

УДК 53.043

ОПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА

© 2025 г. Г. С. Бочаров¹, член-корреспондент РАН А. В. Дедов¹,
А. В. Елецкий^{1,*}, М. А. Зверев¹, А. К. Сарычев², С. Д. Федорович¹

Поступило 09.07.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принято к публикации 07.10.2024 г.

Обсуждается возможность создания оптического сенсора на основе углеродных наночастиц, используемых для усиления сигнала комбинационного рассеяния света. В качестве средства усиления могут использоваться углеродные нанотрубки или графеновые хлопья. Указанная возможность подтверждается результатами эксперимента, демонстрирующего эффект усиления сигнала (SERS) при использовании углеродных нанотрубок. Возможность использования для этой цели графеновых хлопьев подтверждается результатами эксперимента, указывающими на наличие у этих объектов плазмонных осцилляций, необходимых для реализации эффекта SERS.

Ключевые слова: углеродные наночастицы, углеродные нанотрубки, графен, комбинационное рассеяние света, оптический сенсор

DOI: 10.31857/S2686740025010027, **EDN:** GUIQNX

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), иногда называемого рамановским рассеянием, является эффективным средством анализа химического состава и структурных характеристик молекул и материалов на их основе. Недостатком этого диагностического средства является весьма низкая интенсивность сигнала КРС, которая ограничивает возможность его использования диагностикой макроскопических объектов и не позволяет определять содержание малых примесей в исследуемом веществе. Указанный недостаток преодолевается в результате использования эффекта гигантского КРС, открытого британским химиком Флейшманом в 1974 г. [1] и получившего в зарубежной литературе название SERS (Surface Enhanced Raman Scattering). Согласно этому открытию, сигнал КРС многократно усиливается при условиях, когда исследуемый объект находится вблизи проводящих наночастиц либо наноструктурированной поверхности металла, в качестве которого используются благородные металлы (золото, серебро, платина), а также металлы, обладающие высокой проводимостью (такие как

Cu, Li, Na, K, In, и Rh). Механизм SERS связан с поверхностными плазмонными осцилляциями электронов в металле, которые усиливают электромагнитное поле, действующее на исследуемые молекулы и, соответственно, усиливают сигнал КРС. Обзоры ранних публикаций, связанных с SERS, содержатся, в частности, в статьях [2, 3], а обзор работ последних лет опубликован авторами [4]. Коэффициент усиления сигнала в результате SERS достигает значений 10^{14} [5], что открывает возможность регистрации не только малых примесей в материале, но даже отдельных молекул [6, 7].

Эффект SERS может быть положен в основу оптического сенсора, позволяющего определять состав и содержание малых примесей в материале. Подобный сенсор весьма востребован в биологии и медицине, где регистрация малых примесей молекул может использоваться в качестве средства диагностики различных заболеваний, в том числе злокачественных. В данной работе рассматривается конфигурация такого сенсора, в котором в качестве чувствительного элемента служат наноуглеродные частицы (углеродные нанотрубки, графен). Преимущества использования таких частиц в сравнении с металлическими наночастицами связаны с их миниатюрными размерами, а также с высокой термической и механической стабильностью наноуглерода.

¹ Национальный исследовательский университет
“МЭИ”, Москва, Россия

² Институт теоретической и прикладной
электродинамики Российской академии наук,
Москва, Россия

* E-mail: Eletskii@mail.ru

1. УСИЛЕНИЕ СИГНАЛА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Эффект усиления сигнала КРС углеродными нанотрубками наблюдался в работе [8]. В этой работе использовали многослойные углеродные нанотрубки длиной порядка 1 мкм и диаметром 10–30 нм, выращенные на кремниевой подложке методом химического осаждения паров (CVD). В качестве катализатора роста служили частицы MoO_2 , для нанесения которых на подложку использовали водную суспензию с различным уровнем содержания частиц (0.15 мг/мл, катализатор А, и 0.015 мг/мл, катализатор В). Каплю суспензии наносили на подложку, центрифугирование которой приводило к равномерному покрытию подложки суспензией. После просушивания подложка оказывалась покрытой равномерным массивом частиц MoO_2 , размер и плотность расположения которых определялись концентрацией суспензии. Плотность расположения углеродных нанотрубок (УНТ), полученных с использованием катализатора типа А, существенно превышает соответствующее значение для катализатора типа В. Синтез УНТ производился в установке Planar Tech в трубке из кварцевого стекла, помещенной в печь. В качестве модельного объекта для наблюдения усиления сигнала КРС использовалась дистиллированная вода, колебательный спектр которой достаточно хорошо изучен. Капли дистиллированной воды объемом около 20 мкл наносили на поверхность подложки, содержащей нанотрубки. Для возбуждения сигнала КРС использовали лазерное излучение с длиной волны 532 нм (вторая гармоника излучения лазера на неодимовом стекле) и мощностью 3 мВт. На рис. 1 представлены спектры КРС воды, полученные в отсутствии нанотрубок, а также при наличии нанотрубок, синтезированных с использованием катализаторов типа А и В. Как видно, значительное усиление сигнала КРС наблюдается в случае использования катализатора типа В, когда плотность расположения нанотрубок на поверхности подложки достаточно невелика, так что практически отсутствует эффект экранирования электромагнитного поля соседними нанотрубками.

