

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 53.092, 53.096, 544.223.222, 544.723

**КОЛЕСОВ  
ЕГОР АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКАХ  
Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Минск, 2020

Научная работа выполнена в Белорусском государственном университете.

Научный руководитель – **Тиванов Михаил Сергеевич**,  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
декан физического факультета Белорусского государственного университета.

Официальные оппоненты: **Комаров Фадей Фадеевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий лабораторией элионики Научно-исследовательского учреждения «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета;

**Павловский Вячеслав Николаевич**,  
кандидат физико-математических наук, доцент,  
ведущий научный сотрудник Государственного научного учреждения «Институт физики имени Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси».

Оппонирующая организация – УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Защита состоится «9» октября 2020 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.16 при Белорусском государственном университете по адресу: Минск, ул. Ленинградская 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407. Телефон ученого секретаря: (017) 209-57-09.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
доктор физ.-мат. наук профессор

А.К. Федотов

## ВВЕДЕНИЕ

Перспективность изучения графена обусловлена его уникальными физическими свойствами, среди которых можно выделить высокие значения теплопроводности и подвижности носителей заряда<sup>1</sup>. При этом известно, что на электронный и фононный транспорт в графене сильное влияние оказывает фононный ангармонизм, что актуализирует изучение последнего в непосредственной связи с такими важными проблемами наноэлектроники, как повышение электропроводности и отвод тепла от функциональных элементов устройства, а также с прикладными задачами, такими как определение теплопроводности графена. В то же время, для приложений наноэлектроники требуются графеновые слои на подложках, которые, в свою очередь, модифицируют фононную дисперсию материала за счет дополнительного фононного рассеяния на интерфейсе графен-подложка, обмена фононами через данный интерфейс и электростатического легирования графена; следует ожидать, что это приведет к заметному влиянию на фононные свойства данного материала.

Другой особенностью графена является его высокая чувствительность к легирующим адсорбатам, вызывающая изменение свойств материала даже при воздействии воздушной среды<sup>2</sup>. Такой эффект может быть крайне нежелательным для устройств наноэлектроники, работающих на воздухе; в то же время, легирование посредством адсорбции делает графен перспективным материалом для химических и экологических датчиков, селективного катализа и других применений. На адсорбционные свойства графена может влиять подложка, либо усиливая адсорбцию, что будет полезно для использования графена в сенсорике, селективном катализе и других применениях, либо снижая, что необходимо, когда в качестве функционального элемента устройства необходим нелегированный графен. Кроме того, предварительно легированный материал по сравнению с исходным может демонстрировать иное адсорбционное поведение. В частности, исходное легирование *p*-типа может по крайней мере частично воспрепятствовать адсорбционному легированию за счет введения носителей заряда того же знака, делая последнее менее энергетически выгодным, что важно с точки зрения устранения паразитных эффектов адсорбции. Таким образом, исследование взаимосвязи между изначальным и атмосферным легированием, а также влияния подложки на адсорбционные

---

<sup>1</sup> Geim, A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 183.

<sup>2</sup> The effect of adsorbates on the electrical stability of graphene studied by transient photocurrent spectroscopy / S. B. Kalkan [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 112. – P. 013103.

свойства графена может открыть новые перспективы контроля адсорбции на этот материал, а также углубить понимание эффекта.

Использование графена в катализе и биосенсорах, а также необходимость развития методов функционализации данного материала требует его структурной модификации путем контролируемого введения дефектов, для чего широко используется облучение быстрыми тяжелыми ионами<sup>3</sup>. Однако механизмы образования дефектов в облученном быстрыми тяжелыми ионами графене все еще требуют уточнения. Более того, известно, что подложка играет крайне важную роль в процессе облучения, либо снижая выход дефектов<sup>4</sup>, либо участвуя в образовании дополнительных дефектов в двумерном материале за счет распыленных атомов подложки, достигающих интерфейса с ненулевой энергией атомов отдачи подложки и генерации «горячих» электронов в подложке в непосредственной близости от интерфейса<sup>5,6</sup>. Все эти эффекты, как правило, экспериментально изучаются в рамках отдельных значений энергии облучения, конкретных типов подложек и ионов, в то время как исследования в области моделирования фокусируются на энергиях и вероятностях дефектообразования. Сравнение же относительных вкладов указанных механизмов в образование дефектов в графене может позволить не только исключить нежелательные эффекты при облучении данного материала на подложках, но и использовать их для более детального управления процессом с помощью простого выбора сочетания «подложка – тип и энергия ионов».

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) является универсальным и неразрушающим классическим инструментом для однозначной идентификации и получения информации о фоновых свойствах графена. Кроме того, она позволяет определить его дефектность, концентрацию носителей заряда, наличие встроенных механических напряжений. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – другой классический метод получения количественной информации о материалах, позволяющий определять как элементный состав, так и тип химической связи.

---

<sup>3</sup> Swift heavy ions induced irradiation effects in monolayer graphene and highly oriented pyrolytic graphite / J. Zeng [et al.] // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2014. – Vol. 330. – P. 18–23.

<sup>4</sup> The effect of layer number and substrate on the stability of graphene under MeV proton beam irradiation / S. Mathew [et al.] // *Carbon.* – 2011. – Vol. 49. – P. 1720–1726.

<sup>5</sup> Supported Two-Dimensional Materials under Ion Irradiation: The Substrate Governs Defect Production / S. Kretschmer [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – P. 30827–30836.

<sup>6</sup> Krashennnikov, A. V. Role of electronic excitations in ion collisions with carbon nanostructures / A. V. Krashennnikov, Y. Miyamoto, D. Tománek // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 99. – P. 016104.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Связь работы с научными программами (проектами) и темами

Диссертационная работа выполнена на кафедре энергофизики Белорусского государственного университета. Тема диссертационной работы соответствует п. 6. Указа №166 Президента Республики Беларусь от 22.04.2015 г. «О приоритетных направлениях научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016-2020 годы» и п. 6 Постановления №190 Совета Министров Республики Беларусь от 12.04.2015 г. «О приоритетных направлениях научных исследований Республики Беларусь на 2016-2020 годы».

Работа проводилась в рамках следующих программ и отдельных проектов:

1. «Физико-технические принципы формирования графеновых структур методом ХПО для создания на их основе устройств опто- и нанoeлектроники», задание № 3.1.03.3 ГПНИ «Конвергенция», подпрограмма «Современное естествознание и технологии будущего», 2014-2015 гг.;
2. «Электрические, тепловые и оптические свойства композиционных материалов на основе графена и углеродных нанотрубок», задание № 3.3.01.1 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника», 2016-2018 гг.;
3. «Фононный ангармонизм в графене на подложках», грант Министерства образования № 951/07, 2018 г.;
4. «Модификация двумерных наноструктур на подложках при ионном облучении», НИР № 211/07 в рамках сотрудничества с ОИЯИ, 2018 г.;
5. «Дефектообразование в двумерных наноструктурах на подложках при ионном облучении», НИР № 07944 в рамках сотрудничества с ОИЯИ, 2019 г.;
6. «Влияние дефектов на механизмы электронного и фононного транспорта в структурах металл-графен», задание № 3.3.04 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», подпрограмма «Микро- и нанoeлектроника», 2019-2020 гг.

