

# Спектр отражения многослойного графена в среднем ИК диапазоне: влияние адсорбата на границе графен–подложка

В.Д.Фролов, П.А.Пивоваров, В.Г.Плотниченко, В.И.Конов

*Обнаружено влияние водяного адсорбата на границе графена с подложкой SiO<sub>2</sub>/Si на спектры отражения 3–6-слойного графена в среднем ИК диапазоне ( $\lambda = 2–16$  мкм). Образец предварительно выдерживался в парах ацетона для вытеснения водного адсорбата с границы графен–подложка. Установлена тенденция к снижению отражательной способности графена в интервале 8–16 мкм по мере восстановления слоя водного адсорбата на границе графен–подложка при комнатной температуре и относительной влажности воздуха RH = 40%–60%. Наблюдаемый эффект наиболее вероятно обусловлен сдвигом в коротковолновую область края полосы поглощения при межзонных переходах вследствие изменения положения уровня Ферми в валентной зоне графена под влиянием заряда, инициированного в графеновой пленке водным адсорбатом.*

**Ключевые слова:** графен, оптические свойства, ИК спектроскопия, водный адсорбат.

## 1. Введение

Взаимодействие электромагнитного излучения с графеновыми структурами в широком диапазоне длин волн проявляется удивительно сильно (см., напр., [1, 2]). Действительно, заметное поглощение излучения (~2.3%) происходит даже в однослойном графене, что дает возможность обнаружить монослой графена путем визуализации поверхности оптическим микроскопом [3]. Это свойство делает оптическую спектроскопию действенным инструментом для зондирования уникальной физики графена.

В средней и ближней ИК областях можно отметить два основных канала поглощения излучения в графене. Исследования показали, что при энергиях выше  $2E_F$  ( $E_F$  – энергия Ферми графена относительно потолка валентной зоны) в спектрах оптического поглощения графена доминируют межзонные переходы [4]. При этом вероятность межзонных переходов с ростом частоты  $\omega$  (энергии  $E$ ) облучения остается неизменной, и оптический отклик практически частотно-независим и равен универсальной величине, определенной константой тонкой структуры  $e^2/hc$  в исходном графене (см., напр., [5]). В то же время вероятность переходов при энергии фотонов менее  $2E_F$  падает. На практике поглощение при энергиях ниже ~0.5 эВ не соответствует универсальной величине и меняется от образца к образцу. Предполагается,

что такое поведение возникает в виду вариаций электрического заряда в слоях графена [1].

Оптическим откликом в графене, как показывают эксперименты, можно управлять, целенаправленно изменяя его зарядовое состояние, например, путем подачи положительного или отрицательного напряжения на электростатический затвор [6, 7]. В результате можно сдвигать уровень Ферми на сотни мэВ, тем самым либо индуцируя межзонные оптические переходы, либо блокируя их ввиду запрета Паули.

Согласно дипольному механизму воздействия на графен [8, 9], адсорбированные на границу графен–подложка полярные молекулы определяют зарядовое состояние графена. Это относится как к неорганическим (например, вода, двуокись азота), так и к органическим адсорбатам (дихлорметан, этанол, гексан, толуол). В этом, наиболее вероятно, причина спонтанного, неконтролируемого увеличения электрического заряда, которое многократно наблюдалось в слоях графена, нанесенных на подложку Si/SiO<sub>x</sub> [10, 11].

Установлено, что изменения зарядового состояния под действием адсорбата сопровождаются вариациями работы выхода графена (что выглядит вполне закономерным, т. к. последняя непосредственно связана с положением уровня Ферми  $E_F$ ). Прямая зависимость работы выхода электронов из графена от толщины слоя водного адсорбата на границе графен–подложка была установлена в [12, 13], а именно: чем тоньше слой адсорбата, тем ниже работа выхода. Это было подтверждено нашими измерениями методами сканирующей зондовой микроскопии топологии поверхности и энергетических характеристик графена при вытеснении водного адсорбата с границы графен–подложка сериями низкоинтенсивных наносекундных лазерных импульсов [14, 15]. Исследования также показали, что при адсорбции графеновыми образцами полярных молекул органических жидкостей, таких как этанол и ацетон, происходит удаление (замещение) молекул водного адсорбата на границе графен–подложка, что

**В.Д.Фролов.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

**П.А.Пивоваров, В.И.Конов.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: p\_pivovarov@hotmail.com

**В.Г.Плотниченко.** Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 27 июня 2019 г.

вызывает заметное (до 150 мэВ) снижение работы выхода электрона из графена относительно его исходного уровня [16–18]. При этом отмечается монотонное увеличение работы выхода при последующем нахождении образцов в нормальных условиях на воздухе за счет восстановления слоев водного адсорбата на границе графена с подложкой.

