

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГРАФЕНЕ, ПЕРЕНЕСЕННОМ С ПОМОЩЬЮ РАЗЛИЧНЫХ КАРКАСОВ

Е. А. Дрони́на¹, М. М. Миха́лик¹, Н. Г. Ковальчу́к^{1*}, К. А. Нигери́ш¹,
А. В. Фельше́рук¹, С. Л. Прище́па^{1,2}, И. В. Комисса́ров¹

УДК 535.375.5

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Беларусь, Минск; e-mail: n.kovalchuk@bsuir.by

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

(Поступила 22 декабря 2022)

Проведены сравнительные исследования концентрации носителей заряда (n) и относительной деформации (ε) в графене, синтезированном методом химического парофазного осаждения и перенесенном на поверхность подложки SiO₂/Si с использованием двух различных каркасов — полиметилметакрилата (ПММА) и парафина — с последующей комплексной обработкой. Использован корреляционный метод анализа положений КР-активных мод. Установлено, что в случае использования парафина концентрация носителей заряда в графене меньше, чем для ПММА. Дальнейшая жидкофазная и термическая обработка, применяемая для удаления каркаса из парафина, приводит к росту n вплоть до $1.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из ПММА, тенденции в изменении n не наблюдается независимо от видов обработки. Разброс значений ε для графена, перенесенного с помощью парафина с последующим применением жидкофазной и термической обработки в вакууме, больше, чем для графена, перенесенного с помощью ПММА и прошедшего аналогичную обработку: от -0.01875 до -0.1488% и от -0.04375 до -0.0875% . Установлено, что помимо непосредственно самого материала каркаса для переноса определяющее влияние на качество графена оказывает сочетание методов обработки. Оптимизация этих параметров позволяет повысить эффективность методики переноса графена с одновременным улучшением эксплуатационных характеристик устройств графеновой наноэлектроники.

Ключевые слова: графен, комбинационное рассеяние света, химическое парофазное осаждение, полиметилметакрилат, парафин, термическая обработка.

Comparative studies of charge carrier concentration (n) and relative strain (ε) in graphene synthesized with chemical vapor deposition and transferred to the surface of SiO₂/Si substrate using two different frames, polymethylmethacrylate (PMMA) and paraffin, followed by complex processing, were carried out. The correlation method for determining the positions of Raman active modes was implemented for the analysis. It was established that in the case of paraffin, the concentration of charge carriers in graphene was initially lower than for PMMA. Further liquid phase and heat treatment used to remove the paraffin frame led to an increase in n up to $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. For graphene samples transferred using a PMMA frame, no clear trend in the change in n was observed, regardless of the types of processing. At the same time, the spread of ε values for graphene transferred with paraffin followed by liquid phase and heat treatment in vacuum was greater than for graphene transferred with PMMA and passed through a similar treatment, -0.01875 — -0.1488% and -0.04375 — -0.0875% , respectively. The results obtained during the study made it possible to establish that, in addition to the transfer frame material itself, a combination of processing methods had

RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF THE CHARGE CARRIER CONCENTRATION AND MECHANICAL STRESSES IN GRAPHENE TRANSFERRED EMPLOYING DIFFERENT FRAMES

E. A. Dronina¹, M. M. Mikhalik¹, N. G. Kovalchuk^{1*}, K. A. Niherysh¹, A. V. Felsharuk¹, S. L. Prischepa^{1,2}, I. V. Komissarov¹ (¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus; e-mail: n.kovalchuk@bsuir.by; ² National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia)

a decisive impact on the quality of graphene. Optimization of these parameters made it possible to increase the efficiency of the graphene transfer technique with a simultaneous improvement in the performance characteristics of graphene nanoelectronic devices.

Keywords: *graphene, Raman scattering, chemical vapor deposition, polymethylmethacrylate, paraffin, thermal treatment.*

Введение. Метод химического парового осаждения (ХПО) графена на поверхность металла — наиболее перспективный для изготовления образцов больших площадей благодаря дешевизне, эффективности и высокому качеству. Медная подложка, на которой чаще всего проводят ХПО графена, является катализатором, и после завершения синтеза графен необходимо перенести на целевую подложку для его дальнейшего использования в микро- и нанoeлектронных устройствах. Подобный перенос осуществляется, как правило, с использованием полимерного каркаса, который обеспечивает целостность переносимого материала [1]. В этом случае электрофизические свойства графена во многом определяются наличием возникающих вследствие процесса переноса остатков полимера, которые служат источником дополнительного рассеяния носителей заряда, таким образом ограничивают их подвижность и, как следствие, ухудшают характеристики разрабатываемых приборов [2]. Для улучшения эксплуатационных характеристик электронных приборов на основе графена необходимо обеспечить выбор каркаса, который способствует сохранению целостности переносимого материала, эффективно удаляется с поверхности графена, обеспечивает минимальную концентрацию носителей заряда, а также создает меньшую концентрацию дефектов поверхности (складок).

