.е. краевые эффекты.

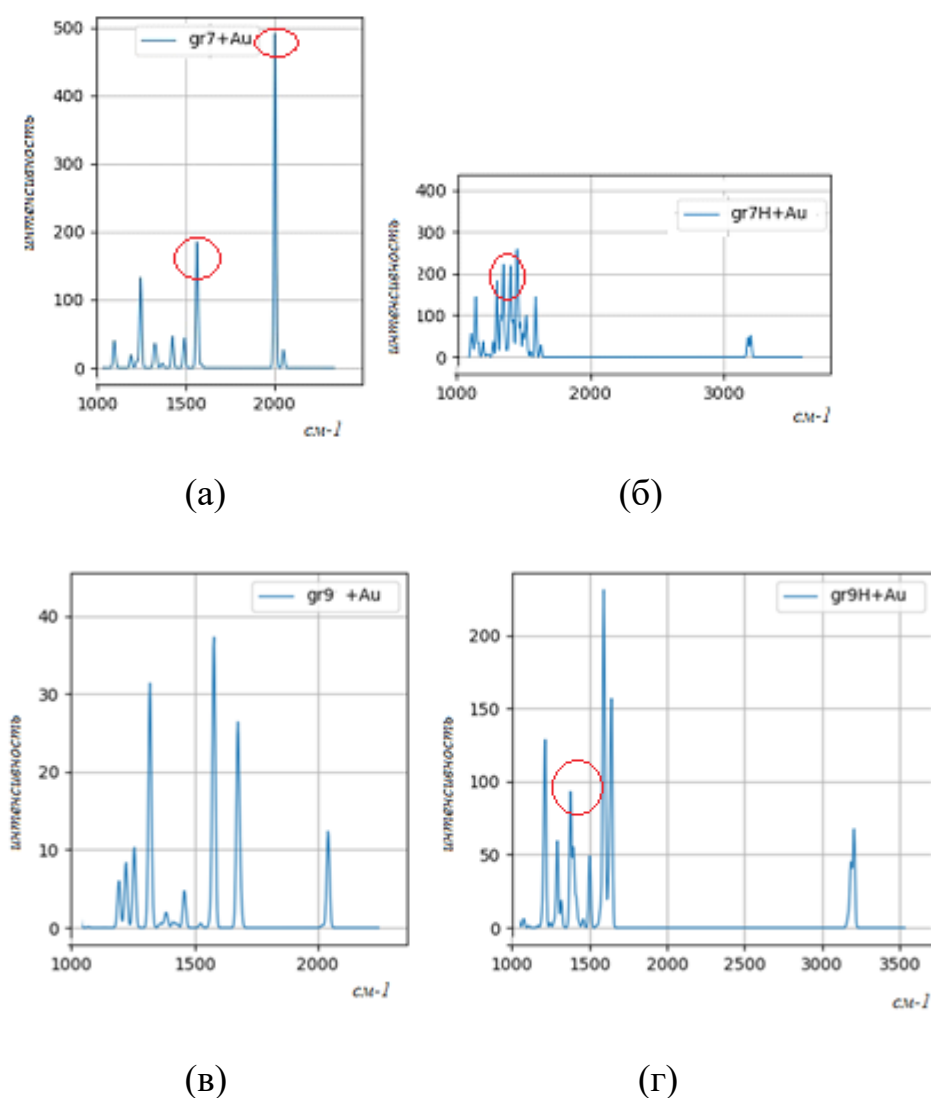


Рис. 4. Спектры SERS для gr7(а), gr9(в), gr7H(б), gr9H(г)

Важную роль играет при изучении влияния нанокластеров золота на спектры КР фрагментов графена играет расстояние между ними. Если в первом случае (рис. 4 а, б) расстояние было равно 3,5 Å, и интенсивность линий для фрагментов gr9 и gr9H (рис. 4 в, г) возрастала в 10 раз, то при расстоянии было 2 или 5 Å наблюдалось уменьшение интенсивности линий спектра КР и новых линий по сравнению с классическим КР не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Были определены условия расчёта спектров SERS - размеры фрагментов графена и золотых пластинок, а также наиболее оптимальное расстояние между ними (3,5 Å).
2. Определены особенности влияния формы и атомов Н на колебательные спектры КР фрагментов графена.
3. Показано, что отсутствие атомов Н влияет на появление линии КР в области 2000 см⁻¹, а форма фрагментов графена даёт вклад в линии D и D'.

Результаты работы опубликованы в сборнике статей тринадцатой Всероссийской научной школы-семинара / под ред. проф. Ал.В. Скрипаля – Саратов: Изд-во «Саратовский источник», 2026. – 324 с.: ил. ISBN 978-5-6056433-1-9

М.И. Плаксин, И.А. Кудашев, Г.Н. Тен // ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА СПЕКТРЫ КР ГРАФЕНА МЕТОДОМ SERS с. 72 -75

Список литературы

1. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, М. М Сущинский, Изд. «Наука», Главная редакция физ.-матем. литературы, 1969, – 576 с.
2. Флейчман М., Хендра П. Д и МакКуиллиан А. Д. Рамановские спектры пиридина адсорбированного на серебряном электроде Chem. Phys. Lett. 26, 163–166 (1974).
3. Рамановское рассеяние в графене, декорированном наночастицами благородных металлов. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 21116–21120 (2011).
4. Лу, Г. и соавт. Поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние света от восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами Ag или Au, для обнаружения ароматических молекул. Chem. Sci. 2, 1817–1821 (2011).
5. Лю, Ц.-Ю. и др. Плазмонное взаимодействие наночастиц серебра, покрытых водород-терминированным графеном, для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии. Opt. Express 19, 17092–17098 (2011).
6. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT. 2009. 394 p.