Кроме «зарядного», следует отметить еще один механизм воздействия адсорбата на графен. В работе [19] отмечено, что присутствие водяного адсорбата на поверхности графена способно изменить его зонную структуру – «открыть» (т. е. сделать больше теплового потенциала) запрещенную зону графена за счет возникновения сильного электрического поля на границе графен–подложка. Так, при адсорбции воды из атмосферы было зарегистрировано увеличение ширины запрещенной зоны  $E_g$  графена до  $\sim 0.2$  эВ [19].

В настоящей работе мы исследуем оптический отклик 3–6-слойного графена на подложке SiO<sub>2</sub>/Si и приводим в качестве результатов исследований спектры отражения в среднем ИК диапазоне длин волн при проникновении водного адсорбата на границу графен–подложка. При проведении экспериментов мы использовали то обстоятельство, что ацетон как адсорбат, согласно результатам наших экспериментов, эффективно удаляет водный адсорбат с внутренней границы графена с подложкой [18].

## 2. Экспериментальная процедура

Экспериментальные образцы представляли собой поликристаллические графеновые листы, выращенные методом CVD на медной фольге и перенесенные на подложку SiO<sub>2</sub>/Si. Толщина пленки SiO<sub>2</sub> на кремнии составляла  $\sim 300$  нм. Для экспериментов были использованы области 3–6-слойного графена, отобранные с помощью микрорамановской спектроскопии. Замещение водного адсорбата осуществлялось за счет выдерживания графеновых образцов в парах ацетона в течение 30 дней. После окончания выдержки в ацетоне слои водного адсорбата постепенно восстанавливаются на границе графен–подложка из воздушной атмосферы в нормальных лабораторных условиях с относительной влажностью RH = 40%–60% [18].

Спектральные измерения проводились в диапазоне 600–5000 см<sup>-1</sup> на вакуумном ИК фурье-спектрометре Bruker IFS-113v с микроскопом, работающим в режиме отражения. В течение цикла измерений излучение от источника фокусировалось на один и тот же участок поверхности графена в пятно диаметром 400 мкм. Измерения проводились в несколько этапов: сразу после окончания выдержки в парах ацетона ( $t = 0$ ), через 5 и 65 мин, через неделю. Спектральное разрешение спектрометра составляло  $\sim 2$  см<sup>-1</sup>. В качестве опорного брался спектр отражения «чистой» (без слоя графена) подложки SiO<sub>2</sub>/Si. При каждом измерении спектральный отклик фиксировался многократно (64 скана), накапливался, затем усреднялся, и на основе полученных усредненных сигналов строилась спектральная зависимость.

Нормировка спектральных данных по спектрам отражения пленки серебра, нанесенной на пластину эпитаксиального кремния, осуществлялась непосредственно до или сразу после каждого из этапов измерений, что снижало влияние дрейфа чувствительности параметров спектрометра на получаемые спектры отражения. С учетом шумов и дрейфа падающего на образец излучения и спек-

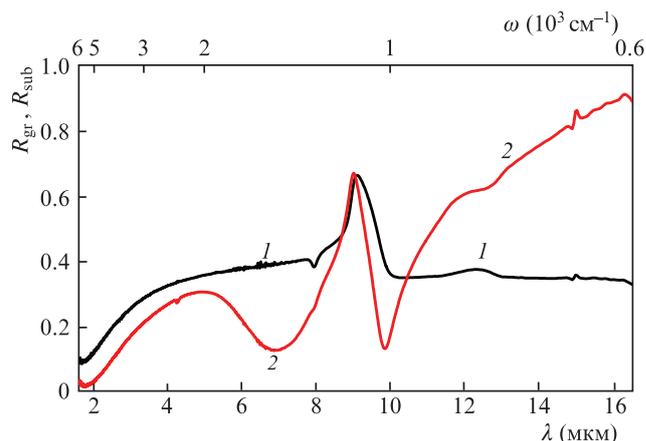


Рис.1. Спектры отражения SiO<sub>2</sub>/Si подложки  $R_{sub}$  (1) и графена на подложке  $R_{gr}$  (2).

тральной чувствительности приемника ИК излучения статистическая ошибка измерения сигнала по спектральному диапазону составляла  $\sim 1\%$ .