### Цель и задачи исследования

*Целью* работы являлось установление фононных свойств графена на подложках из различных материалов в условиях внешних воздействий (температура, давление воздушной атмосферы, ионное облучение). Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

1. Установление влияния материала подложки на фононный ангармонизм в графене;
2. Установление влияния легирования атмосферными адсорбатами на фононные свойства графена на подложках из различных материалов;

3. Выявление связанных с подложкой механизмов дефектообразования в графене, облученном быстрыми тяжелыми ионами.

*Объектом* исследования являлся графен, синтезированный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на подложках Cu, а также перенесенный на Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и стекло; графен, легированный травлением в атмосфере азотной плазмы; бислоем графена; а также графен, облученный ионами ксенона с энергией 160 МэВ.

*Предметом* исследования являлись процессы ангармонического фонон-фононного рассеяния в графене, адсорбции легирующих адсорбатов на поверхность графена из воздушной среды, механизмы дефектообразования в графене при его ионном облучении на подложках, а также корреляция данных процессов с материалом подложки и исходным легированием материала.

### **Научная новизна**

Научная новизна состоит в:

- установлении влияния материала подложки на фононные свойства графена, которое заключается в отличии ангармонических констант для графена на различных подложках более чем на 2 порядка, что позволяет управлять процессами фонон-фононного рассеяния высоких порядков в данном материале посредством выбора подложки;

- определении влияния подложки и изначального легирования на степень легирования графена атмосферными адсорбатами, что также предоставляет возможность управлять адсорбционными свойствами графена с помощью выбора подложки и легирования данного материала;

- обнаружении снижения неоднородности пространственного распределения носителей заряда в изначально легированном графене за счет атмосферной адсорбции независимо от типа легирующей примеси, тогда как для нелегированного графена, наоборот, наблюдается повышение неоднородности пространственного распределения носителей заряда при легировании атмосферными адсорбатами;

- установлении роли подложки в дефектообразовании в графене и других двумерных материалах при их ионном облучении посредством распыления подложки, достигающих интерфейса графен-подложка атомов отдачи и генерации «горячих» электронов в подложке в непосредственной близости от данного интерфейса.

- модельной оценке относительных вкладов связанных с подложкой механизмов дефектообразования при ионном облучении двумерных материалов, что позволяет получать заданные параметры облученного материала посредством простого выбора сочетания «подложка – тип и энергия ионов».

### Положения, выносимые на защиту

1. Установленное влияние энергии взаимодействия графен-подложка (Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на ангармонизм оптических фононов точек Г и К зоны Бриллюэна в графене, которое проявляется в повышении абсолютных значений ангармонических констант для данных фононов в интервале температур 20 – 294 К при повышении энергии контактного взаимодействия графен-подложка.

2. Совокупность установленных особенностей легирования графена на различных подложках атмосферными адсорбатами, заключающихся в:

- уменьшении концентрации дырок для нелегированного и изначально *p*-типа электропроводности графена при понижении давления воздушной атмосферы;

- увеличении концентрации электронов для графена изначально *n*-типа электропроводности при понижении давления воздушной атмосферы;

- увеличении неоднородности пространственного распределения электронов и дырок в изначально легированном графене независимо от типа электропроводности и снижении – в нелегированном графене при понижении давления воздушной атмосферы.

3. Скорость введения радиационных дефектов при облучении графена ионами Хе энергией 160 МэВ определяется материалом подложки, что обусловлено различием количества генерируемых в подложке «горячих» электронов и достигающих интерфейса графен-подложка атомов отдачи на ион.

### Личный вклад соискателя ученой степени

Автором произведена самостоятельная постановка части задач, а также лично получены представленные в диссертации результаты: произведена обработка и анализ экспериментальных данных спектроскопии КРС образцов графена; полученные зависимости и закономерности проанализированы в рамках теоретических моделей, часть из которых были выведены или адаптированы для применимости к предмету исследования; получены значения ангармонических констант и концентрации носителей заряда в графене; произведено моделирование методом Монте-Карло процессов дефектообразования при облучении двумерных материалов на подложках; сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту.

Решение отдельных задач и обсуждение результатов проводились в сотрудничестве с научным руководителем кандидатом физико-математических наук доцентом М.С. Тивановым (постановка задач, обсуждение результатов), О.В. Королик (измерение спектров КРС, обсуждение результатов), А.В. Мазаником (обсуждение результатов), соавторами Х. Fu, Н.Д. Cho,

T.W. Kang (синтез образцов), И.В. Комиссаровым (синтез образцов), О.О. Капитановой (перенос графена на различные подложки, легирование графена, обсуждение результатов), Э.Ю. Катаевым (получение спектров РФЭС). Другие соавторы выполняли исследования, результаты которых не вошли в данную диссертацию.

### **Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов**

Результаты представленных в работе исследований докладывались на научных семинарах кафедры энергофизики БГУ, а также на следующих конференциях:

- 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology, 6-8 May 2015, Minsk, Belarus.
- 72-я научная конференция студентов и аспирантов БГУ, 11-22 мая 2015 г., Минск, Беларусь.
- XXVI Российская конференция по электронной микроскопии, 2016 г., Зеленоград, Россия.
- XI-th International Conference: Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, 13-16 June 2016, Kazimierz Dolny, Poland.
- VIII Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», 24 – 28 сентября 2018 г. Минск, Беларусь.

По результатам диссертации получен 1 акт о внедрении в учебный процесс БГУ №0304/888 от 11 июля 2018 г.

### **Опубликованность результатов диссертации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 15 научных работах, в том числе 10 статьях в научных изданиях в соответствии с п.18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 5,6 авт. л.), 3 статьях в сборниках материалов научных конференций, 2 тезисах докладов на научных конференциях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части, заключения, библиографического списка, 1 приложения. Полный объем диссертации составляет 135 страниц, включая 44 рисунка на 43 страницах, 10 таблиц на 10 страницах, 1 приложение на 2 страницах. Библиографический список содержит 297 наименований, включая собственные публикации автора.



## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в рамках которого рассмотрены основные физические свойства и методы синтеза графена, подробно проанализированы механизмы КРС в данном материале, а также влияние дефектов, количества слоев и легирования на процессы КРС в графене. Кроме того, рассмотрено влияние энергии взаимодействия графен-подложка на температурную зависимость коэффициента теплового расширения графена, а также вклады 3- и 4-фононных взаимодействий в температурный сдвиг линий КРС графена. На основании выполненного анализа сформулированы цель и основные задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** описаны методы получения и исследования экспериментальных образцов графена, а также особенности моделирования дефектообразования при его ионном облучении. Синтез графена выполнен химическим осаждением из газовой фазы на предварительно отожженной в вакууме медной фольге при температуре 1020 °С с расходом  $\text{CH}_4$  40  $\text{см}^3/\text{мин}$  и расходом  $\text{H}_2$  10  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Графен был перенесен на подложки  $\text{Cu}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием полиметилметакрилата. Легированные образцы получены обработкой в азотной плазме, генерируемой магнетронным разрядом (ParaOne, PS-1200), с потоком  $\text{N}_2$  5  $\text{см}^3/\text{мин}$  в вакуумной камере с базовым давлением менее  $3 \times 10^{-4}$  мбар в течение 30-90 с. Графен, предназначенный для облучения быстрыми тяжелыми ионами, синтезирован при температуре 1050 °С с расходом  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  0,004  $\text{см}^3/\text{мин}$  и расходом  $\text{H}_2$  60  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Синтезированный материал перенесен на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и стекло с помощью химического травления при комнатной температуре без использования полимерного носителя. Графен облучен ионами Хе энергией 160 МэВ с флюенсами  $10^8$ ,  $10^9$  и  $10^{11}$   $\text{см}^{-2}$  на циклотроне IC100 в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований в Дубне.

