



# ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНА: КОНФОКАЛЬНАЯ РАМАНОВСКАЯ И АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИИ

У.Шмидт, PhD, Т.Динг, В.Ибах, О.Холрихер /ute.schmidt@witec.de

**О**ткрытие [1] метода переноса одинарного атомного слоя углерода от с-границ графита на субстрат привело к росту интереса к исследованиям и применению двумерных модельных систем. Обзор электронных и фотонных свойств графена и их связи с одномерной формой углерода, известной как нанотрубки, можно найти в [2]. Совокупность физико-химических свойств графена обеспечивает широкие возможности его применения, в частности, в качестве одномолекулярных детекторов, при разработке легких сверхпрочных материалов и проектировании новых полупроводниковых устройств.

Цель представленной работы – показать, каким образом конфокальная рамановская и атомно-силовая микроскопии (АСМ) помогают охарактеризовать эти уникальные материалы: обнаружить двумерные листы ангстремной толщины, точно определить количество образующих слоев графеновых чешуек.

В течение последних двух десятилетий АСМ является одним из главных методов для

характеристики морфологии материалов на субстратах (подложках) нанометровой гладкости. Анализ получаемых отображений дает информацию о размерах структур в нанометровом масштабе, однако не обеспечивает сведениями об их химическом составе или кристалличности. С другой стороны, рамановская спектроскопия позволяет однозначно определять химический состав материала.

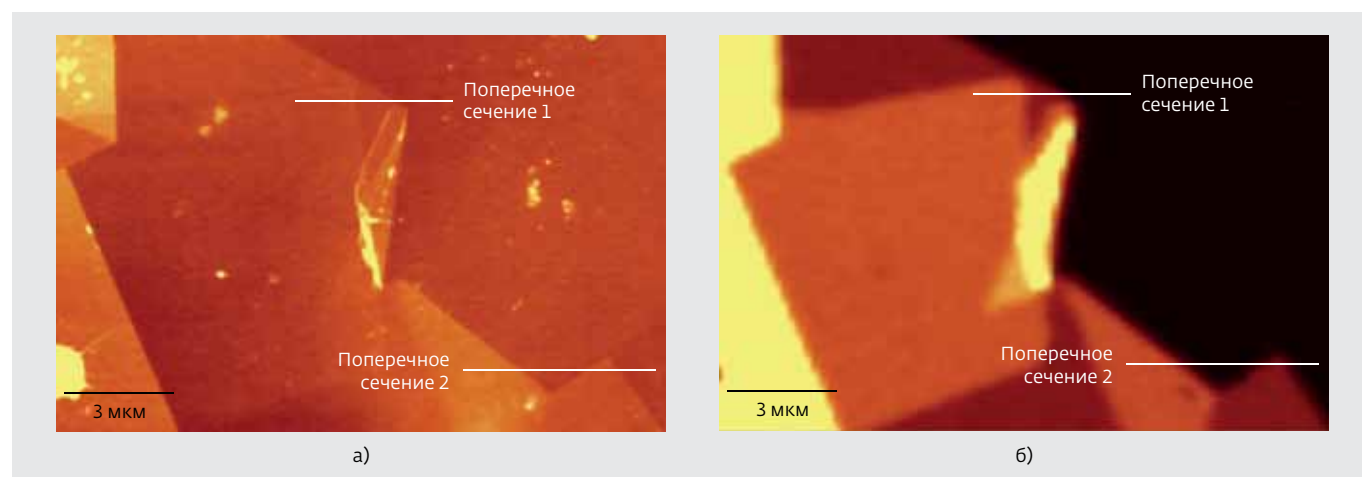


Рис.1. Чешуйка графена: топографическое АСМ-изображение (а); рамановское изображение интегральной интенсивности G-полосы (б)