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены спектр отражения  $R_{gr}$  графена на подложке SiO<sub>2</sub>/Si сразу после окончания выдержки образцов в парах ацетона и, для сравнения, спектр отражения подложки.

Сравнение спектров указывает на существенный вклад подложки в спектр отражения структуры графен–SiO<sub>2</sub>/Si. Наиболее очевидно это следует из проявления в его спектре пика с максимумом при  $\lambda \approx 8.6$  мкм, характерного для пленки SiO<sub>2</sub> [20]. Для выявления оптических сигналов, имеющих непосредственное отношение к графену, были определены спектральные зависимости отношения коэффициента отражения  $R_{gr}(\omega)$  графена на подложке к коэффициенту отражения  $R_{sub}(\omega)$  «чистой» подложки SiO<sub>2</sub>/Si.

Ход зависимости  $R_{gr}(\omega)/R_{sub}(\omega)$  сразу после окончания выдержки в парах ацетона (т. е. при минимальной концентрации водного адсорбата на границе графен–подложка и, следовательно, при минимальном наведенном заряде в графене) представлен на рис.2.

На зависимости  $R_{gr}/R_{sub}$ , показанной на рис.2, наблюдаются минимум при  $\omega = 5500$  см<sup>-1</sup> и серия неоднородно-

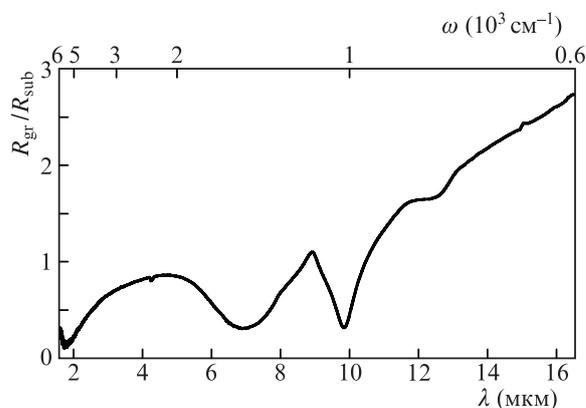


Рис.2. Спектральная зависимость отношения коэффициентов отражения графена на подложке  $R_{gr}/R_{sub}$  сразу после окончания выдержки в парах ацетона. (Сигнал нормирован на коэффициент отражения  $R_{sub}(\omega)$  «чистой» подложки SiO<sub>2</sub>/Si, рис.1.)

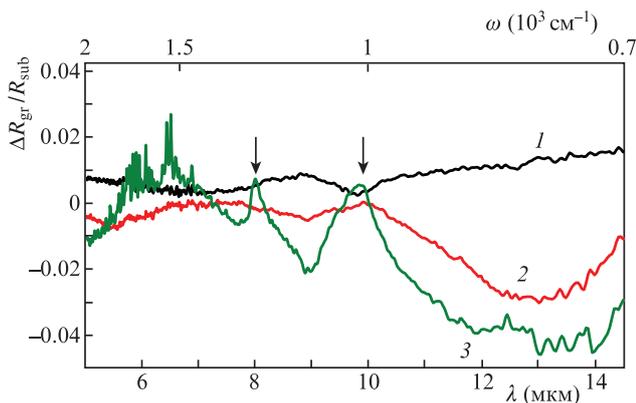


Рис.3. Относительные изменения спектра отражения графена  $\Delta R_{gr}/R_{sub}$  по сравнению со спектром, снятым после окончания выдержки в парах ацетона ( $t = 0$ ): измерения спустя  $t = 5$  (1) и 65 мин (2), а также спустя 1 неделю (3).

стей, включая пик при  $\omega \approx 1200 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует энергии кванта света  $\sim 0.15 \text{ эВ}$ .

На рис.3 представлены относительные изменения спектрального сигнала  $\Delta R_{gr}/R_{sub} = [R_{gr} - R_{gr}(0)]/R_{sub}$ , произошедшие по мере восстановления слоев водного адсорбата на границу графен–подложка (здесь  $R_{gr}(0)$  – представленный на рис.1 спектр отражения от графена сразу после окончания выдержки в парах ацетона, а  $R_{gr}$  – спектр отражения в выбранной области графенового образца спустя выбранное время (от 5 минут до 1 недели выдержки образца в нормальных лабораторных условиях в воздушной атмосфере)).

