

06

Высокочастотное магнетронное осаждение и морфологические свойства углеродных наностенок

© А.Я. Виноградов,¹ С.А. Грудинкин,¹ М.А. Баранов,² В.С. Левицкий³

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

²Международный научно-образовательный центр физики наноструктур,
Университет ИТМО,
199034 Санкт-Петербург, Россия

³Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике,
194064 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: grudink.gvg@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2024 г.

В окончательной редакции 3 октября 2024 г.

Принято к публикации 3 октября 2024 г.

Углеродные наностенки, представляющие собой трехмерную структуру в виде слоев графена, расположенных перпендикулярно поверхности подложки, получены на подложках из кристаллического кремния методом высокочастотного магнетронного распыления графитовой мишени без добавления в рабочую смесь реактивных газов. Методом электронной микроскопии исследовано влияние технологии процесса осаждения на особенности морфологии углеродных наностенок и их эволюцию со временем роста. Изучение структурных свойств и дефектов углеродных наностенок проводилось методом комбинационного рассеяния света. Показано влияние высокочастотной мощности и давления аргона в реакторе на содержание точечных и линейных структурных дефектов в углеродных наностенках.

Ключевые слова: ионно-плазменное осаждение, углеродные наноструктуры, сканирующая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59720.305-24

Введение

Углеродные наностенки (УНС) представляют собой изогнутые многослойные пластины графена, расположенные преимущественно перпендикулярно поверхности подложки. УНС образуют на подложке трехмерную структуру с высокой удельной поверхностью до 1000–2000 м²/г [1] и обладают высокой электропроводностью [2], что открывает перспективы их использования в качестве компонентов для различных электронных приборов. УНС характеризуются биосовместимостью [3] и, следовательно, могут использоваться в имплантируемых в организм устройствах, не вызывая побочных явлений.

Тенденция к миниатюризации современных электронных устройств ставит актуальную задачу увеличения эффективности процессов теплоотвода, так как увеличение плотности тепловой мощности при недостаточном теплоотводе может привести к ухудшению характеристик приборов, снижению их работоспособности. Слои графена обладают высокими значениями теплопроводности [4,5] и перспективны для применения в системах теплоотвода. УНС, обладающие низким коэффициентом отражения 0.13% [6], могут быть использованы в качестве „черного тела“.

УНС также могут найти применение в суперконденсаторах, устройствах преобразования солнечной энергии,

автоэмиссионных катодах, газовых сенсорах и биосенсорах, в качестве носителей катализатора, эффективных поглотителей излучения [7], и шаблонов для создания наноструктур [8,9]. Перспективным направлением является разработка фотодетекторов на основе гетероструктур УНС/полупроводник [10].

В настоящее время для получения УНС используется несколько методов: различные модификации плазмохимического осаждения [11–14] чаще других применяемые при получении УНС; дуговой разряд [15]; осаждение из газовой фазы с горячей нитью [16]. Различные подложки, в том числе гибкие металлические, используются для выращивания УНС. Исследование различных технологических параметров способствовало пониманию основных особенностей формирования УНС.

В большинстве работ для получения УНС в качестве рабочего газа используются газообразные углеводороды и водород, роль которого заключается в травлении аморфной фазы и предотвращении вторичного зародышеобразования УНС. В этих работах отмечается, что температура подложки (450°С и выше), концентрация газообразного углеводорода и водорода, а иногда дополнительного слоя катализатора на подложке являются ключевыми факторами формирования УНС.

Отличие нашего подхода заключается в осаждении УНС методом высокочастотного (13.56 МГц) магне-

Таблица 1. Технологические условия получения образцов УНС

Номер образца	ВЧ мощность, W	Давление аргона, Pa	Время напыления, min	Высота УНС, nm
1	30	7	50	440
2	30	3	60	520
3	30	3	120	850
4	65	3	35	540
5	100	3	5	–
6	100	3	20	490
7	160	3	10	470

тронного распыления графитовой мишени в плазме тлеющего разряда в аргоне без использования катализаторов и без добавления водорода и иных реактивных газов в рабочую смесь. В настоящей работе методами сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследовано влияние технологии и параметров процесса осаждения УНС методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления графитовой мишени без использования катализаторов и реактивных газов на параметры морфологии и структуру УНС, ее эволюцию со временем роста и особенности ориентации УНС на структурированных подложках.

1. Эксперимент

Образцы УНС осаждались методом магнетронного распыления графитовой мишени в режиме высокочастотного (13.56 MHz) тока разряда в аргоне без добавления реактивных газов. В качестве мишени использовался графит 6516pT (Mersen, Франция) диаметром 60 mm, расстояние между мишенью и подложкой составляло 70 mm. В процессе напыления пленок мишень охлаждалась проточной водой.

Параметры процесса напыления пленок: температура подложки 600°C, давление 1–7 Pa, ВЧ мощность 30–190 W. Технологические условия получения образцов, используемых для сравнительного анализа свойств УНС, приведены в табл. 1.