Широкое использование полиметилметакрилата (ПММА) в качестве каркаса для переноса графена обусловлено его доступностью и простотой в обращении [3, 4], а также возможностью использования в литографических процессах для создания электронных устройств на основе графена. Однако высокая энергия адсорбции полимера с графеном, большая реакционная способность первого с возникновением ковалентной связи между стабильными радикалами ПММА и дефектами (вакансиями) в графене при повышенных температурах, а также его низкая растворимость во всех известных растворителях затрудняют удаление остатков каркаса после переноса [5]. Дополнительные обработки, включающие в себя экспозицию в УФ-диапазоне [6], отжиг в вакууме [7] и воздействие органических растворителей, таких как ацетон [8], могут увеличить эффективность разложения остатков полимера.

Еще одним перспективным каркасным материалом для переноса графена является парафин, характеризующийся низкой реакционной способностью, высоким коэффициентом теплового расширения, низкой энергией адсорбции и возникновением менее стабильных радикалов при повышенных температурах [9]. Графен, перенесенный с использованием парафинового каркаса, обладает гладкой поверхностью, высокой однородностью электрических свойств (вариации слоевого сопротивления составляют <1 % в сантиметровом масштабе). Полевые транзисторы, выполненные с применением такого графена, демонстрируют высокую подвижность носителей заряда (для дырок $14215 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, для электронов $7438 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$) и их концентрацию, приближенную к собственной [9]. Последнее продемонстрировано методами корреляционного анализа спектров комбинационного рассеяния света (КР). Отметим, что удаление парафинового каркаса осуществлялось только в смеси гексана и ацетона, без дальнейшего отжига. Однако из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) следует, что полимерные остатки еще присутствуют, о чем свидетельствует наличие пиков, связанных с С–ОН. Похожие результаты приведены в [10], где каркас из парафина удалялся петролейным эфиром в сочетании с циклогексаном при температурах 80 и 100 °С. Полученные подвижности и концентрации несколько уступают результатам [9], что может быть объяснено как различием в качестве выращенного графена, так и большим количеством полимерных остатков после удаления парафина, поскольку спектры РФЭС содержат дополнительный пик, связанный с sp^3 -гибридизацией, не наблюдаемый в [9]. Удаление парафина в органических растворителях является важной прикладной задачей не только с точки зрения переноса графена. Так, в [11] выполнено исследование методом КР-спектроскопии эффективности удаления парафина из образцов биологических тканей с помощью жидкофазных обработок. Показано, что использование ксилола, гексана, Histoclear, цитратного буфера и Trilogy не приводит к полному удалению парафина.

В работе [12] утверждается, что парафин может быть эффективно удален без применения жидкофазных обработок, достаточно отжига в разряженной атмосфере аргона (20 Па) при температуре ≤ 200 °С. При этом линия $\text{C}1s$ перенесенного графена содержит только sp^2 -компоненту. Однако в [12]

не приводятся данные по концентрации носителей заряда. Кроме того, не подтверждена эффективность такого метода удаления парафина с поверхности графена.

Несмотря на обширное количество работ, направленных на уменьшение концентрации остатков каркаса на поверхности графена после переноса, полное его удаление представляется трудно достижимым [13]. В настоящей работе детально исследовано влияние материала каркаса и различных обработок на электронные и механические свойства графена методом картирования спектров КР ХПО-графена, перенесенного на подложку SiO_2/Si с использованием двух различных каркасов — ПММА и парафина, подвергшихся жидкофазной и термической обработке.

Эксперимент. Синтез однослойного графена осуществлен в трубчатом кварцевом реакторе с внутренним диаметром 12.5 мм на медной фольге толщиной 25 мкм, чистотой 99.9 % (AlfaAesar) при атмосферном давлении. 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 $100 \text{ см}^3/\text{мин}$, поток водорода $60 \text{ см}^3/\text{мин}$, время отжига 60 мин при температуре 1050°C . После отжига поток водорода уменьшался до $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ и осуществлялся напуск метана с расходом $1.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 30 мин. Затем образец охлаждался до комнатной температуры со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. После синтеза поверхность медной фольги, прилежавшая к стенкам кварцевого реактора, обрабатывалась в кислородной плазме для удаления “нежелательного” графена.

Перенос графена с поверхности медной фольги на поверхность подложки SiO_2/Si осуществлялся с использованием двух различных каркасов — ПММА и парафина.

Для переноса графена с помощью полимерного каркаса 4 %-ный раствор ПММА ($M = 950000$) в анизоле наносился на рабочую сторону медной фольги на центрифуге (скорость вращения $3000 \text{ об}/\text{мин}$, время 30 с). Травление меди осуществлялось в водном растворе FeCl_3 , а последующая промывка образцов от продуктов травления проводилась в деионизированной воде при комнатной температуре. Затем образцы переносились на поверхность подложки SiO_2/Si и дополнительно подвергались экспонированию в УФ-свете ($\lambda = 254 \text{ нм}$) в течение 1 ч.