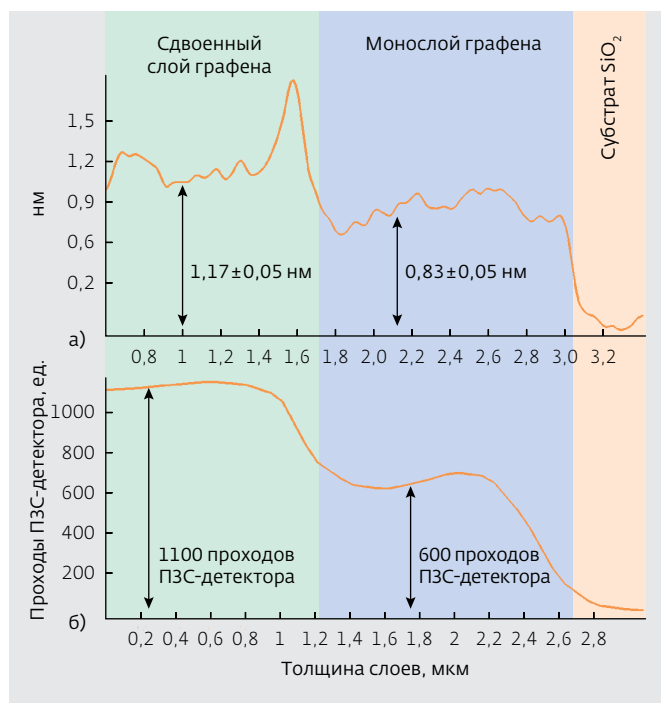


Рис.2. Поперечные сечения 1 (см. рис.1), полученные с использованием АСМ-(а) и рамановского (б) изображений

При комбинировании химически чувствительной рамановской спектроскопии с конфокальной оптической микроскопией высокого разрешения объем анализируемого материала может быть уменьшен до  $0,02 \text{ мкм}^3$ . Тем самым обеспечивается получение рамановских отображений с разрешением, ограниченным лишь дифракцией от плоских поверхностей [3, 4].

Сочетание конфокальной рамановской спектроскопии с АСМ – несомненный прорыв. При использовании такой комбинации высокое разрешение, получаемое при помощи АСМ, может быть объединено с информацией о химическом составе, обеспечиваемой конфокальной рамановской спектроскопией [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Для получения изображения при  $24 \pm 2^\circ\text{C}$  был использован комплекс alpha300RA\*. Для создания топографического изображения высокого разрешения применялся АСМ с кантилевером ArrowForceModulation\*\* с модуляцией, обеспечиваемой за счет направленной силы. Постоянная силы таких кантилеверов – 2,8 Н/м, а резонансная частота – 70–80 кГц.

\* www.witec.de

\*\* www.nanoworld.com

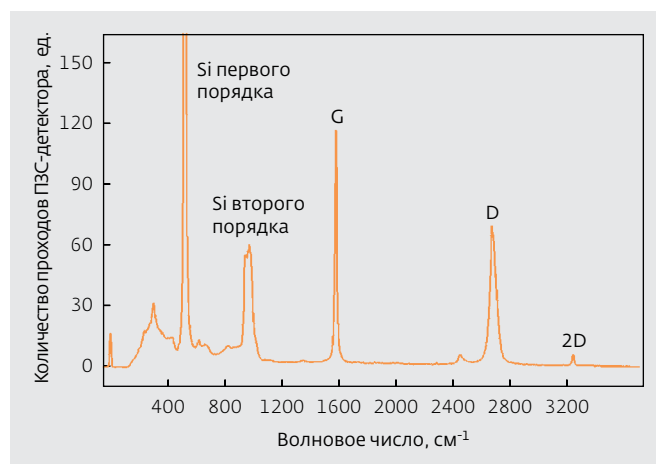


Рис.3. Усредненный рамановский спектр чешуйки графена

Для конфокальных рамановских измерений прибор alpha300RA был оснащен воздушным объективом  $100\times (NA=0,90)$  и Nd:YAG-лазером со второй гармоникой и с длиной возбуждения 532 нм. Чешуйка графена, для которой получено АСМ-изображение, анализировалась в режиме создания рамановского изображения, которое формировалось сбором полного рамановского спектра по каждому пикселю со стандартным временем накопления менее 50 мс/пиксель. Для генерации рамановских изображений использовались спектральные характеристики, такие как сумма, пиковые положения, ширина.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследован нанесенный на субстрат (подложку)  $\text{SiO}_2$  отшелушенный лист графена. На рис.1а показана топография чешуйки графена, записанная в режиме резонансной АСМ. Поперечное сечение 1 показывает топографические изменения над слоями двойного, одиночного графена и над местом его отсутствия.