В качестве подложки использовались пластины полированного монокристаллического кремния КДБ-10 (100), предварительно очищенные хромовой смесью (смесью концентрированной серной кислоты и дихромата калия) в ультразвуковой ванне, промытые деионизированной водой и высушенные на воздухе. Проведенная процедура позволяет удалить органические и неорганические загрязнения с поверхности подложки. Естественный слой оксида кремния на подложках не удалялся. Перед напылением пленок подложки прогревались 4 h при температуре 600°C и откачке до давления $\sim 10^{-4}$ Pa.

Высота УНС оценивалась по профилю следа скрайбирования образцов стальной иглой, при котором полностью удалялись УНС в области скрайбирования. Глубина

следа скрайбирования измерялась методом сканирующей атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа „Смена“ (NT-MDT) в атмосферных условиях полуконтактным методом.

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия).

Измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) осуществлялись на спектрометрической установке Labram HR800 (HORIBA, Франция), оснащенной конфокальным микроскопом. Излучение возбуждающего лазера на длине волны 532 nm фокусировалось объективом Olympus 100× ($NA = 0.9$) в пятно на образце с диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$. Плотность мощности излучения на поверхности образца поддерживалась менее 2 kW/cm^2 , чтобы избежать деградации структуры УНС под действием лазерного излучения.

2. Результаты и их обсуждение

Анализ СЭМ изображений УНС, осажденных на кремниевые подложки при давлении аргона 3 Pa и ВЧ мощности 30 W с различным временем осаждения (рис. 1, *a–c*) показал, что формирование УНС происходило в три этапа.

Рост УНС начинается с образования островковых зародышей (рис. 1, *a*) и их коалесценции. Затем происходит рост УНС преимущественно в высоту (рис. 1, *b*). При высоте УНС свыше $\sim 500 \text{ nm}$ рост УНС в высоту сопровождается образованием „вторичных“ слоев графена на боковых поверхностях УНС (рис. 1, *c*).

Зависимости высоты УНС от времени их осаждения на кремниевую подложку при давлении аргона 3 Pa и ВЧ мощности 30 W приведены на рис. 2. Наблюдалось существенное влияние остаточных газов на рост УНС на не прогретых предварительно подложках на стадии образования островковых зародышей. В результате в течение первых 20 min с момента начала процесса осаждения практически не происходил рост УНС (рис. 2, кривая 2).

Влияния остаточных газов на скорость напыления углеродных пленок не замечено (линейная зависимость

