

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ ГРАФЕНА ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА

Н. Г. Ковальчук¹, К. А. Нигериш¹, М. М. Михалик¹,
Н. И. Каргин², И. В. Комиссаров^{1,2*}, С. Л. Прищепа^{1,2}

УДК 535.375.5

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, ул. П. Бровки, 6, Беларусь; e-mail: komissarov@bsuir.by

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия

(Поступила 18 мая 2017)

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследована структура графена, синтезированного из метана методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении и перенесенного на подложку SiO₂/Si с использованием различных способов переноса и удаления полимера. Установлено, что для исследуемых образцов зависимости положения пика 2D от положения пика G хорошо описываются линейными функциями с тангенсом угла наклона ~2.2, что свидетельствует о существовании двухосного напряжения в графене. Обнаружено изменение легирования в образцах.

Ключевые слова: легирование графена, спектр комбинационного рассеяния света, химическое парофазное осаждение.

Raman spectroscopy was used to study the structure of graphene that was synthesized from methane and transferred to a SiO₂/Si substrate. The synthesis was carried out by chemical vapor deposition at atmospheric pressure. Various methods of the graphene transfer and the polymer removal were used. It is found for the samples under study that the dependence of the 2D peak position on the position of the G peak is well described by linear functions with slope ~2.2 that suggests the existence of a biaxial stress in graphene. A change of doping in the samples was discovered.

Keywords: graphene doping, Raman spectrum, chemical vapor deposition.

Введение. Среди возможных методов синтеза графена химическое парофазное осаждение (ХПО) наиболее распространено, что обусловлено его относительной простотой и дешевизной по сравнению с другими методами, а также возможностью масштабирования этого процесса [1]. Однако существенный недостаток данного метода — необходимость переноса синтезированного графена на целевую подложку. Самым распространенным методом переноса графена является использование полиметилметакрилатового каркаса, нанесенного на поверхность графена, с последующим удалением. Такой перенос сопровождается наличием остатков полимера, что существенно сказывается на электрических характеристиках графена [2]. Можно выделить два механизма, определяющих влияние остатков полимера на электрические свойства графена: рассеяние носителей зарядов и изменение их концентрации [3]. Таким образом, удаление полимеров и мониторинг степени легирования графена являются важной задачей, решение которой обуславливает прогресс в области создания устройств нанoeлектроники на основе графена. Теория спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) хорошо разработана для случая однослойного графена и позволяет оценить концентрацию заряда,

DETERMINATION OF THE GRAPHENE DOPING LEVEL BY THE RAMAN SPECTRA

N. G. Kovalehuk¹, K. A. Nigerish¹, M. M. Mikhailik¹, N. I. Kargin², I. V. Komissarov^{1,2*}, S. L. Prischepa^{1,2} (¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk, 220013, Belarus; e-mail: komissarov@bsuir.by; ² National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, 115409, Russia)

концентрацию и вид дефектов, кристаллические напряжения, что делает ее универсальным инструментом для исследования свойств графена [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования методом КР графена, синтезированного методом ХПО при атмосферном давлении из метана на медной фольге и перенесенного на подложку оксида кремния без полимера и с полимером, подвергавшимся термическому разложению и обработке ацетоном.

Эксперимент. Синтез графена осуществлялся в трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 14 мм на медной фольге толщиной 25 мкм чистотой 99.9 % (AlfaAesar). Предварительно медная фольга подвергалась электрохимической полировке в 1 М растворе ортофосфорной кислоты в течение 5 мин, прикладываемое напряжение 2.3 В. Непосредственно перед синтезом в кварцевом реакторе медная фольга отжигалась при следующих параметрах: поток аргона 100 см³/мин, поток водорода 60 см³/мин, время отжига 60 мин при температуре 1050 °С. После отжига поток водорода уменьшался до 6 см³/мин и осуществлялся напуск метана с расходом 1.3 см³/мин в течение 30 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры со скоростью 50 °С/мин. После синтеза поверхность медной фольги, прилежавшая к стенкам кварцевого реактора, обрабатывалась в кислородной плазме для удаления так называемого “нежелательного” графена (unwanted graphene) [5].