Разница высот между подложкой (субстратом)  $\text{SiO}_2$  и первым слоем графена –  $0,83 \pm 0,05 \text{ нм}$  (рис.2а). С учетом того, что двойной слой графена дает высоту  $1,17 \pm 0,05 \text{ нм}$ , эта разница хорошо соответствует более ранним сообщениям об АСМ-измерении высоты одиночных и двойных слоев графена на подложках  $\text{SiO}_2$  [6].

Конфокальное рамановское отображение формируется с области образца при получении спектрального массива  $85 \times 50$  полных рамановских спектров и времени накопления на спектр 50 мс. Усредненный спектр приведен на рис.3.

При низких волновых числах наблюдаются рамановские полосы  $\text{SiO}_2$ -подложки. Для графита/графена характерны D-полоса

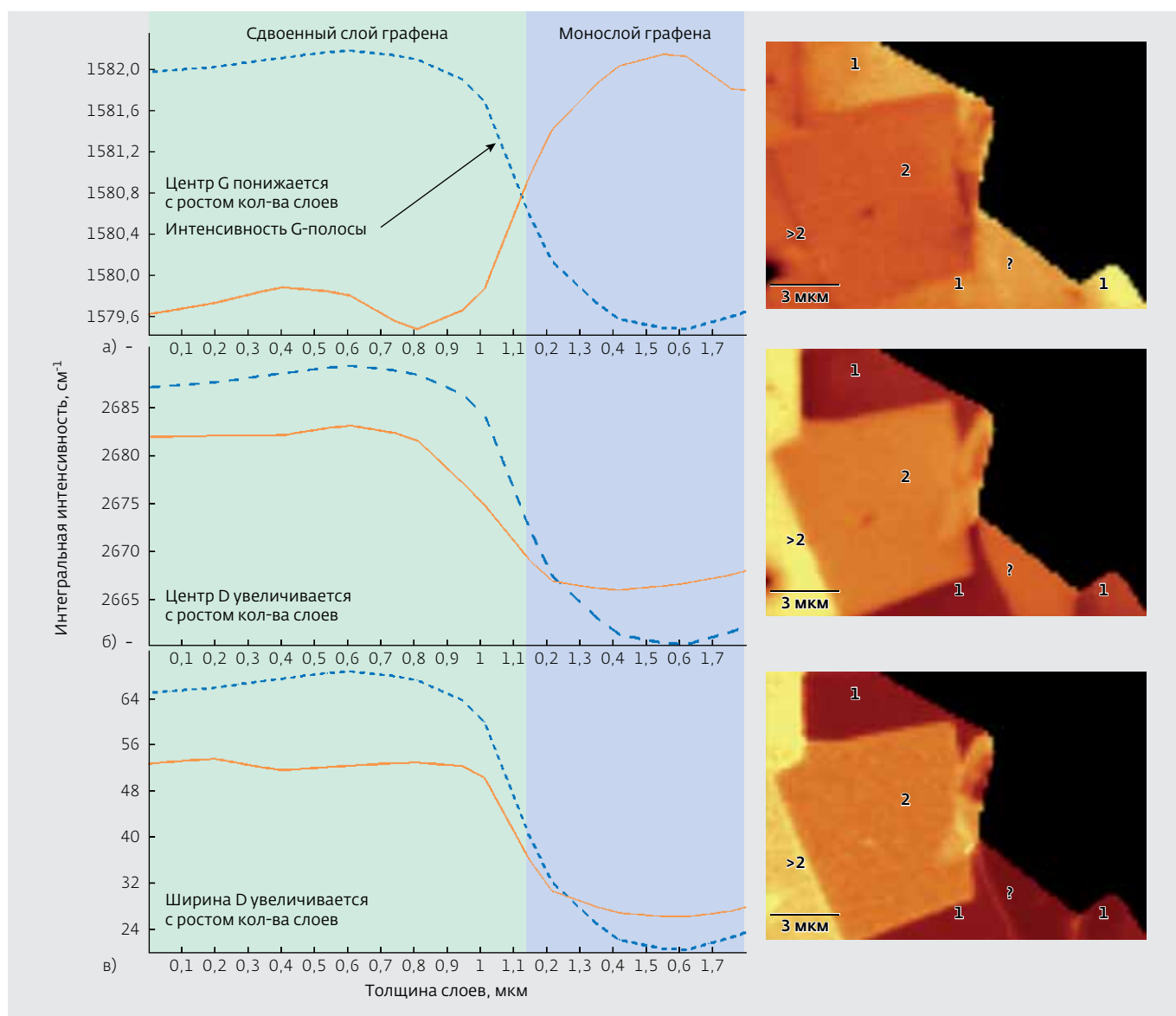


Рис.4. Изменение положения G-полосы (а), D-полосы (б) и ширины D-полосы (в) вдоль поперечного сечения 1 (см. рис.1) без SiO<sub>2</sub>-подложки; рамановские изображения графеновой чешуйки (справа)

(примерно при 1360 см<sup>-1</sup>) для полностью симметричного валентного колебания sp<sup>2</sup> связанных атомов в кольцах и G-полоса (примерно при 1580 см<sup>-1</sup>) при валентном колебании связи sp<sup>2</sup> связанных атомов в цепочках и кольцах [7–9]. В графене наблюдаются две дополнительные рамановские полосы D (около 2700 см<sup>-1</sup>) и 2D (около 3250 см<sup>-1</sup>). Обе полосы возникают вследствие резонансного фотонного рассеяния второго порядка [2]. Изображение