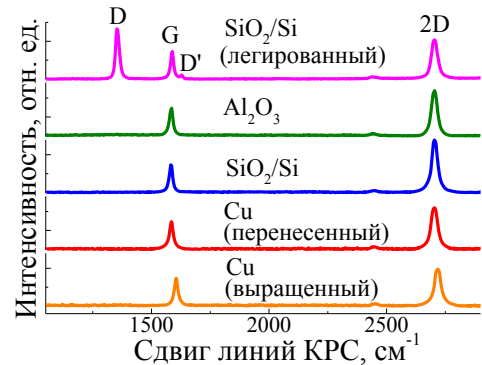
Спектры КРС получены с помощью конфокального КРС-спектрометра Nanofinder HE (LOTIS TII) со спектральным разрешением не хуже 3  $\text{см}^{-1}$ . Для возбуждения излучения использовались твердотельные лазеры с непрерывным излучением длинами волн 473 и 532 нм, мощностью излучения 2,4 мВт, диаметр лазерного пятна в обоих случаях составлял 0,6 мкм. Для графена, облученного быстрыми тяжелыми ионами, использована мощность излучения 800 мкВт. При низкотемпературных измерениях образцы находились в вакуумной (менее  $\sim 5 \times 10^{-5}$  мбар) терморегулируемой ячейке. Диаметр лазерного пятна составлял  $\sim 1,5$  мкм. Измерения проводились в интервале температур 20–294 К с неопределенностью установки температуры  $\pm 0,05$  К. Измерения при переменном давлении проводились в диапазоне  $1 \times 10^3$ – $5 \times 10^{-5}$  мбар с использованием мощности лазерного излучения 2 мВт. Спектры РФЭС получены с исполь-

зованием спектрометра РНІ Quanterа II с монохроматизированным источником рентгеновского излучения Al K $\alpha$  (энергия – 1486,6 эВ).

Моделирование производилось с использованием бинарного метода Монте-Карло, реализованного в среде TRIM-2013 (the Transport of Ions in Matter – транспорт ионов в веществе). Использован режим Monolayer Collision (расчет каждого столкновения без каких-либо приближений) со статистикой в 100 000 налетающих ионов для подложки толщиной не менее 300 Å.

В третьей главе представлены результаты исследования фоновых свойств графена, выращенного и оставленного на первоначальной подложке Cu, а также перенесенного на Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и легированного графена на SiO<sub>2</sub>/Si, методом температурно-зависимой спектроскопии КРС. В спектрах КРС при комнатной температуре, представленных на рисунке 1, наблюдались характерные для графена линии G и 2D, соответствующие фононам в точках Г и К зоны Бриллюэна<sup>7</sup>; линия D для нелегированного графена отсутствовала, что говорит о низкой концентрации дефектов<sup>7</sup>; положения линий G и 2D для выращенного графена на меди были сдвинуты в область больших значений на 20-26 см<sup>-1</sup>, свидетельствуя о наличии встроенных механических напряжений, вызываемых подложкой<sup>8</sup>, возникающих на стадии охлаждения в процессе синтеза, когда медь сжимается под сформировавшимся слоем графена.

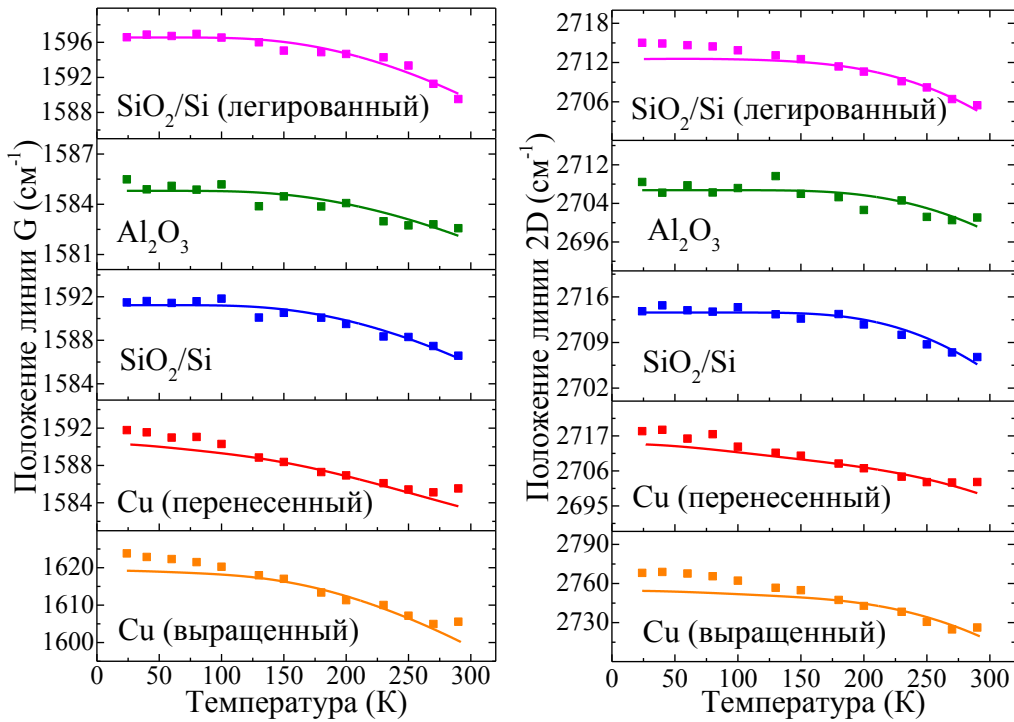
При понижении температуры от 294 до 20 К обнаружены выраженные сдвиги линий КРС G и 2D для графена на различных подложках (рисунок 2): соответственно, от 3 и 7 см<sup>-1</sup> в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 18 и 42 см<sup>-1</sup> в случае Cu (графен до переноса). Полученные сдвиги проанализированы в рамках модели, представленной на рисунке 2 в виде сплошных линий и учитывающей ангармонические фонон-фононные взаимодействия, тепловое расширение кристаллической решетки графена, деформацию графена, вызванную различием коэффициентов теплового расширения графена и подложки, электрон-фононные взаимодействия и легирование атмосферными адсорбатами.



**Рисунок 1. – Характерные спектры КРС экспериментальных образцов с указанием подложки**

<sup>7</sup> Ferrari, A.C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / A.C. Ferrari, D.M. Basko // Nat. Nanotech. – 2013. – Vol. 8. – P. 235–246.

<sup>8</sup> Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation / T.M.G. Mohiuddin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 205433.



**Рисунок 2. – Характерные температурные зависимости положения линий G и 2D для графена на различных подложках и легированного азотом графена**

Ангармонические константы, показывающие вклад 3- и 4-фононных процессов в температурные сдвиги линий G и 2D, были рассчитаны с помощью модели Клеменса<sup>9</sup>:

$$\Delta\omega_{ph-ph}^{G,2D} = A_{3-ph}^{G,2D} \left[ 1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0^{G,2D}}{2kT}\right) - 1} \right] + B_{4-ph}^{G,2D} \left[ 1 + \frac{3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0^{G,2D}}{3kT}\right) - 1} + \frac{3}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_0^{G,2D}}{3kT}\right) - 1\right)^2} \right], \quad (1)$$

где  $\Delta\omega_{ph-ph}^{G,2D}$  – температурный сдвиг линий КРС, коэффициенты  $A_{3-ph}^{G,2D}$  и  $B_{4-ph}^{G,2D}$  являются константами, представляющими вклад 3-фононных и 4-фононных процессов в сдвиг частоты, соответственно;  $\omega_0^{G,2D}$  – положение линии КРС при температуре, близкой к абсолютному нулю.