Как следует из представленных на рис.3 спектральных зависимостей, спустя примерно 5 мин после окончания выдержки в парах ацетона наблюдается тенденция к возрастанию (на 1%–1.5%) отражения от графена относительно исходного его спектра (т. е. сразу после окончания воздействия паров ацетона) во всем измеренном спектральном диапазоне. Спустя 1 ч после окончания выдержки в парах ацетона наблюдается уже обратный эффект – снижение (на 2%–3%) отражения от графена в диапазоне  $\lambda \approx 10$ –14 мкм (энергии  $E \approx 0.09$ –0.12 эВ), условная коротковолновая граница данного спектрального участка обозначена на рис.3 стрелкой при  $\lambda \approx 10$  мкм. Спустя 1 неделю после окончания выдержки в парах ацетона наблюдается дополнительное (еще на  $\sim 1\%$ ) снижение отражения от графена на данном спектральном участке. Кроме того, проявляется относительный спад спектральной зависимости ( $\sim 2\%$ ) в диапазоне  $\lambda \approx 8$ –10 мкм (при  $E \approx 0.14$ –0.15 эВ). Коротковолновая граница этого спектрального участка отмечена на рис.3 стрелкой при  $\lambda \approx 8$  мкм. Отметим также, что в этом же спектральном диапазоне проявляется небольшой спад ( $\sim 0.5\%$ ) и в предыдущем случае ( $t = 1$  ч).

Мы сравнили полученный нами спектр  $R_{gr}(\omega)/R_{sub}(\omega)$  (рис.2) со спектром отражения  $R(\omega)$  образца «безцелевого» ( $E_g = 0$ ) графена на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -подложке (исполненного в виде транзисторной структуры), нормализованного на отражение подложки  $R_{sub}(\omega)$ , из работы [6]. Отметим, что представленный в этой работе спектр  $R(\omega)/R_{sub}(\omega)$  графеновой структуры ([6], рис.1,а) измерен в состоянии зарядовой нейтральности, т. е. при напряжении на затворе, соответствующем минимуму проводимости постоянного тока и нулевой плотности полного заряда в графене, и значит, в условиях, близких к нашему случаю. В основ-

ных деталях спектр рис.2 из нашей работы и спектр из работы [6] выглядят идентичными: широкая полоса  $\omega = 1600$ –8000  $\text{см}^{-1}$  с минимумом около  $\omega = 5500 \text{ см}^{-1}$  из-за интерференционных эффектов в  $\text{SiO}_2$ , а также серия спектральных неоднородностей в диапазоне  $\omega = 600$ –1600  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются в обоих спектрах. Сходство спектральных зависимостей дает нам основание считать  $E_g \approx 0$  для графена сразу после выдержки в парах ацетона.

Увеличение зарядового состояния графена в работе [6] достигается за счет повышения электрического напряжения на затворе, при этом наблюдается снижение отражательной способности графена в длинноволновом диапазоне до 3%–5% относительно нейтрального положения, в том числе инициируется спектральный минимум, который сдвигается по мере роста напряжения на затворе в коротковолновую сторону, начиная с  $\omega \approx 2000 \text{ см}^{-1}$  ( $E \approx 0.12 \text{ эВ}$ ) ([6], рис.1,б). Таким образом, изменения ИК спектров по мере восстановления водного адсорбата на границе графен–подложка, изображенные на рис.3, схожи с поведением спектров графеновой структуры, представленной в работе [6] при электрическом смещении, как по знаку изменений отражательной способности структур, так и по величине наблюдаемого в [6] эффекта (1%–5%).

Исходя из схожести спектральных изменений, наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом: по мере проникновения водного адсорбата обратно на границу графен–подложка происходит возрастание уровня Ферми относительно потолка валентной зоны (до  $2E_F \approx 0.15 \text{ эВ}$  в нашем эксперименте) за счет отклонения зарядового состояния от нейтрального (точка Дирака) и активации внутризонных переходов [1]. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что сдвиг уровня Ферми по величине ( $\sim 0.15 \text{ эВ}$ ) совпадает с зафиксированным в наших исследованиях [18] повышением работы выхода после длительной выдержки экспериментального образца во влажной атмосфере после окончания действия паров ацетона [18].

Вместе с тем нельзя исключить возможность проявления другого механизма изменений в оптическом отклике от графена. К снижению отражательной способности графеновых структур может приводить сдвиг края полосы оптического поглощения на межзонных переходах в коротковолновую область за счет расширения запрещенной зоны графена вследствие возникновения сильного электрического поля на границе графен–подложка, что, впрочем, также должно приводить к повышению работы выхода. Действительно, как следует из дисперсионных соотношений Форуки–Блумера [21], коэффициент экстинкции  $k$  пропорционален энергетической разности  $E - E_g$ . Сдвиг полосы поглощения на межзонных переходах в коротковолновую область спектра означает уменьшение коэффициента экстинкции  $k$  при заданной энергии и, следовательно, уменьшение коэффициента отражения  $R$ , что и наблюдается в эксперименте.