Перенос графена с поверхности медной фольги на поверхность пластины кремния осуществлялся двумя способами: с использованием полимера в качестве каркаса и без него. Перенос без полимерного каркаса подробно описан в [6, 7]. В настоящей работе также использован полиметилметакрилат (ПММА) в качестве полимерного каркаса для процесса переноса. Для этого 4 % раствор ПММА ($M = 950000$) в анизоле наносился на рабочую сторону медной фольги на центрифуге (скорость вращения 3000 об./мин, время 30 с). Затем образец отжигался при 90 °С в течение 10 мин. Удаление полимера осуществлялось путем отжига в смеси потоков аргона и водорода (100 и 60 см³/мин) при температуре 300 °С в течение 120 мин. Образец дополнительно подвергался обработке ацетоном в течение 3 ч. Полученные образцы и соответствующий им способ переноса следующие: 1 — без использования полимера, 2 — с использованием полимера (ПММА) с последующей термической обработкой, 3 — с использованием полимера (ПММА) с последующей термической обработкой и обработкой в ацетоне в течение 3 ч.

Исследования КР проведены на сканирующем конфокальном микроскопе Confotec NR500. Спектры КР зарегистрированы при спектральном разрешении 3 см⁻¹, в геометрии обратного рассеяния и нормальных условиях среды. Использован лазер с энергией возбуждения 2.62 эВ (473 нм). Размер области картирования 21×21 мкм, количество точек на карте 20×20.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены рэлеевские изображения графена, перенесенного на поверхность оксида кремния без использования полимерного каркаса, а также с использованием ПММА-каркаса, удаленного впоследствии термически. Как видно, изображение содержит светлые и темные области. Детальный анализ спектров КР показывает, что темные домены являются областями многослойного (преимущественно двухслойного) графена.

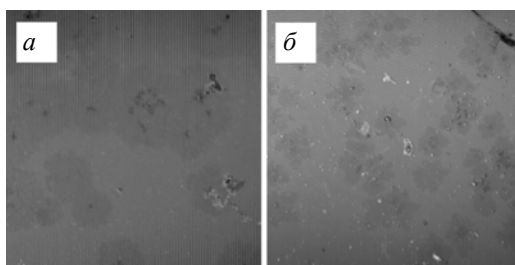


Рис. 1. Рэлеевское изображение поверхности графена, перенесенного на подложку SiO₂/Si для образцов 1 (а) и 2 (б)

На рис. 2 показаны типичные спектры КР для однослойной фракции графена, перенесенного на поверхность SiO₂ для каждого из образцов. В спектрах графена, перенесенного с использованием полимерного каркаса, наблюдается дополнительный широкий пик в диапазоне 1100—1700 см⁻¹, что сказывается на интенсивности и форме пиков D и G. Следует отметить, что обработка в ацетоне образца 3 приводит к уменьшению интенсивности дополнительного пика. Согласно [8], этот дополнительный пик связан с наличием органических соединений на поверхности графена, образовавшихся

после развала полимера. Необходимо отметить разброс данных по эффективности и времени использования ацетона для полного удаления остатков полимера [2, 9]. В нашем случае можно констатировать, что используемое время обработки в ацетоне недостаточно для полного удаления остатков полимера. Изменение интенсивности **дополнительного?** пика не позволяет количественно оценить степень удаления полимера. Однако детальный анализ положения пиков G и $2D$ однослойного графена позволяет определить изменения как напряжения в графене, так и уровня его легирования. Перед тем как перейти к сравнительному анализу спектров КР, остановимся на процедуре выделения однослойной фракции из полученных данных (см. более детально [7]).