Методика переноса с помощью каркаса из парафина (марка В2, ГОСТ 23683-89) включает в себя следующие этапы: расплавленный при температуре 80°C парафин наносился на рабочую сторону медной фольги при комнатной температуре; покрытый парафином образец помещался на центрифугу, где дополнительно подвергался обдуву тепловой пушкой; при переходе парафина в жидкое состояние образец выдерживался на центрифуге при скорости вращения $1000 \text{ об}/\text{мин}$ в течение 2 мин при непрерывном обдуве тепловой пушкой; образец помещался в водный раствор FeCl_3 для травления меди, а последующая промывка образцов от продуктов травления проводилась в деионизированной воде при комнатной температуре; затем образец переносился в деионизированную воду с температурой 40°C и выдерживался в ней в течение 1 ч [9], переносился на поверхность подложки SiO_2/Si и дополнительно подвергался отжигу в печи при 40°C в течение 24 ч.

Удаление каркасов осуществлялось комбинированным методом, включающим в себя дополнительный термический отжиг. Жидкофазная обработка образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из парафина и ПММА, проводилась в смеси ацетона с гексаном (1:1) и в ацетоне соответственно. Термический отжиг осуществлялся в следующих режимах: в газовой смеси Ar/H_2 при температуре 300°C в течение 2 ч, в двуокиси углерода при 300°C в течение 1 ч, в вакууме (10^{-3} Па) в течение 3 ч при 400°C .

Исследования спектров 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 ($\lambda = 473 \text{ нм}$). Размер области картирования $48 \times 48 \text{ мкм}^2$, количество точек на карте 20×20 . Объектив $\times 40$, $\text{NA} = 0.75$. Мощность лазера $\sim 1 \text{ мВт}$, что позволяло избежать нагрева образца и соответствующего смещения положения и изменения формы регистрируемых полос. Для определения интенсивности, положения и полуширины полос спектров КР использовалась аппроксимация Лоренца. С помощью спектрофотометра “Проскан МС-121” зарегистрирован спектр оптического пропускания пленки графена на кварцевом стекле в диапазоне $400\text{—}800 \text{ нм}$. Размер сканируемой области $5 \times 5 \text{ мм}^2$.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а представлен типичный спектр КР графена на медном катализаторе. Интенсивность полос G и $2D$ ($I_G = 278 \text{ отн. ед.}$, $I_{2D} = 416 \text{ отн. ед.}$), а также их полная ширина на полувысоте ($\text{FWHM}_G = 25 \text{ см}^{-1}$, $\text{FWHM}_{2D} = 40 \text{ см}^{-1}$) указывают на его однослойную структуру, которая подтверждена с помощью просвечивающей оптической спектроскопии. Спектр про-

пускания графена, перенесенного с помощью каркаса из ПММА на кварцевое стекло, демонстрирует прозрачность 97.3 % на $\lambda = 550$ нм (рис. 1, б). Отличие экспериментального коэффициента пропускания от теоретического (97.7 % для однослойного графена на этой длине волны) является следствием неполного разложения полимерных остатков. Удаление полимерного каркаса в данном случае осуществлялось лишь посредством обработки в органическом растворителе.

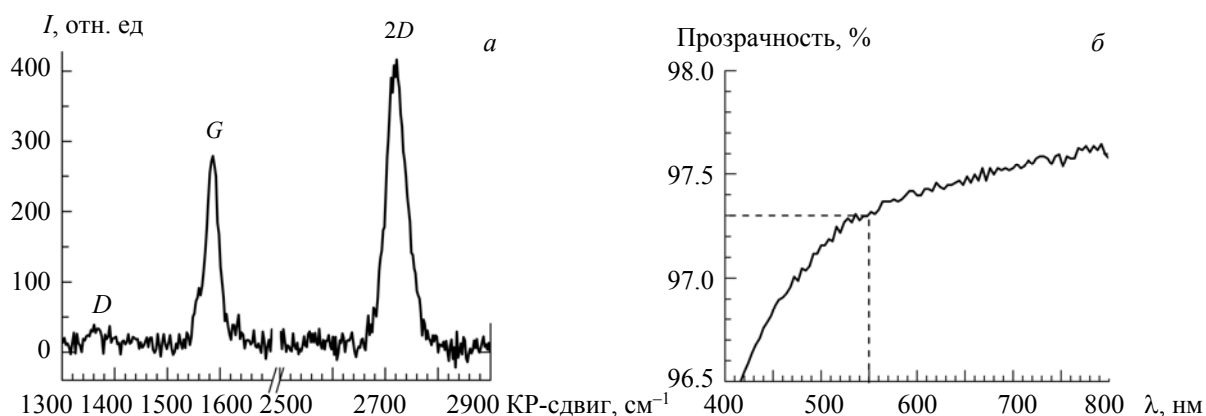


Рис. 1. Типичный спектр КР графена на медном катализаторе (а) и спектр пропускания графена, перенесенного с помощью каркаса из ПММА на кварцевое стекло (б)

Т а б л и ц а 1. Методы обработки исследуемых образцов графена

№ образца	Каркас	Обработка в органических растворителях	Термическая обработка в		
			Ar/H ₂	CO ₂	вакууме
1	Парафин	+	—	—	—
2	Парафин	+	+	—	—
3	Парафин	+	—	—	+
4	Парафин	+	—	+	+
5	Парафин	+	+	+	+
6	ПММА	+	—	—	—
7	ПММА	+	+	—	—
8	ПММА	+	—	—	+
9	Парафин	+	—	+	—

В данной работе рассматриваются две методики переноса графена на поверхность подложки SiO₂/Si с последующим применением жидкофазной и термической обработок. Методы обработки для исследуемых образцов графена представлены в табл. 1.