Полученные значения ангармонических констант представлены в таблице 1. Значения данных параметров для случаев различных подложек отличались более чем на 2 порядка; отличия были объяснены влиянием энергии взаимодействия графен-подложка на рассеяние внеплоскостных и внутриплоскостных фононов на интерфейсе графен-подложка<sup>10</sup>, обмен фононами и электронами че-

<sup>9</sup> Anharmonic phonon effects in Raman spectra of unsupported vertical graphene sheets / J. Lin [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – P. 125430.

<sup>10</sup> Qiu, B. Reduction of spectral phonon relaxation times from suspended to supported graphene / B. Qiu, X. Ruan // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 100. – P. 193101.

рез данный интерфейс<sup>11, 12</sup> и электростатическое легирование подложкой, влияющее на положения равновесия и амплитуды смещения колеблющихся атомов<sup>13</sup>. Расхождение модели с экспериментом для графена на меди и легированного графена, заметное на рисунке 2, объяснено в рамках экранирования электрон-фононного взаимодействия в графене металлической подложкой либо легирующей примесью. Произведенный анализ был качественно подтвержден температурными зависимостями ширины линий КРС для экспериментального графена, которые также определялись материалом подложки, снова демонстрируя наибольшее влияние меди и наименьшее – для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1. – Рассчитанные для экспериментального графена значения ангармонических констант

Подложка	$A_{3-ph}^G, \text{см}^{-1}$	$B_{4-ph}^G, \text{см}^{-1}$	$A_{3-ph}^{2D}, \text{см}^{-1}$	$B_{4-ph}^{2D}, \text{см}^{-1}$
Cu (выращенный)	39	-84	736	-849
Cu (перенесенный)	26	-35	209	-260
$\text{SiO}_2/\text{Si}$	10	-21	191	-231
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8	-12	162	-214
$\text{SiO}_2/\text{Si}$ (легированный)	10	-27	108	-150

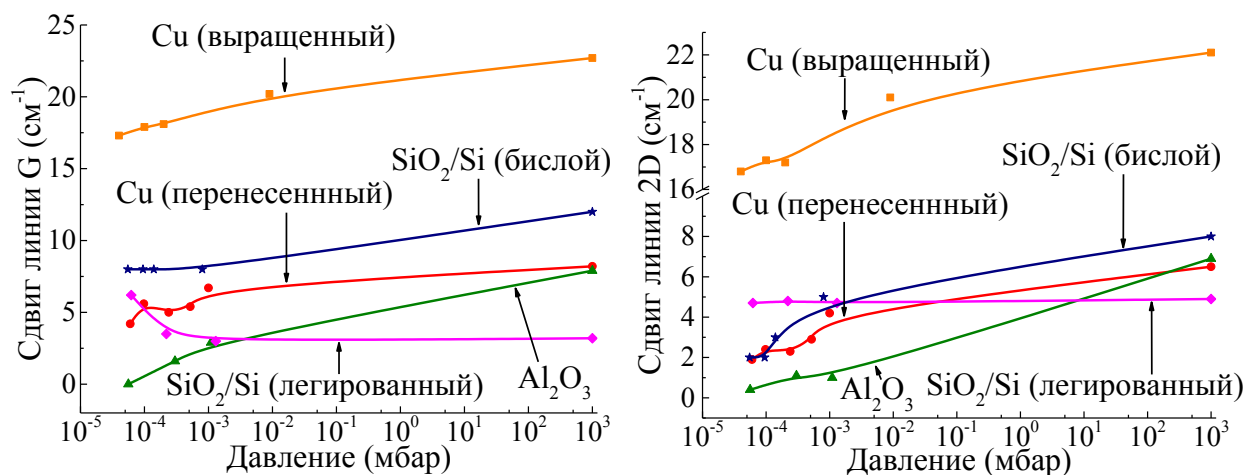
В ходе аналогичного эксперимента при нагреве образца от 20 до 294 К получены значения ангармонических констант, которые мало отличались от представленных в таблице 1, что свидетельствовало о стабильности проявления проанализированных фононных свойств графена в целом независимо от направления эксперимента по температурной оси.

В **четвертой главе** представлены результаты исследований влияния легирования атмосферными адсорбатами на фононные свойства графена, выращенного и оставленного на первоначальной подложке Cu, а также перенесенного на Cu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированного графена и бислойа на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , с помощью спектроскопии КРС при переменном давлении и РФЭС. При понижении давления от  $1 \times 10^3$  до  $\sim 5 \times 10^{-5}$  мбар наблюдалось изменение энергии оптических фононов, выраженное в сдвигах линий КРС G и 2D, представленных на рисунке 3. После того, как воздушная атмосфера была возвращена в вакуумируемую ячейку, параметры линий постепенно возвращались к своим изначальным значениям при контакте с воздухом в течение промежутка времени до четырех дней.

<sup>11</sup> Two-dimensional phonon transport in supported graphene / J. H. Seol [et al.] // Science. – 2010. – Vol. 328. – P. 213–216.

<sup>12</sup> Taleb, A. A. Phonon dynamics of graphene on metals / A. A. Taleb, D. Farias // J. Phys. Condens. Matter. – 2016. – Vol. 28. – P. 103005.

<sup>13</sup> First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals / P. A. Khomyakov [et al.] // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 79. – P. 195425.



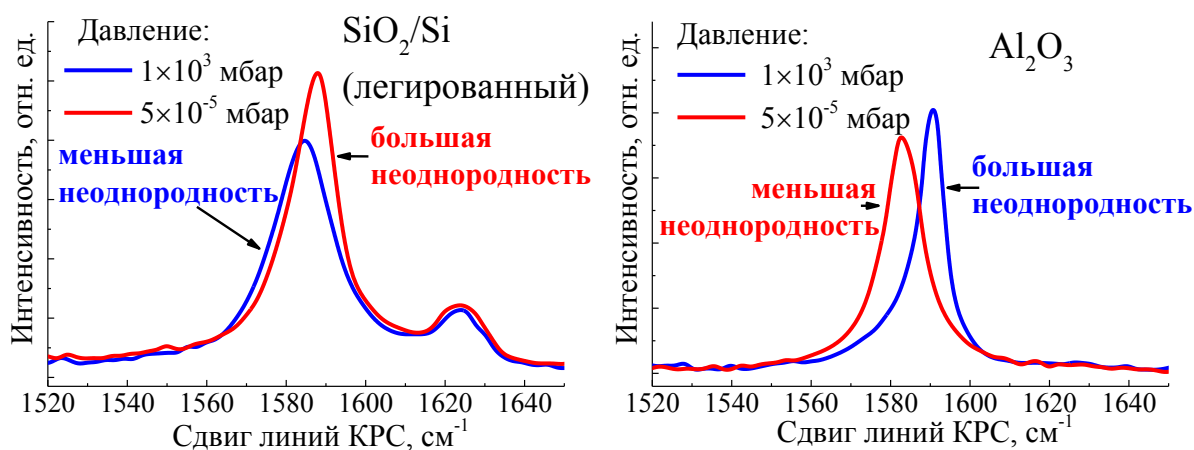
**Рисунок 3. – Характерные зависимости положений линий G и 2D от давления для графена на различных подложках, а также бислоя и графена, легированного азотом**

Произведенные расчеты показали, что вклады сжимаемости кристаллической решетки графена и механических напряжений, связанных с различием сжимаемости для графена и подложки, пренебрежимо малы в данном диапазоне давлений, и, таким образом, полученный сдвиг линий КРС был связан с десорбцией легирующих адсорбатов с поверхности графена при удалении воздуха из измерительной ячейки.