на рис.1б показывает интегральную интенсивность G-полосы из двумерного спектрального массива. Видно, что она изменяется пропорционально количеству листочков графена [10, 11]. Поперечное сечение 1 по образцу, как и в топографическом

изображении, показано на рис.2б. Оно подтверждает, что рамановская микроскопия – быстрый и бесконтактный метод создания изображений, позволяющий получать информацию о составе чешуйки графена.

Более подробный анализ 2D-массива спектров, однако, может дать гораздо больше информации о структуре графена. На рис.4 показано изменение положений G-полосы (а), D-полосы (б), ширины D-полосы (в) как функции от числа графеновых слоев в виде графика по поперечному сечению 1 вместе с соответствующими рамановскими изображениями, полученными при помощи подгонки функции Лоренца соответствующей рамановской полосы.



Данные, полученные вдоль поперечного сечения 2 из записанных в той же области образца АСМ-и рамановских отображений

Кол-во слоев графена	Высота ступени, измеренная при помощи АСМ, нм	Интегральная интенсивность G-полосы, отсчеты ПЗС-детектора	Центр G-полосы, см <sup>-1</sup>	Центр D-полосы, см <sup>-1</sup>
1	0,89±0,05	524±10	1583±1	2672±1
1 или 2	2,00±0,05	1072±10	1583±1	2679±1

Положение G-полосы смещается с ростом числа слоев графена от 1582 см<sup>-1</sup> до 1579 см<sup>-1</sup> вследствие слегка большей частоты активного рамановского фотона в графене по отношению к графиту [12].