На рис. 2 показаны репрезентативные КР-спектры образцов графена, перенесенного на поверхность SiO₂/Si с помощью различных каркасов (парафина и ПММА), до снятия полимера, а также спектры тех же образцов после их жидкофазной обработки (образцы № 1 и 6). В исходных спектрах каркас/графен/SiO₂/Si наблюдается дополнительный пик ~1425 cm^{-1} для обоих образцов и ~2750 cm^{-1} для графена, перенесенного с помощью парафина (рис. 2, а и б). Дальнейшая жидкофазная обработка в органических растворителях (смесь гексана с ацетоном (1:1) в случае парафина и ацетон для ПММА) для переноса с парафином приводит к уменьшению интенсивности вышеуказанных пиков в отличие от переноса с ПММА.

На рис. 2, в и г представлены спектры КР образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из парафина и ПММА, прошедших жидкофазную обработку и дополнительно подвергшихся термической обработке в Ar/H₂ (образцы № 2 и 7) и вакууме (образцы № 3 и 8). Отметим, что термическая обработка образцов в Ar/H₂ приводит к появлению широкой полосы в диапазоне ~1150—1550 cm^{-1} , обусловленной наличием остаточных углеводородов, возникающих вследствие температурной деполимеризации остаточных макромолекул полимеров [13]. Эта полоса отражается на форме пиков D и G. Дополнительный пик, соответствующий каркасу из ПММА, а также появление широкой полосы по-

сле температурной обработки в Ar/H_2 в спектрах КР графена наблюдались ранее [14]. Из рис. 2, *г* видно, что обработка в вакууме для образца, перенесенного с помощью каркаса из ПММА, приводит к более эффективному снижению интенсивности пиков, обусловленных остатками каркаса, по сравнению с использованием каркаса из парафина.

Как показано в [4], остаточные углеводороды, ассоциируемые с полосой в диапазоне ~ 1150 — 1550 см^{-1} , могут быть эффективно удалены с использованием отжига в CO_2 . Следует отметить, что независимо от выбранной термической обработки и ее последовательности для образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из парафина (образцы № 2—5, 9), спектры КР содержат широкую полосу в диапазоне ~ 1150 — 1550 см^{-1} . Удаление остаточных углеводородов, ассоциируемых с этой полосой, является предметом дальнейших исследований. Для упрощения изложения основного результата данные для образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из парафина и отожженных в атмосфере CO_2 , не приводятся.

Наилучшее соотношение интенсивностей полос $2\text{D}/\text{G}$ (табл. 2) для образцов с удаленным каркасом достигнуто термической обработкой в вакууме для образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из ПММА (образец № 8), и жидкофазной обработкой для образцов, перенесенных с использованием парафинового каркаса (образец № 1). Однако невозможно в полной мере оценить эффективность удаления каркаса посредством анализа одиночных спектров КР. Поэтому для статистически более полного исследования влияния остатков каркаса на электрофизические и механические характеристики графена проведено картирование областей размером $48 \times 48\text{ мкм}$ с шагом регистрации спектров 2.4 мкм (400 точек). Как отмечалось в работах [14—18], положения G - и 2D -полос графена весьма чувствительны как к механическому напряжению (ϵ), так и к уровню легирования (n) и данные параметры могут быть оценены посредством корреляционного анализа указанных полос.