#### 4. Заключение

Исследования спектров отражения графена в среднем ( $\lambda = 2$ –16 мкм) ИК диапазоне длин волн показали, что натекание водного адсорбата на границу графен– $\text{SiO}_2/\text{Si}$  вызывает уменьшение оптического отражения от графена (примерно до 3%–4%) в спектральном диапазоне 8–14 мкм. По величине и знаку зафиксированное изменение оптического отражения сопоставимо с изменениями оптического

отражения в данном спектральном диапазоне при электрическом воздействии на графен. Обнаруженные изменения оптического отклика предположительно связаны со сдвигом края полосы поглощения на межзонных переходах в коротковолновую область под влиянием электрического заряда, накопленного в графеновых слоях при натекании водяного адсорбата. В то же время нельзя исключить, что этот эффект обусловлен расширением запрещенной зоны графена. Какое из выдвинутых предположений имеет в данном случае доминирующее значение, покажут дальнейшие исследования.

Представленные в настоящей статье исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 3.2608.2017/ПЧ).

1. Mak K.F., Ju L., Wang F., Heinz T.F. *Solid State Commun.*, **152**, 1341 (2012).
2. Аль-Алвани Аммар Ж.К., Чумаков А.С., Пожаров М.В., Глуховский Е.Г. *Квантовая электроника*, **47** (10), 977 (2017) [*Quantum Electron.*, **47** (10), 977 (2017)].
3. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. *Science*, **306**, 666 (2004).
4. Peres N.M.R. *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 2673 (2010).
5. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T., Peres N.M.R., Geim A.K. *Science*, **320**, 1308 (2008).
6. Li Z.Q., Henriksen E.A., Jiang Z., Hao Z., Martin M.C., Kim P., Stormer H.L., Basov D.N. *Nat. Phys.*, **4**, 532 (2008).
7. Wang F., Zhang Y.B., Tian C.S., Girit C., Zettl A., Crommie M., Shen Y.R. *Science*, **320**, 206 (2008).
8. Wehling T.O., Novoselov K.S., Morozov S.V., Vdovin E.E. *Nano Lett.*, **8** (1), 173 (2008).
9. Karlický P.L.F., Jurečka P., Kocman M., Otyepková E., Šafářová K., Otyepka M. *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (16), 6372 (2013).
10. Casiraghi C., Pisana S., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 233108 (2007).
11. Berciaud S., Ryu S., Brus L.E., Heinz T.F. *Nano Lett.*, **9**, 346 (2009).
12. Shim J., Lui C.H., Ko T.Y., Yu Y.-J., Kim P., Heinz T.F. *Nano Lett.*, **12**, 648 (2012).
13. Bollmann T.R.J., Antipina L.Yu., Temmen M., Reichling M., Sorokin P.B. *Nano Res.*, **8** (9), 3020 (2015).
14. Фролов В.Д., Заведеев Е.В., Пивоваров П.А., Хомич А.А., Григоренко А.Н., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **45** (12), 1166 (2015) [*Quantum Electron.*, **45** (12), 1166 (2015)].
15. Pivovarov P.A., Frolov V.D., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Konov V.I. *Laser Phys.*, **26** (8), 084002 (2016).
16. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Konov V.I. *Opt. Laser Technol.*, **90**, 216 (2017).
17. Пивоваров П.А., Фролов В.Д., Заведеев Е.В., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **47** (11), 1017 (2017) [*Quantum Electron.*, **47** (11), 1017 (2017)].
18. Пивоваров П.А., Фролов В.Д., Заведеев Е.В., Конов В.И. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **41** (11), 38 (2018).
19. Yavari F., Kritzinger C., Gaire C., Song L., Gulapalli H., Borca-Tasciuc T., Ajayan P.M., Koratkar N. *Small*, **6**, 2535 (2010).
20. Kischkat J., Peters S., Gruska B., Semtsiv M., Chashnikova M., Klinkmüller M., Fedosenko O., Machulik S., Aleksandrova A., Monastyrskiy G., Flores Y., Masselink W.T. *Appl. Opt.*, **51** (28), 6789 (2012).
21. Forouhi A.R., Bloomer I. *Phys. Rev. B*, **34**, 7018 (1986).