Для оценки коэффициента усиления сигнала КРС отдельной нанотрубкой на основании выполненного эксперимента [8] используется выражение [4]

$$G_{SERS} = (P_{SERS}N_{Raman}/P_{Raman}N_{SERS})/N_{CNT}, \quad (1)$$

где P_{SERS} и P_{Raman} – интенсивности нормального и усиленного сигнала КРС, N_{Raman} и N_{SERS} – число

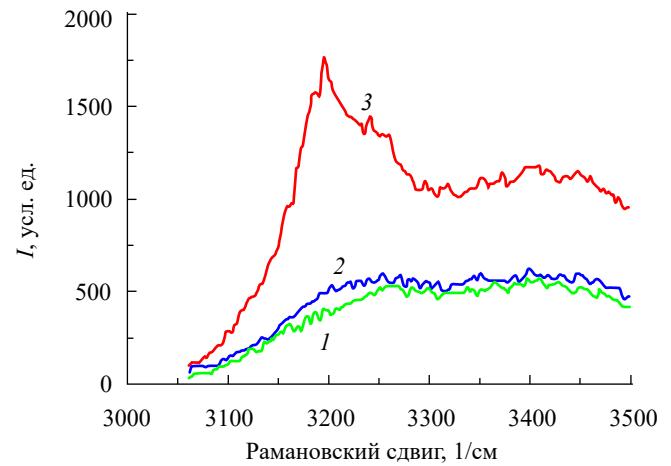


Рис. 1. Спектр КРС воды в отсутствие УНТ (1); спектр КРС воды в присутствии УНТ, синтезированных с помощью катализатора типа А (2); спектры КРС воды в присутствии УНТ, синтезированных с помощью катализатора типа В (3) [8].

молекул воды, облучаемых оптическим излучением и число молекул, КРС сигнал которых испытывал эффект усиления, N_{CNT} – число нанотрубок, находящихся на поверхности подложки, покрытой водяной каплей. В соответствии с результатами эксперимента, представленными на рис. 1, отношение $(P_{SERS}/P_{Raman}) \approx 3$. Как показано авторами работы [9], усиление сигнала КРС наблюдается при условиях, когда исследуемые молекулы (в данном случае – молекулы воды) находятся на расстоянии от усиливающего объекта (в данном случае – нанотрубки) не дальше, чем на $d \approx 40$ нм. Таким образом, объем вещества, подверженного эффекту SERS, составляет

$$V_{SERS} = \pi(d^2 - R_{CNT}^2)LN_{CNT}/3, \quad (2)$$

где $R_{CNT} \approx 10$ нм – средний радиус нанотрубки, $L \approx 1$ мкм – ее средняя длина. При проведении оценки (2) учитывается, что проводящими свойствами обладают только те нанотрубки, которые имеют кресельную структуру, и число таких нанотрубок составляет 1/3 от общего количества. Для оценки числа нанотрубок N_{CNT} , находящихся на поверхности подложки, покрытой каплей воды, будем считать, что эти нанотрубки расположены на поверхности случайным образом и не контактируют друг с другом. Учитывая, что площадь этой поверхности составляет порядка $S \approx 0.1 \text{ см}^2$, получаем оценку максимального количества нанотрубок, покрывающих поверхность подложки, на которой находится капля воды:

$$N_{CNT} \approx S/L^2 \approx 3 \cdot 10^6, \quad (3)$$

откуда в соответствии с выражением (1) следует оценка коэффициента усиления сигнала КРС индивидуальной нанотрубкой:

$$G_{SERS} \approx 10^7. \quad (4)$$

В действительности величина N_{CNT} меньше приведенного выше значения (3), поскольку часть нанотрубок, находящихся на поверхности подложки, контактируют друг с другом и не вносят вклад в усиление сигнала КРС. Тем самым величина коэффициента усиления G_{SERS} должна рассматриваться как оценка снизу, и реальная величина коэффициента усиления превышает указанное выше значение (4).

2. ПЛАЗМОННЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ В ВОССТАНОВЛЕННОМ ОКСИДЕ ГРАФЕНА

Эксперимент [8] показывает, что углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве средства усиления сигнала КРС, причем, как следует из выполненных выше оценок, коэффициент усиления достигает значений 10^7 . С этой же целью могут использоваться также хлопья графена, обладающие, как известно, электронной проводимостью. Указанная возможность подтверждается результатами эксперимента [10], в котором обнаружены плазмонные осцилляции электронов в образцах термически восстановленного оксида графена. На рис. 2 приведены зависимости проводимости и интенсивности плазмонного пика в частично восстановленном оксиде графена от температуры термообработки [10]. Как видно, повышение температуры

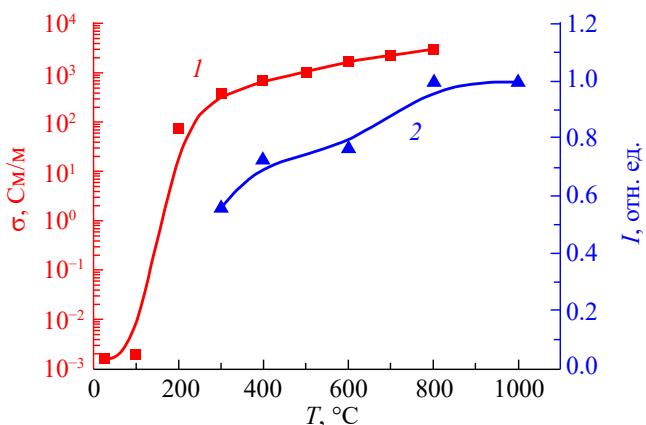


Рис. 2. Зависимость проводимости (1) и интенсивности плазмонного пика (2) термически восстановленного оксида графена от температуры термообработки [10].

сопровождается ростом проводимости образцов и интенсивностью плазмонного пика. Это указывает на возможность использования термически восстановленного оксида графена в качестве средства усиления сигнала КРС.

3. КОНФИГУРАЦИЯ ОПТИЧЕСКОГО СЕНСОРА

Конфигурация оптического сенсора представлена схематически на рис. 3. Его основу составляет оптический волновод, поверхность которого покрыта тонким слоем прозрачного полимерного материала (например, эпоксидная смола), содержащим наноуглеродные частицы. Волновод, диаметр

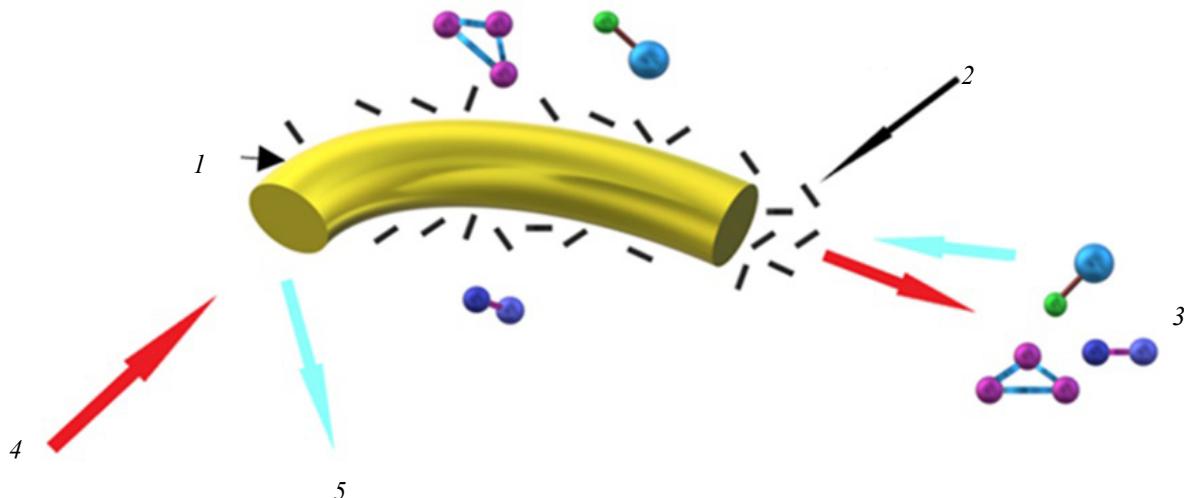


Рис. 3. Схематическое представление конфигурации оптического сенсора: 1 – оптический волновод; 2 – углеродные наночастицы; 3 – исследуемый объект; 4 – лазерный луч; 5 – рассеянный сигнал.

которого составляет 50–100 мкм, вводится в исследуемую полость человека или другого существа. Лазерный луч направляется через волновод на область, где находятся молекулы, подлежащие идентификации. Взаимодействие лазерного излучения с исследуемыми молекулами приводит к возникновению сигнала КР, содержащего информацию о колебательном спектре молекул. Этот сигнал усиливается благодаря наличию углеродных наночастиц (нанотрубки, хлопья графена). Тем самым представленная схема сенсора позволяет проводить неинвазивный анализ химического состава и структурных характеристик молекул, содержащихся во внутренних полостях живого существа.