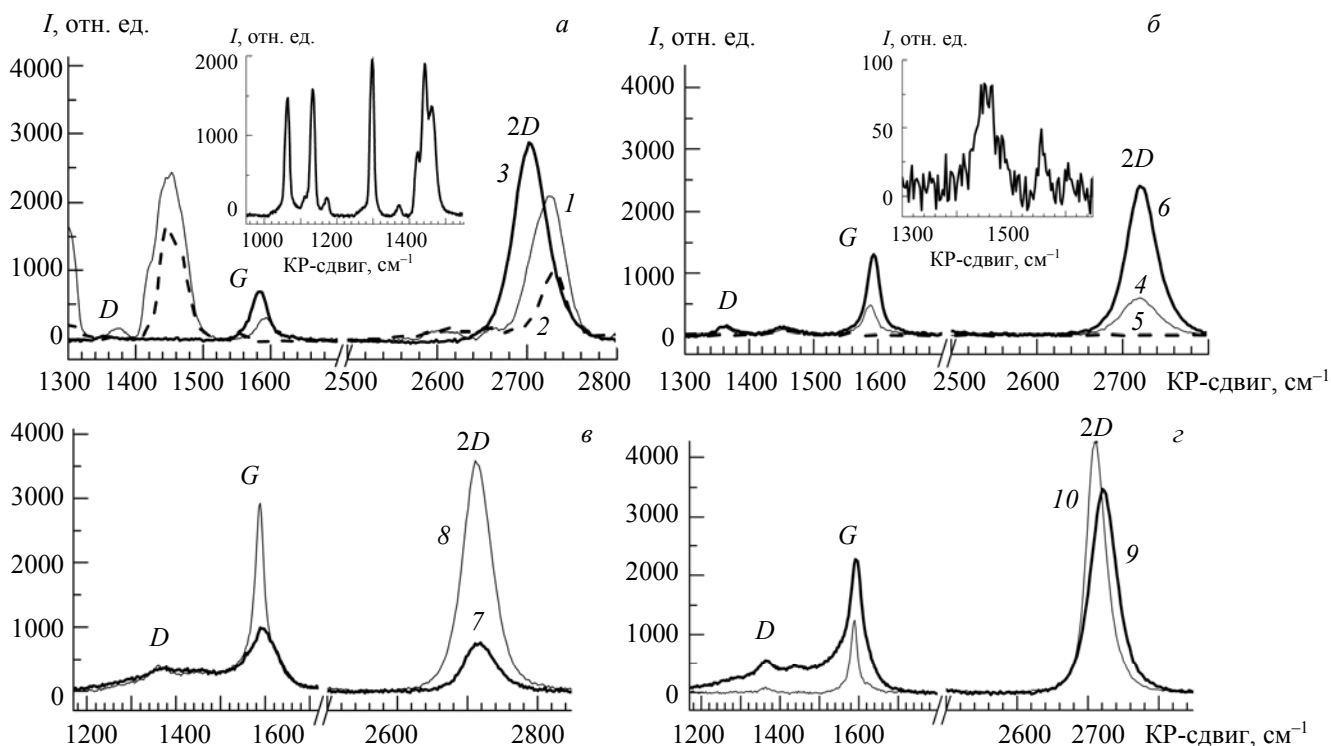


Рис. 2. Типичные КР-спектры графена, перенесенного с помощью каркаса из парафина (*а, в*) и ПММА (*б, г*), исходного (каркас/графен/ SiO_2/Si), прошедшего жидкофазную и термическую обработки; 1 — исходный графен (парафин/графен/ SiO_2/Si), 2 — каркас (парафин), 3 — обработка в органических растворителях (образец № 1), 4 — исходный графен (ПММА/графен/ SiO_2/Si), 5 — каркас (ПММА), 6 — обработка в органических растворителях (образец № 6), 7 — термическая обработка в Ar/H_2 (образец № 2), 8 — термическая обработка в вакууме (образец № 3), 9 — термическая обработка в Ar/H_2 (образец № 7), 10 — термическая обработка в вакууме (образец № 8)

Т а б л и ц а 2. Основные характеристики графена, усредненные по картам КР

Образец (структура)	$\text{FWHM}_G, \text{см}^{-1}$	$\text{FWHM}_{2D}, \text{см}^{-1}$	I_{2D}/I_G
Графен/медный катализатор	25	40	1.6
Парафин/графен/ SiO_2/Si	33	56	8.2
ПММА/графен/ SiO_2/Si	24	44	2.1
№ 1 (Парафин)	28	46	3.7
№ 6 (ПММА)	26	45	2.4
№ 2 (Парафин)	46	47	1.8
№ 7 (ПММА)	34	47	1.8
№ 3 (Парафин)	23	44	2.2
№ 8 (ПММА)	20	33	3.8

На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные корреляционные зависимости положения полос $2D$ от положения полос G для образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из парафина и ПММА, исходных образцов, обработанных в органических растворителях и прошедших термическую обработку в Ag/H_2 и вакууме. Согласно [17, 18], для фиксированного значения n изменение ϵ в графене приводит к линейной зависимости положения полосы $2D$ от положения полосы G с тангенсом угла наклона $\text{tg}\theta \sim 2.25$. Кроме того, при фиксированном ϵ изменение n в графене также может быть описано линейной функцией с $\text{tg}\theta \sim 0.7$ (линии 4 и 5). Линия 1 с $\text{tg}\theta = 2.25$, проходящая через звездочку, является индикатором изменения двухосного механического напряжения в электронейтральном графене. Линии 2 и 3 с таким же $\text{tg}\theta = 2.25$, параллельные линии 1, обозначают изменение напряжения при фиксированном уровне легирования. Линия 4 с $\text{tg}\theta = 0.7$, проходящая через звездочку, отвечает за изменение концентрации носителей заряда в графене с нулевым механическим напряжением. Линия 5, параллельная 4 с $\text{tg}\theta = 0.7$, обозначает изменение уровня легирования графена при фиксированных значениях напряжения. Отметим, что положения полос G и $2D$ для электронейтрального графена с нулевым механическим напряжением заимствованы из [18, 19], положение линии $2D$ адаптировано для длины волны используемого лазера с помощью известного дисперсионного соотношения $d(\text{положение } 2D)/d(\omega_{\text{лаз}}) \sim 100 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ [20]. Детальную информацию о пересчете указанной позиции можно найти в работе [15].