На рис. 3, *a* представлено рэлеевское изображение картируемой поверхности образца графена, перенесенного без использования полимера (образец 1), на рис. 3, *б* и *в* — результаты картирования указанной области для соотношения интенсивности I_{2D}/I_G и положения $2D$ -пика. Видна корреляция между рэлеевским изображением и полученными картами. Из гистограммы распределения положений пика $2D$, построенной по данным картирования (рис. 3, *г*), видно, что распределение немонотонное и имеет два выраженных максимума. Используя критерий положения $2D < 2712 \text{ см}^{-1}$, из всех спектров можно выделить спектры КР, относящиеся к однослойной фракции. Кроме того, сравнение

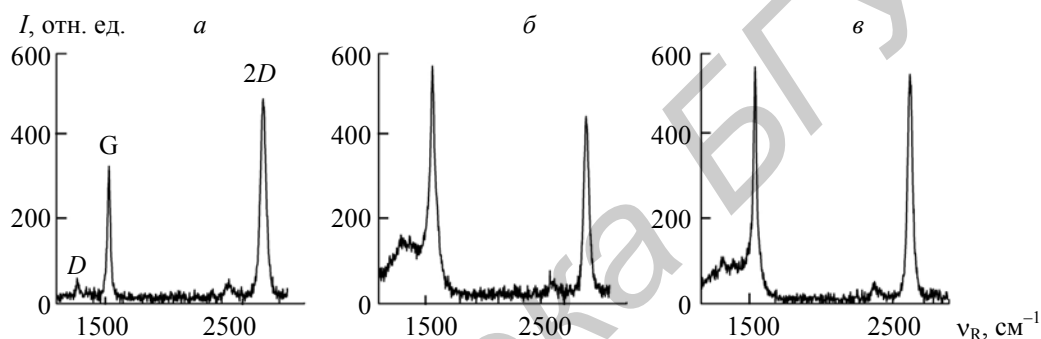


Рис. 2. Спектры КР однослойных фракций графена, перенесенного на поверхность SiO_2 , для образцов 1 (*a*), 2 (*б*) и 3 (*в*)

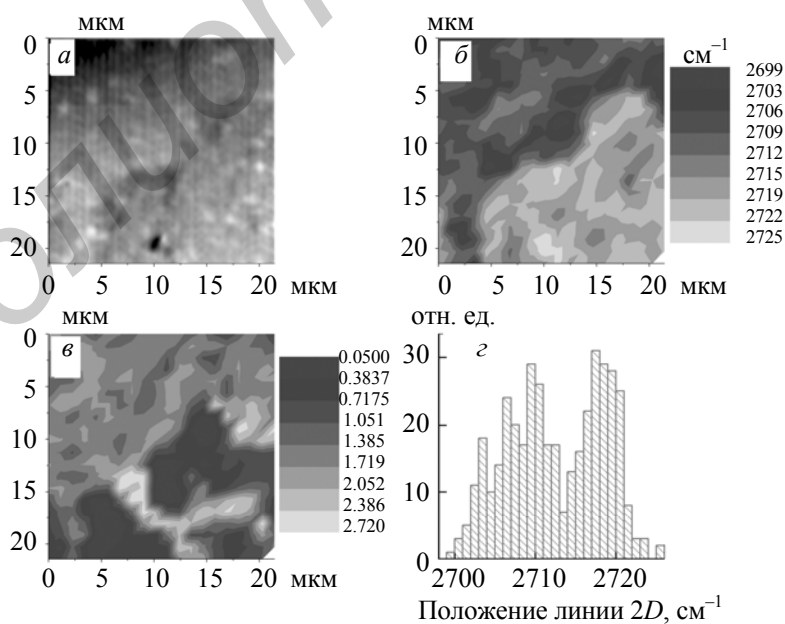


Рис. 3. Рэлеевское изображение картируемой поверхности образца 1 (*a*); результаты картирования соотношения интенсивности I_{2D}/I_G указанной области (*б*); результаты картирования положения пика $2D$ (*в*); гистограмма распределения положений пика $2D$, построенная по данным картирования (*г*)