На основании полученных сдвигов рассчитано изменение концентрации носителей заряда<sup>14</sup> в графене при удалении атмосферной среды, которое составило от  $0,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в случае перенесенного на Cu материала до  $1,0 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в случае легированного графена на SiO<sub>2</sub>/Si, что было объяснено в рамках эффектов электростатического легирования и экранирования электрон-электронного взаимодействия в графене подложкой. В то время как при десорбции легирующих адсорбатов для нелегированных образцов происходило снижение концентрации дырок, в случае изначально легированного в *n*-тип проводимости графена наблюдалось повышение концентрации электронов, что говорит о компенсации избыточных электронов в графене посредством адсорбционного дырочного легирования.

Кроме того, с помощью анализа профилей линии G (рисунок 4) показано, что для нелегированного графена при адсорбции наблюдается повышение неоднородности пространственного распределения носителей заряда, тогда как для легированного материала неоднородность снижается, свидетельствуя о пространственно-селективной природе легирования графена атмосферными адсорбатами.

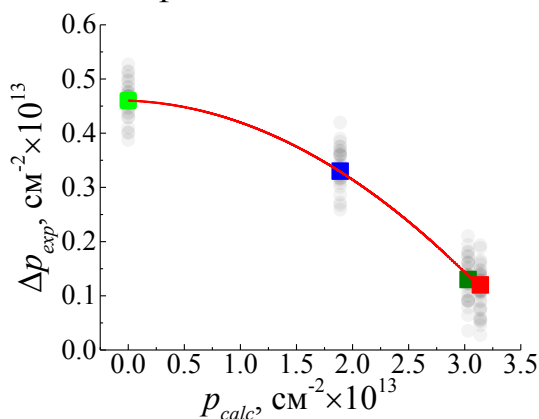
<sup>14</sup> Beams, R. Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L. G. Cancado, L. Novotny // J. Phys. Cond. Matt. – 2015. – Vol. 27. – P. 083002.



**Рисунок 4.** – Профили линии G для легированного азотом графена на SiO<sub>2</sub>/Si и графена на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нормальном и пониженном давлении

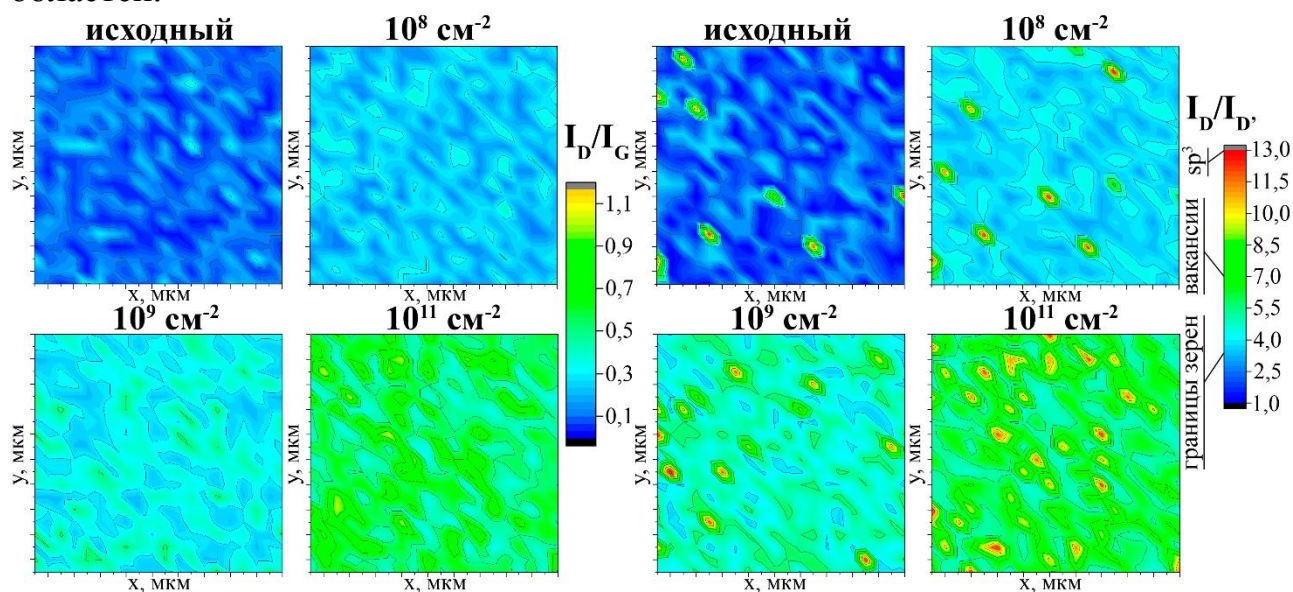
При анализе зависимости энергии оптических фононов от давления для графена с различной степенью изначального легирования *p*-типа (рассчитанная из спектров РФЭС ожидаемая концентрация дырок  $1,89 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $3,03 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  и  $3,14 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) обнаружено, что легирование атмосферными адсорбатами зависит от изначального легирования в графене. Рисунок 5 представляет зависимость полученного из спектров КРС понижения концентрации дырок при десорбции легирующих адсорбатов  $\Delta p_{\text{exp}}$  от расчетной  $p_{\text{calc}}$ . Пересечение зависимости с горизонтальной осью позволило определить концентрацию дырок, необходимую для того, чтобы полностью воспрепятствовать легированию атмосферными адсорбатами за счет введения носителей заряда того же знака  $p_{\text{noad}} = (3,9 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что соответствовало  $\sim 2,3 \%$  пиридинового азота. Пересечение зависимости с вертикальной осью показало концентрацию электронов, которая в условиях воздушной среды приведет к полной компенсации легирования графена атмосферными адсорбатами. Она была оценена как  $n_{\text{equil}} = (0,46 \pm 0,12) \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что соответствовало  $\sim 0,2 \%$  графитового азота.

Анализ профилей линии G для графена с различной степенью изначального легирования *p*-типа показал, что процесс адсорбции в данном случае также оказывается пространственно-селективным, снижая неоднородность пространственного распределения и одновременно увеличивая среднюю концентрацию носителей заряда, вводя дополнительные дырки.



**Рисунок 5.** – Зависимость среднего понижения концентрации дырок при десорбции легирующих адсорбатов от расчетной концентрации дырок в изначальном легированном графене

В пятой главе представлены результаты исследований дефектообразования в графене на подложках Cu (графен до переноса), SiO<sub>2</sub>/Si и стекла с помощью спектроскопии КРС и моделирования Монте-Карло в среде TRIM при облучении графена быстрыми тяжелыми ионами Хе (энергия 160 МэВ). Для облученного с флюенсами 10<sup>8</sup>, 10<sup>9</sup>, 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup> на SiO<sub>2</sub>/Si графена КРС-картирование (рисунок 6) показало равномерное увеличение соотношения интенсивностей I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, соответствующее возрастанию концентрации дефектов<sup>7</sup>, с повышением флюенса; карта I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> для графена, облученного с флюенсом 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>, также демонстрирует наличие областей с высокой концентрацией дефектов, которые можно связать с частичным разрушением кристаллической решетки графена. Карты соотношения I<sub>D</sub>/I<sub>D'</sub>, отражающие распределение типов дефектов по поверхности образца для графена до и после облучения<sup>15</sup>, показали, что для необлученного графена в основном характерны границы зерен; при этом в нескольких регионах значения I<sub>D</sub>/I<sub>D'</sub> соответствуют областям с доминирующей sp<sup>3</sup>-связью. Карта для графена, облученного с флюенсом 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>, показывает равномерное повышение соотношения I<sub>D</sub>/I<sub>D'</sub>, указывающее на образование вакансий, вызванных облучением. При дальнейшем повышении флюенса наблюдается возрастание роли вакансий, а также образование большего количества sp<sup>3</sup>-областей.