Усредненные значения механической деформации рассчитаны на основе всех 400 спектров, зарегистрированных для каждого из образцов. Данные значения получены путем установления разницы положений $\Delta\omega_G$ между точкой пересечения линии 5 с $\text{tg}\theta = 0.7$, проходящей через центр облака экспериментальных данных, с линией 1, и положением G полосы для электронейтрального графена с нулевым напряжением (положение звездочки). Последующее деление значения $\Delta\omega_G$ на усредненный коэффициент чувствительности для G -полосы $-69.1 \pm 3.4 \text{ см}^{-1}/\%$ [18] позволяет рассчитать механическую деформацию в графене для экспериментальных образцов. На рис. 3 и 4 приведены также линии 2 и 3 с $\text{tg}\theta = 2.25$, равноудаленные от линии 1, определяющей концентрацию носителей в электронейтральном графене ($4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$). Линия 3 получена экспериментальным путем из измерения концентрации носителей графена методом Холла при комнатной температуре, для которого точки $2D(G)$ лежат вдоль данной прямой [15]. Полученное значение ($1.23 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) использовано как эталон, позволяющий оценить концентрацию носителей для образцов, экспериментальные данные для которых расположены между двумя известными значениями.

Таким образом, корреляционный анализ положения полос $2D$ и G позволяет заключить, что графен, перенесенный с помощью каркаса из парафина и прошедший обработку только в органических растворителях (образец № 1), является менее напряженным и имеет менее выраженное распределение экспериментальных точек вдоль линии распределения концентрации носителей заряда по сравнению с графеном, перенесенным с помощью каркаса из ПММА (образец № 6). Отметим, что положения полос $2D$ и G после переноса графена с каркасом из парафина и последующей обработкой в смеси гексана с ацетоном (1:1) достаточно хорошо согласуются с [9]. Из рис. 3, а и в видно смещение экспериментальных точек вдоль линии распределения концентрации носителей заряда для образца графена, перенесенного с помощью каркаса из парафина и прошедшего жидкофазную обработку, по отношению к исходной структуре (парафин/графен/ SiO_2/Si) в отличие от аналогичных корреляционных зависимостей для переноса графена с использованием каркаса из ПММА (рис. 3, б и г), что свидетельствует о переносе заряда в структуре графен/парафин.

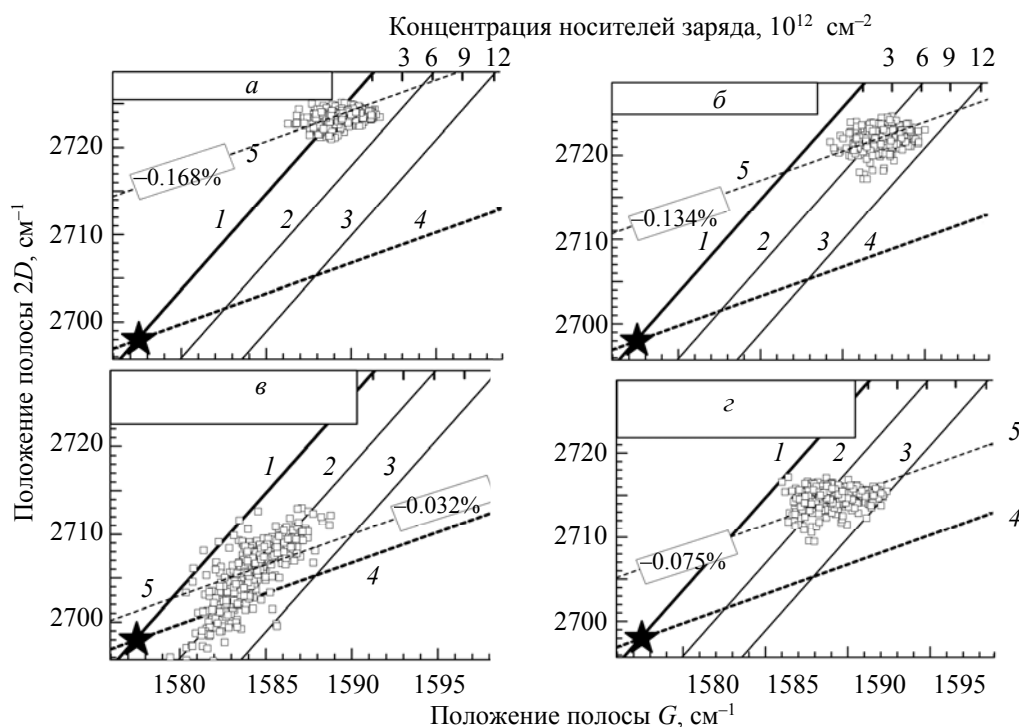


Рис. 3. Экспериментальные зависимости положения 2D-полосы от положения G-полосы для образцов графена, перенесенных с помощью различных каркасов и прошедших жидкофазную обработку: структура парафин/графен/ SiO₂/Si (а), структура ПММА/графен/ SiO₂/Si (б), образцы № 1 (в) и № 6 (г); линии изменения напряжения (1, 2 и 3) и концентрации носителей заряда (4 и 5) в графене проведены согласно [17, 18]; в рамке — усредненное значение механической деформации (сжатие), звездочкой отмечено положение, соответствующее электронейтральному графену с нулевым механическим напряжением