соотношения интенсивностей линий G однослойной и многослойной фракций позволяет заключить, что многослойная фракция является преимущественно двухслойной. Аналогичная процедура проведена для образцов 2 и 3. Как отмечено, положения линий G и $2D$ весьма чувствительны не только к напряжению в системе, но и к уровню легирования (концентрации носителей заряда) в графене [10]. В [11] показано, что вклад от напряжений и вклад, обусловленный изменением концентрации носителей заряда, может быть разделен. Действительно, двухосное напряжение в графене приводит к линейной зависимости положения линии $2D$ от положения линии G с тангенсом угла наклона 2.25 [12]. В то же время для фиксированного двухосного напряжения изменение концентрации носителей заряда в графене также приводит к линейной зависимости, но тангенс угла наклона ~ 0.7 . Такое значение тангенса угла наклона выведено в [13] на основании результатов [10].

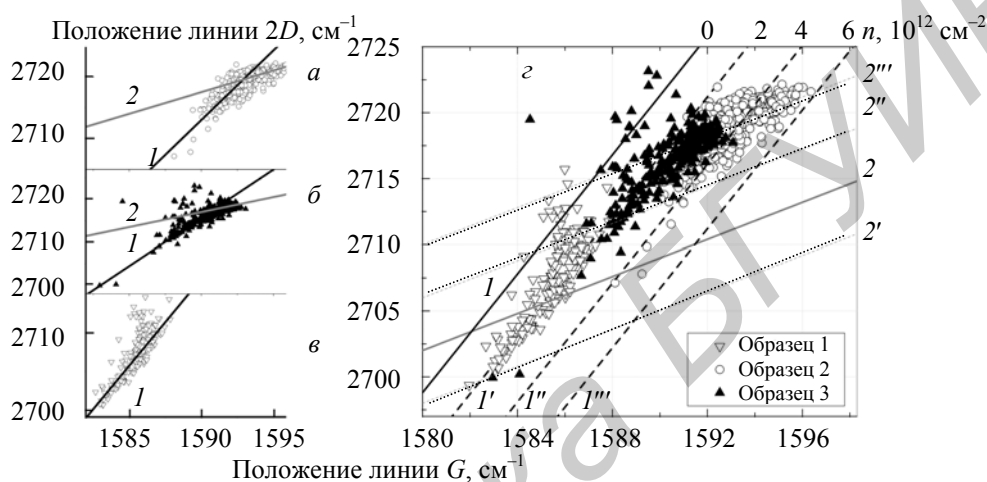


Рис. 4. Экспериментальные зависимости положения линии $2D$ от положения линии G для образцов 2 (а), 3 (б), 1 (в); экспериментальные зависимости положения линии $2D$ от положения линии G для всех исследуемых образцов (з); 1, 1', 1'', 1''' и 2, 2', 2'', 2''' — теоретические линии, вдоль которых происходит распределение данных, обусловленное двухосным напряжением и модуляцией концентрации носителей заряда; n — концентрации носителей заряда в графене в соответствии с [13]