**Рисунок 6. – Карты КРС (20×20 мкм) соотношения I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, представляющие пространственное распределение концентрации дефектов, а также соотношения I<sub>D</sub>/I<sub>D'</sub>, показывающие пространственное распределение типов дефектов, для исходного и облученного быстрыми ионами Хе графена на SiO<sub>2</sub>/Si**

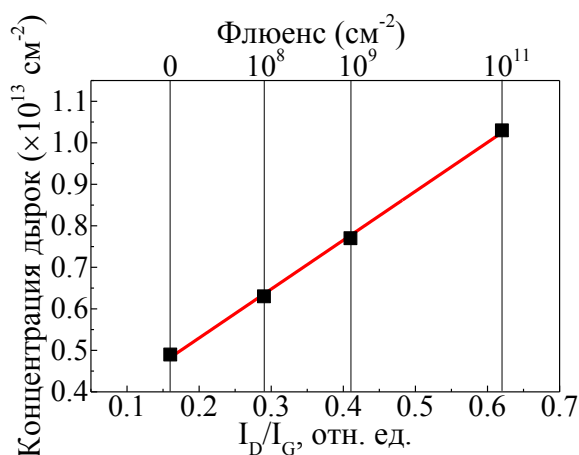
Для выявления связанных с подложкой механизмов дефектообразования в графене производилось сравнительное исследование облученного на Cu,

<sup>15</sup> Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy / A. Eckmann [et al.] // Nano Lett. – 2012. – Vol. 12. – P. 3925–3930.

SiO<sub>2</sub>/Si и стекле графена с фиксированным флюенсом 10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. КРС-картирование показало возрастание  $\langle I_D/I_G \rangle$  на 0,19, 0,13 и 0,10 и  $\langle I_D/I_D' \rangle$  на 2,3, 2,6 и 1,6 для случаев данных трех подложек, соответственно, свидетельствуя о наиболее значительном возрастании концентрации дефектов для Si, а также о переходе от доминирования границ зерен к возрастающей роли вакансий для всех трех подложек. Результаты моделирования TRIM<sup>16</sup> показали незначительный вклад распыления подложек в дефектообразование в графене при данной обработке, в то время как вклады достигающих интерфейса графен-подложка атомов отдачи и генерации «горячих» электронов в подложках не были пренебрежимо малыми, что позволило объяснить различие результатов для различных подложек в рамках данных двух механизмов.

С учетом возможности легирования графена на открытом воздухе атмосферными адсорбатами, из спектров КРС исходного и облученного материала на SiO<sub>2</sub>/Si были определены значения концентрации дырок, для которых обнаружена линейная зависимость от отношения  $\langle I_D/I_G \rangle$ , представленная на рисунке 7; при этом значение  $\langle I_D/I_G \rangle$ , соответствующее концентрации дефектов в исходном графене, хорошо укладывалось на полученную прямую, откуда следует, что собственные дефекты графена, представленные границами зерен и вакансиями, не оказывают влияния на возможность управления легированием графена атмосферными адсорбатами посредством внедрения дефектов облучением быстрыми тяжелыми ионами.

С помощью моделирования методом Монте-Карло проведена оценка роли подложек Cu, SiO<sub>2</sub>, SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в дефектообразовании в двумерных материалах при их облучении ионами He, Ar, Xe, C, N и Si в диапазоне энергий налетающих ионов от 100 эВ до 250 МэВ. Для каждого сочетания ион-подложка показаны зависимости энергии, переданной на распыление подложки, генерацию «горячих» электронов в ней и генерацию достигающих интерфейса с ненулевой энергией атомов отдачи подложки, от энергии налетающего иона. Кроме того, представлены значения энергии налетающих ионов, при которых наиболее эффективно происходит имплантация распыленных атомов подложки в кристал-



**Рисунок 7. – Зависимость концентрации дырок от отношения  $\langle I_D/I_G \rangle$  для графена на SiO<sub>2</sub>/Si, облученного ионами Xe с энергией 160 МэВ**

<sup>16</sup> Ziegler, J. F. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2010. – Vol. 268. – P. 1818–1823.



лическую решетку двумерного материала, составившие от 1 до 347 кэВ в зависимости от типа и энергии иона и материала подложки. Полученные зависимости могут быть использованы при выборе условий облучения двумерных материалов на подложках для управления дефектообразованием в них.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Методом температурно-зависимой спектроскопии КРС в интервале от 20 К до 294 К для графена, выращенного на меди, а также перенесенного на SiO<sub>2</sub>/Si, медь, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и легированного азотом графена на SiO<sub>2</sub>/Si обнаружены сдвиги линии G от 3 см<sup>-1</sup> до 18 см<sup>-1</sup> и линии 2D от 7 см<sup>-1</sup> до 42 см<sup>-1</sup> в зависимости от материала подложки и наличия легирования. Кроме того, обнаружено увеличение ширины линии G от < 3 см<sup>-1</sup> до 9 см<sup>-1</sup> и линии 2D от < 1 см<sup>-1</sup> до 8 см<sup>-1</sup> в данном температурном диапазоне в зависимости от материала подложки и наличия легирования, что обусловлено влиянием подложки и легирования на вклады ангармонического фонон-фононного рассеяния, теплового расширения графена, вызванных подложкой механических напряжений и электрон-фононного взаимодействия в энергию оптических фононов точек Г и К зоны Бриллюэна в графене [1, 2, 4, 7].

2. На основании аппроксимации полученных сдвигов линий КРС с помощью усовершенствованной модели Клеменса с учетом температурной зависимости коэффициента теплового расширения графена, различия коэффициентов теплового расширения для графена и подложки и электрон-фононного взаимодействия определены значения ангармонических констант для оптических фононов точек Г и К зоны Бриллюэна в графене. Значения констант для 3-фононного рассеяния составили от 8 см<sup>-1</sup> в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 736 см<sup>-1</sup> в случае Cu (графен до переноса), а для 4-фононного рассеяния – от -12 см<sup>-1</sup> в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до -849 см<sup>-1</sup> в случае Cu (графен до переноса). Данные различия обусловлены влиянием материала подложки на рассеяние фононов на интерфейсе графен-подложка, обмен фононами и перенос заряда на данном интерфейсе, а также экранированием электрон-фононного взаимодействия в графене металлической подложкой и легирующей примесью [2, 7, 9, 13, 14].