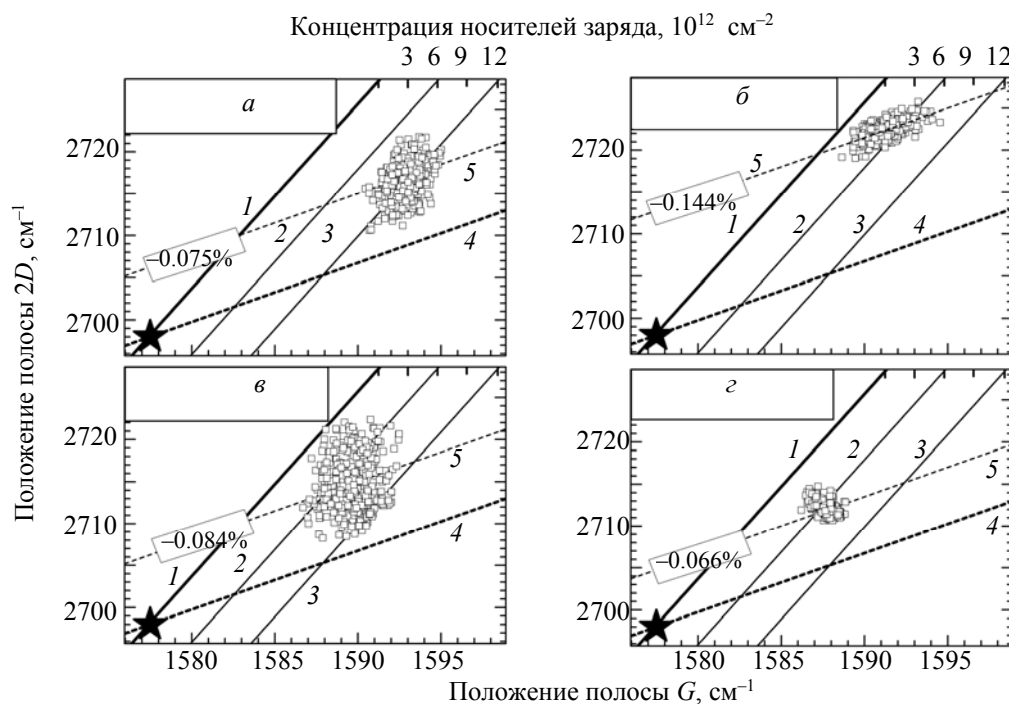


Рис. 4. Экспериментальные зависимости положения 2D-полосы от положения G-полосы для образцов графена № 2 (а), № 7 (б), № 3 (в) и № 8 (г), перенесенных с помощью различных каркасов и прошедших жидкофазную и термическую обработку; звездочкой отмечено положение, соответствующее электронейтральному графену с нулевым механическим напряжением

Для образцов, прошедших жидкофазную и последующую термическую обработку в вакууме (№ 3 и № 8), в отличие от прошедших обработку в Ag/H_2 (№ 2 и № 7) меньшее смещение экспериментальных точек вдоль линии распределения концентрации носителей заряда (рис. 4) независимо от каркаса может быть объяснено десорбцией остатков полимера с поверхности, а также захваченных H_2O и/или O_2 между графеном и подложкой [21]. Авторы [21] также отмечают, что удаление молекул воды в структуре графен/подложка приводит к повышению химической реактивности графена, на поверхность которого в свою очередь адсорбируются H_2O и O_2 из окружающей среды при измерениях КР.

Таким образом, из многообразия методов обработки для удаления каркаса с перенесенного ХПО-графена термическая обработка в вакууме образца графена, перенесенного с помощью ПММА, приводит к наименьшему разбросу концентраций носителей заряда ($3 \cdot 10^{12}$ — $9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) и деформации (от -0.04375 до -0.0875%). В то же время аналогичный метод обработки для парафинового каркаса приводит к большему разбросу концентраций носителей заряда ($1 \cdot 10^{12}$ — $1.2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) и большей относительной деформации (от -0.01875 до -0.1488%).

Закключение. На основе корреляционного анализа спектров комбинационного рассеяния света установлено, что графен, перенесенный с помощью каркаса из полиметилметакрилата, подвергшийся экспонированию в ультрафиолете, жидкофазной обработке в ацетоне с последующей термической обработкой в вакууме обладает меньшей концентрацией носителей заряда и относительной деформацией по сравнению с графеном, перенесенным посредством каркаса из парафина и прошедшим аналогичную обработку. Установлено, что после термических обработок в спектрах комбинационного рассеяния графена, перенесенного с помощью каркаса из парафина, значительно увеличивается интенсивность полосы в диапазоне ~ 1150 — 1550 см^{-1} , соответствующей термическому разложению каркаса, в то время как для образцов графена, перенесенных с помощью каркаса из полиметилметакрилата и обработанных в вакууме, такого увеличения не наблюдается.