Для практической реализации описанной схемы необходимо правильно выбрать концентрацию углеродных наночастиц в полимерном покрытии. При слишком высокой концентрации наночастицы контактируют друг с другом, что препятствует возникновению эффекта SERS (см. рис. 1). При слишком низкой концентрации наночастиц их расстояние до исследуемого объекта может оказаться достаточно большим (> 40 нм), что также исключает возникновение эффекта SERS. Таким образом, существует оптимальная концентрация углеродных наночастиц в полимерном материале. Значение этой оптимальной концентрации зависит от геометрии наночастиц. Так, в случае использования в качестве присадки к полимерному покрытию многослойных углеродных нанотрубок диаметром 20 нм и длиной 1 мкм указанная концентрация оценивается значением ~ 0.1 г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена конфигурация оптического сенсора на основе углеродных наночастиц, способствующих усилинию сигнала комбинационного рассеяния света. Основу сенсора составляет оптический волновод, поверхность которого покрыта тонкой пленкой прозрачного полимерного материала с присадкой углеродных наночастиц, в качестве которых могут быть использованы углеродные нанотрубки и хлопья графена. Волновод может вводиться во внутреннюю полость живого организма с целью неинвазивной диагностики и обнаружения малых количеств молекул, свидетельствующих об опасности того или иного заболевания.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2023-0016 и при финансовой поддержке

Российского научного фонда, проект № 23-19-00788, <https://rscf.ru/project/23-19-00788/> (по состоянию на 5 июля 2024 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode // Chemical Physics Letters. 1974. V. 26. №. 2. P. 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
2. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 783. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.783>
3. Nabiev I.R., Efremov R.G., Chumanov G.D. Surface-enhanced Raman scattering and its application to the study of biological molecules // Sov. Phys. Usp. 1988. V. 31. P. 241–262. <https://doi.org/10.1070/PU1988v03n03ABEH005720>
4. Pilot R., Signorini R., Durante C., Orian L., Bhamidi-pati M., Fabris L.A. Review on Surface-Enhanced Raman Scattering // Biosensors. 2019. V. 9. № 2. P. 57. <https://doi.org/10.3390/bios9020057>
5. Bantz K.C., Meyer A.F., Wittenberg N.J., Im H., Kurtuluş Ö., Lee S.H., Lindquist N.C., Oh S.-H., Haynes C.L. Recent Progress in SERS Biosensing // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. № . 24. P. 11551. <https://doi.org/10.1039/c0cp01841d>
6. Nie S., Emory S.R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering // Science. 1997. V. 275. P. 1102. <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>
7. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1667. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1667>
8. Eletskii A.V., Sarychev A.K., Boginskaya I.A., Bocharov G.S., Gaiduchenko I.A., Egin M.S., Ivanov A.V., Kurochkin I.N., Ryzhikov I.A., Fedorov G.E. Amplification of a Raman Scattering Signal by Carbon Nanotubes // Dokl. Phys. 2018. V. 63. P. 496–498. <https://doi.org/10.1134/S1028335818120066>
9. Kukushkin V.I., Van'kov A.B., Kukushkin I.V. Long-range manifestation of surface-enhanced Raman scattering // Jett. Lett. 2013. V. 98. P. 64–69. <https://doi.org/10.1134/S0021364013150113>
10. Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Gryazev A.S., Eletskii A.V., Kaplya P.S., Ridzel O.Yu. Reduced graphene oxide studied by X-ray photoelectron spectroscopy: evolution of plasmon mode // J. of Physics: Conf. Series. 2018. V. 1121. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1121/1/012001>

OPTICAL SENSOR BASED ON NANO-CARBON

G. S. Bocharov^a, Corresponding Member of the RAS A. V. Dedov^a, A. V. Eletskii^a,
M. A. Zverev^a, A. K. Sarychev^b, S. D. Fedorovich^a

^aNational Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russia

^bInstitute of Theoretical and Applied Electrodynamics
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The possibility of creating an optical sensor based on carbon nanoparticles used to amplify the Raman signal is discussed. Carbon nanotubes or graphene flakes can be used as reinforcement. This possibility is confirmed by the results of an experiment demonstrating the signal enhancement effect (SERS) when using carbon nanotubes. The possibility of using graphene flakes for this purpose is confirmed by experimental results indicating the presence of plasmonic oscillations in these objects, necessary for the implementation of the SERS effect.

Keywords: carbon nanoparticles, carbon nanotubes, graphene, Raman scattering, optical sensor