Положение и рост ширины D-полосы вместе с увеличением числа графеновых слоев происходит благодаря сильному электрон-фотонному взаимодействию в одно- и двухслойном графене [2, 10–12]. На основе этих результатов можно установить количество слоев, которые формируют исследуемую чешуйку и на которые указывают рамановские отображения. В то же время наблюдается некое несоответствие в области, помеченной вопросительным знаком. В ней положение G-полосы свидетельствует о присутствии одного слоя графена, однако рамановское изображение, полученное из подгонки функции Лоренца положения D-полосы (см. рис.4б), интегральная интенсивность G-полосы (см. рис.2б), АСМ-изображение (см. рис.2а) свидетельствуют о присутствии, по меньшей мере, двух слоев графена.

Данные из поперечных сечений 2 в АСМ-топографии (см. рис.1а), рамановские изображения интенсивности G-полосы (см. рис.2б), положение G-полосы (см. рис.4а), центр D-полосы (см. рис.4б) сведены в таблицу.

Описанное выше несоответствие может возникнуть от повернутой на 180°, не взаимодействующей части слоя графена. Топография этого двойного слоя хорошо согласуется со сдвоенной высотой однослойного графена на SiO<sub>2</sub>-подложке. Похожий результат получается из интегральной интенсивности G-полосы, что указывает на присутствие двух слоев графена. Тем не менее, центральное положение G- и D'-полос указывает на свойства одного, свободно размещенного слоя.

В целом для характеристики чешуйки графена было использовано сочетание конфокального рамановского микроскопа и АСМ с разрешением в ангстремном диапазоне, выявляющим топографическую структуру чешуйки графена. На основе этого изображения можно определить количество слоев графена в чешуйке.

Рамановская спектроскопия позволяет идентифицировать химически различные материалы или различие свойств внутри одного и того же материала. Чешуйки, состоящие из единственного или сдвоенного слоев графена с высотой всего лишь в несколько ангстремов, обеспечивают сильный рамановский сигнал, очень чувствительный к числу слоев

графена, благодаря их специфическим электронным и фотонным свойствам. Тем самым получение рамановских изображений графеновых чешуек обеспечивает быстрое и подробное описание структуры этого материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva, A.A.Firsov. – Science, 2004, 306, №5696, p.666.
2. J.C.Charlier, P.C.Eklund, J.Zhu, and A.C.Ferrari, Electron and phonon properties of graphene: their relationship with carbon nanotubes In: A. Jorio, G.Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, M.S., (eds.) Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. Topics in Applied Physics 111. Springer-Verlag, New York, USA, 2008, p.673–709.
3. P.Lasch, A.Hermelink and D.Naumann. – The Analyst, 2009, v.1–9.
4. A.Jungen, V.N.Popov, C.Stampfer, C.Durrer, S.Stoll, and C.Hierold. – Physical Review, 2007, v.75, p.405.
5. U.Schmidt, S.Hild, W.Ibachand, O.Hollricher. – Macromol. Symp., 2005, v.230, p.133.
6. M.Ishigami, J.H.Chen, W.G.Cullen, M.S.Fuhrer and E.D.Williams. – Nano Lett., 2007, v.7, p.1643.
7. C.Castiglioni, F.Negri, M.Rigolio, G.Zerbi. – J. Chem. Phys, 2001, v.115, p.3769.
8. F.Tuinstra, J.Koenig, Raman spectrum of graphite. – J. Chem. Phys, 1970, v.53, p.1126.
9. A.C.Ferrari, J.Robertson. – Phys. Rev., 2000, B61, p.14095.
10. D.Graf, F.Molitor, K.Ensslin, C.Stampfer, A.Jungen, C.Hierold, and L.Wirtz. Eur. Phys. – J. Special Topics, 2007, v.148, p.171–176.
11. Ying Ying Wang, Zhen Hua Ni, Ting Yu, Ze Xiang Shen, Hao Min Wang, Yi Hong Wu, Wei Chen and Andrew Thye Shen Wee. – J. Phys. Chem., 2008, C112, p.10637–10640.
12. S.Piscanec, M.Lazzeri, F.Mauri, A.Ferrari, J.Robertson, Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. – Phys. Rev., 2004, Lett. 93, 185503.