Полученные результаты позволяют управлять как электрическими, так и механическими свойствами графена, что актуально для устройств графеновой наноэлектроники.

- [1] S. Ullah, X. Yang, H. Q. Ta, M. Hasan, A. Bachmatiuk, K. Tokarska, B. Trzebicka, F. Lei, M. H. Rummeli. *Nano Res.*, **14**, N 11 (2021) 3756—3772
- [2] Y. Chen, X. L. Gong, J. G. Gai. *Adv. Sci.*, **3**, N 8 (2016) 1—15
- [3] X. L. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. J. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. L. Peng, Q. L. Li, X. X. Zhu, H. Yuan, A. R. H. Walker, Z. F. Liu, L. M. Peng, C. A. Richter. *ACS Nano*, **5**, N 11 (2011) 9144—9153
- [4] C. Gong, H. C. Floresca, D. Hinojos, S. McDonnell, X. Y. Qin, Y. F. Hao, S. Jandhyala, G. Mordi, J. Kim, L. Colombo, R. S. Ruoff, M. J. Kim, K. Cho, R. M. Wallace, Y. J. Chabal. *J. Phys. Chem. C*, **117**, N 44 (2013) 23000—23008
- [5] Y. C. Lin, C. C. Lu, C. H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, P. W. Chiu. *Nano Lett.*, **12**, N 1 (2012) 414—419
- [6] A. Suhail, K. Islam, B. Li, D. Jenkins, G. Pan. *Appl. Phys. Lett.*, **110**, N 18 (2017) 183103
- [7] H. J. Jeong, H. Y. Kim, S. Y. Jeong, J. T. Han, K. J. Baeg, J. Y. Hwang, G. W. Lee. *Carbon*, **66** (2014) 612—618
- [8] 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**, N 12 (2011) 122108
- [9] W. S. Leong, H. Wang, J. Yeo, F. J. Martin-Martinez, A. Zubair, P. C. Shen, Y. Mao, T. Palacios, M. J. Buehler, J. Y. Hong, J. Kong. *Nature Commun.*, **10**, N 1 (2019) 1—8
- [10] P. W. Qi, Y. N. Huang, Y. Z. Yao, Q. Li, Y. B. Lian, L. Lin, X. B. Wang, Y. D. Gu, L. Q. Li, Z. Deng, Y. Peng, Z. Liu. *Appl. Surface Sci.*, **493** (2019) 81—86
- [11] E. Ó. Faoláin, M. B. Hunter, J. M. Byrne, P. Kelehan, H. A. Lambkin, H. J. Byrne, F. M. Lyng. *J. Histochem. Cytochem.*, **53**, N 1 (2005) 121—129
- [12] Qu, Jingyi, B. W. Li, Y. Shen, S. Huo, Y. Xu, S. Liu, B. Song, H. Wang, C. Hu, W. Feng. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, N 18 (2019) 16272—16279
- [13] B. Zhuang, S. Li, S. Li, J. Yin. *Carbon*, **173** (2021) 609—636
- [14] Н. Г. Ковальчук, К. А. Нигериш, М. М. Михалик, Н. И. Каргин, И. В. Комиссаров, С. Л. Прищепа. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 6 (2018) 915—919 [N. G. Kovalchuk, K. A. Nigerish, M. M. Mikhaliuk, N. I. Kargin, I. V. Komissarov, S. L. Prischepa. *J. Appl. Spectr.*, **84** (2018) 995—998]

-
- [15] **K. A. Niherysh, J. Andzane, M. M. Mikhaliuk, S. M. Zavadsky, P. L. Dobrokhotov, F. Lombardi, S. L. Prischepa, I. V. Komissarov, D. Erts.** *Nanoscale Adv.*, **3**, N 22 (2021) 6395—6402
- [16] **E. A. Kolesov, M. S. Tivanov, O. V. Korolik, E. Yu. Kataev, F. Xiao, O. O. Kapitanova, H. D. Cho, T. W. Kang, G. N. Panin.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, N 4 (2019) 045302
- [17] **J. Zabel, R. R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Casiraghi.** *Nano Lett.*, **12**, N 2 (2012) 617—621
- [18] **J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, S. Ryu.** *Nature Commun.*, **3**, N 1 (2012) 1—8
- [19] **B. S. Ryu, L. E. Brus, T. F. Heinz.** *Nano Lett.*, **9**, N 1 (2009) 346—352
- [20] **A. C. Ferrari, D. M. Basko.** *Nature Nanotechnol.*, **8**, N 4 (2013) 235—246
- [21] **S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y. J. Yu, H. Liu, P. Kim, G. W. Flynn, L. E. Brus.** *Nano Lett.*, **10**, N 12 (2010) 4944—4951