3. С помощью спектроскопии КРС обнаружено, что при понижении давления воздушной атмосферы от 1×10<sup>3</sup> до 5×10<sup>-5</sup> мбар значения положения линий G и 2D для нелегированного графена уменьшаются на величины от 4 см<sup>-1</sup> до 8 см<sup>-1</sup>, а соотношение интенсивностей данных линий повышается в 1,2 – 1,6 раз в зависимости от материала подложки, в то время как для легированного графена с *n*-типом проводимости положение линии G повышается на 3 см<sup>-1</sup>, поло-

жение линии 2D не изменяется, а соотношение их интенсивностей снижается в 1,3 раза. Выполненное моделирование показало незначительные вклады в наблюдаемый эффект сжимаемости кристаллической решетки графена и связанных с подложкой механических напряжений. Таким образом, наблюдаемые изменения обусловлены десорбцией легирующих адсорбатов с поверхности графена, которая приводит к понижению концентрации дырок на величины от  $0,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  до  $0,9 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в нелегированном графене в зависимости от материала подложки и к повышению концентрации электронов на величины от  $0,7 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  до  $1,0 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в легированном графене с *n*-типом проводимости [6, 10].

4. На основе данных КРС и РФЭС для графена на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  рассчитана концентрация дырок, необходимая для того, чтобы воспрепятствовать легированию атмосферными адсорбатами за счет введения носителей заряда того же знака, которая составила  $p_{\text{noad}} = (3,9 \pm 0,3) \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует  $\sim 2,3$  ат. % пиридинового азота. Кроме того, концентрация электронов, необходимая для полной компенсации адсорбционного легирования графена в условиях воздушной среды, была оценена как  $n_{\text{equil}} = (0,46 \pm 0,12) \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует  $\sim 0,2$  ат. % графитового азота [10].

5. В спектрах КРС графена на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , облученного ионами Хе энергией 160 МэВ с флюенсами от  $10^8 \text{ см}^{-2}$  до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ , обнаружено увеличение соотношения интенсивностей линий D и G от 0,16 до 0,62 и линий D и D' от 1,5 до 7,5, что соответствует повышению концентрации дефектов и переходу от доминирования границ зерен к доминированию вакансий и  $sp^3$ -областей. С помощью спектроскопии КРС и моделирования методом Монте-Карло в среде TRIM для графена, облученного с фиксированным флюенсом  $10^8 \text{ см}^{-2}$  на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , Cu и стекла, установлено, что основными определяющими механизмами дефектообразования являются достигающие графена атомы отдачи подложки и «горячие» электроны, сгенерированные в подложке в непосредственной близости от интерфейса графен-подложка [3, 5, 11, 12, 15].

6. С помощью моделирования методом Монте-Карло в среде TRIM определены энергии, переданные на дефектообразование в двумерных материалах посредством распыления подложки, достигающих интерфейса с ненулевой энергией атомов отдачи подложки, и сгенерированных в подложке в непосредственной близости от интерфейса «горячих» электронов при облучении ионами He, Ar, Xe, C, N и Si с энергиями от 100 эВ до 250 МэВ на подложках Cu,  $\text{SiO}_2$ , SiC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Кроме того, для указанных типов налетающих ионов определены диапазоны энергии, соответствующие эффективной имплантации распыленных атомов подложки в кристаллическую решетку двумерного материала, которые составили от 1 до 347 кэВ/ион. Полученные зависимости могут быть использо-

ваны для управления дефектообразованием при ионном облучении двумерных материалов на подложках посредством выбора сочетания ион-подложка [8].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Результаты исследований могут быть использованы при проектировании и разработке устройств нано- и оптоэлектроники, а также молекулярных сенсоров на основе графена, для управления выходом дефектов при ионном облучении графена и других двумерных материалов на подложках, для развития методов функционализации графена. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе физических факультетов классических университетов, что подтверждается актом о внедрении №0304/888 от 11 июля 2018 г.

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

**Статьи в научных изданиях в соответствии с п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь**

1. Significant G peak temperature shift in Raman spectra of graphene on copper / M.S. Tivanov, E.A. Kolesov, A.G. Praneuski, O.V. Korolik, A.M. Saad, I.V. Komissarov, N.G. Kovalchuk // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – P. 8879–8893.

2. Low-temperature anharmonic phonon properties of supported graphene / E.A. Kolesov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, A.M. Saad, I.V. Komissarov // *Carbon*. – 2017. – Vol. 111. – P. 587–591.

3. Raman Study of CVD Graphene Irradiated by Swift Heavy Ions / E.A. Kolesov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, P. Yu. Apel, V.A. Skuratov, A.M. Saad, I.V. Komissarov, A. Swic, P.V. Żukowski, T.N. Koltunowicz // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2017. – Vol. 9. – P. 03020-1–03020-4.

4. Effect of the Substrate on Phonon Properties of Graphene Estimated by Raman Spectroscopy / M. S. Tivanov, E. A. Kolesov, O. V. Korolik, A. M. Saad, I. V. Komissarov // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2018. – Vol. 190. – P. 20–25.

5. Defect Formation in Supported Graphene Irradiated by Accelerated Xenon Ions / E. A. Kolesov, M. S. Tivanov, O. V. Korolik, P. Yu. Apel, V. A. Skuratov, A. Saad, I. V. Komissarov // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – P. 3296–3303.

6. The effect of atmospheric doping on pressure-dependent Raman scattering in supported graphene / E.A. Kolesov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, O.O. Kapitanova,

Xiao Fu, Hak Dong Cho, Tae Won Kang, G.N. Panin // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 9. – P. 704–710.

7. Phonon anharmonicities in supported graphene / E.A. Kolesov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, O.O. Kapitanova, Hak Dong Cho, Tae Won Kang, G.N. Panin // *Carbon*. – 2019. – Vol. 141. – P. 190–197.

8. Kolesov, E. A. Choosing the Substrate for Ion Irradiation of Two-Dimensional Materials / E. A. Kolesov // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 10. – P. 531–539.

9. Структурные свойства графена на медных подложках / Е.А. Колесов, А.Д. Пашинский, М.С. Тиванов, О.В. Королик, О.О. Капитанова, Г.Н. Панин // *Журнал БГУ. Физика*. – 2019. – № 2. – С. 58–65.

10. Atmospheric adsorption on pristine and nitrogen-doped graphene: doping-dependent, spatially selective / E.A. Kolesov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, E.Yu. Kataev, Xiao Fu, O.O. Kapitanova, Hak Dong Cho, Tae Won Kang, G.N. Panin // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 53. – P. 045302-1–045302-8.

### **Статьи в сборниках материалов научных конференций**

11. Raman spectra of graphene films synthesized by chemical vapor deposition / M.S.Tivanov, E.A.Kolesov, O.V.Korolik, N.G.Kovalchuk, I.V.Komissarov, V.A.Labunov // *Proceedings of the 2nd International Conference on Modern Applications of Nanotechnology, Minsk, Belarus, 6-8 May 2015*. – Minsk, Belarus, 2015. – P. 060.