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости положения линии $2D$ как функция положения линии G . Для образца, перенесенного без использования полимера (образец 1), экспериментальные точки довольно хорошо укладываются на прямую с тангенсом угла наклона 2.25 (рис. 4, в). Для образца 2 (рис. 4, а) распределение экспериментальных точек имеет Г-образную форму, наблюдается наклон, соответствующий как напряжению в графене, так и распределению концентрации носителей заряда (сплошная линия). Для образца 3 Г-образная форма менее выражена, образец обладает меньшим разбросом концентраций носителей заряда по сравнению с образцом 2. Такое поведение экспериментальных данных может быть объяснено переносом заряда в системе графен—остатки полимера, причем остатки полимера довольно неоднородно распределены по поверхности образца. Видно, что обработка ацетоном приводит к более однородному распределению концентрации носителей заряда по образцу. Для сравнения абсолютных значений концентрации носителей заряда для исследуемых образцов приведены все три набора экспериментальных данных на рис. 4, з. Пересечение сплошных линий соответствует точке с координатами $1582, 2703 \text{ см}^{-1}$, взятой из [14] для графена, перенесенного на подложку SiO_2/Si . Смещение линии наклона для образца 1 по сравнению с данными [14] может быть обусловлено как условиями переноса, так и отличающимся состоянием поверхности подложки от цитируемой в [14]. Видно, что средняя концентрация носителей заряда для образцов 1, 2 и 3 соответственно $\sim 2 \cdot 10^{12}$, $\sim 4 \cdot 10^{12}$, $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Уменьшение концентрации носителей заряда в образце 3 по сравнению с образцом 2 согласуется со снижением интенсивности пика от остатков полимера в спектрах КР (рис. 2, б, в).

Заключение. Установлено, что для всех исследуемых образцов графена зависимости положения пика $2D$ от положения пика G хорошо описываются линейными функциями с тангенсом угла наклона ~ 2.2 , что указывает на существование двухосного напряжения в графене. Выявлено смещение экспе-

риментальных зависимостей относительно друг друга, обусловленное изменением концентрации носителей заряда в пределах $(2-4) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в зависимости от способа переноса графена и его последующей обработки. Выявлена корреляция степени легирования графена и интенсивности пика, соответствующего остаткам полимера, в спектре комбинационного рассеяния света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект RFMEFI58414X0001).

- [1] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff. *Science*, **324** (2009) 1312—1314
- [2] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopa, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, R. M. Wallace. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011) 122108
- [3] D. S. Sarma, A. Shaffique, E. H. Hwang, E. Rossi. *Rev. Modern Phys.*, **83** (2011) 407
- [4] A. C. Ferrari, D. M. Basko. *Nature Nanotechnol.*, **8** (2013) 235—246
- [5] S. Goniszewski, M. Adabi, O. Shaforost, S. M. Hanham, L. Ha, N. Klein. *Sci. Rep.*, **6** (2016) [стр?](#)
- [6] I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, E. A. Kolesov, M. S. Tivanov, O. V. Korolik, A. V. Mazanik, Yu. P. Shaman, A. S. Basaev, V. A. Labunov, S. L. Prischepa, N. I. Kargin, R. V. Ryzhuk, S. A. Shostachenko. *Phys. Proc.*, **72** (2015) 450—454
- [7] I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, V. A. Labunov, K. V. Girel, O. V. Korolik, M. S. Tivanov, A. Lazauskas, M. Andruličius, T. Tamulevičius, V. Grigaliūnas, Š. Meškinis, S. Tamulevičius, S. L. Prischepa. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **8** (2017) 145—158
- [8] J. Hong, M. K. Park, E. J. Lee, D. Lee, D. S. Hwang, S. Ryu. *Sci. Rep.*, **3** (2013) 2700
- [9] G. B. Barin, Y. Song, I. de Fa'tima Gimenez, A. Gomes Souza Filho, L. S. Barreto, J. Kong. *Carbon*, **84** (2015) 82—90
- [10] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood, A. C. Ferrari. *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 155417
- [11] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, S. Ryu. *Nature Commun.*, **3** (2012) 1024
- [12] J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Casiraghi. *Nano Lett.*, **12** (2012) 617—621
- [13] E. Koo, S. Y. Ju. *Carbon*, **86** (2015) 318—324
- [14] S. D. Costa, A. Righi, C. Fantini, Y. Hao, C. Magnuson, L. Colombo, R. S. Ruoff, M. A. Pimenta. *Solid State Commun.*, **152** (2012) 1317—1320