12. Колесов, Е.А. Характеризация графена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Е.А. Колесов, М.С. Тиванов // *Сборник работ 72-й научной конференции студентов и аспирантов БГУ, Минск, 11-22 мая 2015 г.: в 3 ч. / Бел. гос. ун-т. – Минск, 2015. – Ч. 1. – С. 195–200.*

13. Температурный сдвиг линий КРС для графена с берналовской и поворотной укладкой / О.В. Королик, Е.А. Колесов, М.С. Тиванов, В.И. Шевцова, В.Ф. Гременок // *Сборник докладов VIII Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела», Минск, 24 – 28 сентября 2018 г.: в 3 т. – Минск, 2018. – Т. 3. – С. 52–54.*

### **Тезисы докладов на конференциях**

14. Спектры КРС графена на медных и стеклянных подложках / Е.А. Колесов, М.С. Тиванов, О.В. Королик, И.В. Комиссаров, Н.Г. Ковальчук, В.Ф. Гременок // *Сборник работ XXVI Российской конференции по электронной микроскопии, Зеленоград, 2016 г. / ИПТМ РАН. – Зеленоград, 2016. – С. 476–477.*

15. Raman study of CVD graphene irradiated by swift heavy ions / E.A. Kolesov, M.S. Tivanov, O.V. Korolik, P.Yu. Apel, V.A. Skuratov, A.M. Saad, I.V. Komissarov, P.V. Żukowski // Proceedings of the XI-th International Conference: Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, Kazimierz Dolny, Poland, 13-16 June 2016. – Kazimierz Dolny, Poland, 2016. – P. 89.

**РЕЗЮМЕ**

Колесов Егор Александрович

**ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКАХ  
Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*Ключевые слова:* графен, подложка, легирование, фононный ангармонизм, адсорбция, ионное облучение, дефектообразование.

*Цель работы:* установление фононных свойств графена на подложках из различных материалов в условиях внешних воздействий (температура, давление воздушной атмосферы, ионное облучение).

*Методы исследования:* спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, моделирование TRIM.

*Полученные результаты и их новизна:*

1) Установлено влияние энергии взаимодействия графен-подложка (Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на ангармонизм оптических фононов точек Г и К зоны Бриллюэна в графене, которое проявляется в повышении абсолютных значений ангармонических констант для данных фононов в интервале температур 20 – 294 К при повышении энергии контактного взаимодействия графен-подложка.

2) Установлены особенности легирования графена на различных подложках атмосферными адсорбатами, заключающиеся в уменьшении концентрации дырок для нелегированного и изначально *p*-типа электропроводности графена при понижении давления воздушной атмосферы, увеличении концентрации электронов для графена изначально *n*-типа электропроводности при понижении давления воздушной атмосферы, а также увеличении неоднородности пространственного распределения электронов и дырок в изначально легированном графене независимо от типа электропроводности и снижении – в нелегированном графене при понижении давления воздушной атмосферы.

3) Установлено, что скорость введения радиационных дефектов при облучении графена ионами Хе энергией 160 МэВ определяется материалом подложки, что обусловлено различием количества генерируемых в подложке «горячих» электронов и достигающих интерфейса графен-подложка атомов отдачи на ион.

*Рекомендации по использованию:* при проектировании и разработке устройств нано- и оптоэлектроники, молекулярных сенсоров на основе графена, управления выходом дефектов при ионном облучении графена и других двумерных материалов на подложках, развития методов функционализации графена, в учебном процессе физических факультетов классических университетов.

*Область применения:* материаловедение, нанoeлектроника, сенсорика.

**РЭЗІЮМЭ**

Колесаў Ягор Аляксандравіч

**ФАНОННЫЯ ЎЛАСЦІВАСЦІ ГРАФЕНА НА ПАДКЛАДКАХ  
Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*Ключавыя словы:* графен, падкладка, легіраванне, фанонны ангарманізм, адсорбцыя, іённае апраменьванне, дэфектаўтварэнне.

*Мэта работы:* устанаўленне фанонных уласцівасцяў графена на падкладках з розных матэрыялаў ва ўмовах знешніх уздзеянняў (тэмпература, паветранае асяроддзе, укараненне дэфектаў іённым апраменьваннем).

*Метады даследвання і апаратура:* спектраскапія камбінацыйнага рассеявання святла, рэнтгенаўская фотаэлектронная спектраскапія, мадэляванне TRIM.

*Атрыманыя вынікі і іх навізна:*

1) Устаноўлены ўплыў энергіі ўзаемадзеяння графен-падкладка (Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на ангарманізм аптычных фанонаў кропак Г і К зоны Брылюэна ў графене, якое выяўляецца ў павышэнні абсалютных значэнняў ангарманічных канстант для дадзеных фанонаў у тэмпературным дыяпазоне 20 – 294 К пры павышэнні энергіі кантактнага ўзаемадзеяння графен-падкладка.

2) Устаноўлены асаблівасці легіравання графена на розных падкладках атмасфернымі адсарбатамі, якія складаюцца ў змяншэнні канцэнтрацыі дзірак для нелегіраванага і першапачаткова *p*-тыпа электраправоднасці графена пры паніжэнні ціску паветранага асяроддзя, павелічэнні канцэнтрацыі электронаў для першапачаткова *n*-тыпа электраправоднасці графена пры паніжэнні ціску паветранага асяроддзя, а таксама ў павелічэнні неаднароднасці прасторавага размеркавання электронаў і дзірак у першапачаткова легіраваным графене незалежна ад тыпу праводнасці і зніжэнні – у нелегіраваным графене пры паніжэнні ціску паветранага асяроддзя.

3) Устаноўлена, што хуткасць увядзення радыяцыйных дэфектаў пры апраменьванні графена іёнамі Хе энергіяй 160 МэВ вызначаецца матэрыялам падкладкі, што абумоўлена адрозненнем колькасці генераваных ў падкладцы «гарачых» электронаў, і атамаў аддачы на іён, якія дасягаюць інтэрфейсу графен-падкладка.

*Рэкамендацыі па выкарыстанні:* пры праектаванні і распрацоўцы прылад нана- і оптаэлектронікі, малекулярных сэнсараў на аснове графена, кіравання выхадам дэфектаў пры іённым апраменьванні графена і іншых двухмерных матэрыялаў на падкладках, развіцця метадаў функцыяналізацыі графена, у навучальным працэсе фізічных факультэтаў класічных універсітэтаў.

*Галіна прымянення:* матэрыялазнаўства, нанаэлектроніка, сэнсорыка.

## SUMMARY

Kolesov Egor Alexandrovich

### PHONON PROPERTIES OF GRAPHENE ON Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Key words:* graphene, substrate, doping, phonon anharmonicity, adsorption, ion irradiation, defect formation.

The work is *aimed* at determination of the phonon properties of graphene on various substrates under external influence conditions (temperature, air environment, defect introduction by ion irradiation).

*Methods of investigation:* Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, TRIM computation.

*The obtained results and their novelty:*

1) The revealed influence of graphene-substrate (Cu, SiO<sub>2</sub>/Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) interaction energy on the anharmonicity of the optical phonons at  $\Gamma$  and K Brillouin zone points in graphene, which manifests itself in an increase of the absolute values of anharmonic constants for these phonons in the 20 – 294 K temperature range, as the graphene-substrate interaction energy increases.

2) The established peculiarities of air-induced adsorption doping of graphene on various substrates, which consist in hole density decrease for undoped and initially *p*-doped graphene with decreasing air pressure, electron density increase for initially *n*-doped graphene with decreasing air pressure, as well as the charge carrier spatial distribution inhomogeneity increase for initially doped graphene, regardless of the doping type, and a decrease for undoped graphene with the air pressure decreasing.

3) The rate of radiation defect introduction upon graphene irradiation with 160 MeV Xe ions is determined by the substrate material, which is due to the difference in the numbers of hot electrons generated in the substrate and the substrate recoil atoms reaching the graphene-substrate interface per ion.

*Recommendations for use:* design and development of nanoelectronic devices, graphene-based molecular sensors, defect yield control during the ion irradiation of supported graphene and other two-dimensional materials, development of methods for functionalizing graphene, in the educational process of physics faculties of classical universities.

*Application field:* materials science, nanoelectronics, sensors.