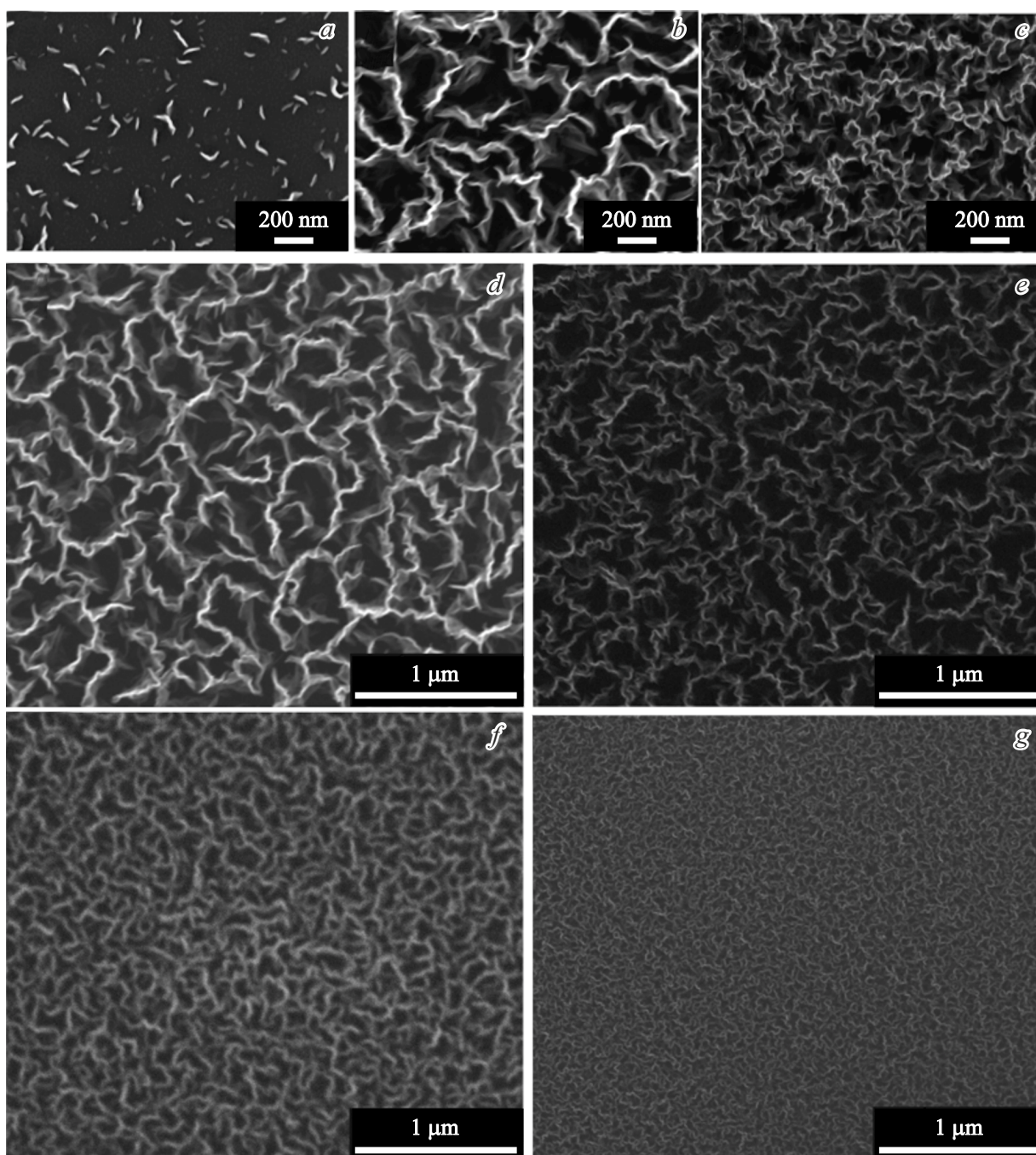


Рис. 1. СЭМ изображения УНС на различных этапах роста: *a* — образец № 5 (островковые зародыши, время роста 5 min), *b* — № 2 (УНС, время роста 60 min), *c* — № 3 (УНС, время роста 120 min). СЭМ изображения УНС, осажденных при различной ВЧ мощности: *d* — № 2 (30 W), *e* — № 4 (65 W), *f* — № 6 (100 W), *g* — № 7 (160 W).

скорости роста пленки от времени) при напылении в режиме постоянного тока и при ВЧ мощности 60–200 W. Рост пленки на подложках, покрытых слоем графита, также начинался без задержки. По-видимому, скорость зародышеобразования УНС на пленке графита и на кремниевой подложке при повышенных значениях величины ВЧ мощности выше скорости травления графита атомами остаточных газов.

Морфология УНС одинаковой высоты 300 nm, осажденных в одинаковых условиях (давление аргона 3 Pa, ВЧ мощность 30 W), с предварительным прогревом подложки и без него оказывается различной: УНС на предварительно прогретой подложке расположены со значительно большей плотностью (количеством УНС на единицу площади), чем УНС на подложке, не прогретой предварительно. Это различие, вероятно, объясняется

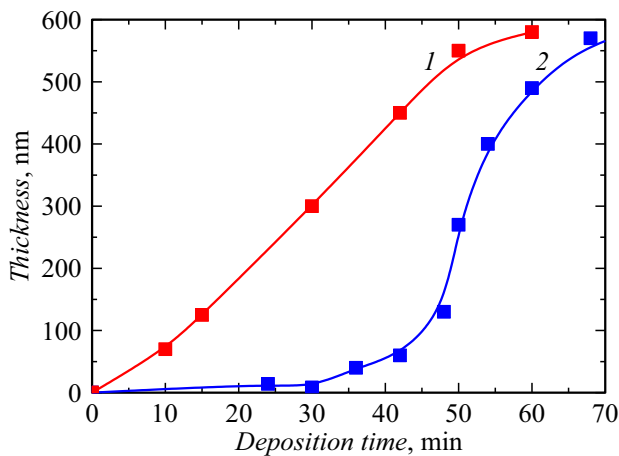


Рис. 2. Зависимость высоты УНС от времени напыления с предварительным прогревом подложек (1) и без их прогрева (2).

травлением зародышевых островков УНС на подложке, не прогретой предварительно, продуктами диссоциации молекул остаточных газов. При прогреве подложек удаляются адсорбированные на их поверхности молекулы остаточных атмосферных газов. В основном это пары воды, а также азот, кислород, углекислый газ и другие.

При напылении углеродных пленок методом высокочастотного магнетронного распыления графита в аргоновой плазме в отличие от распыления на постоянном токе происходит ионная бомбардировка поверхности растущей структуры ионами аргона. Возможность роста УНС доказывает, что интенсивность ионной бомбардировки при высокочастотном напылении достаточна для травления аморфной фазы материала пленки.

Параметрами интенсивности ионной бомбардировки являются энергия и поток ионов. Оценить их влияние на формирование и рост УНС позволяет анализ зависимостей морфологии УНС от ВЧ мощности и давления аргона. На рис. 1, *d–g* приведены СЭМ изображения УНС высотой около 500 нм, осажденных на кремниевые подложки при различных значениях ВЧ мощности от 30 до 160 Вт и давления аргона 3 Па. Сравнительный анализ изображений СЭМ показывает, что плотность УНС возрастает с увеличением ВЧ мощности. Толщина УНС уменьшается с 40 нм при ВЧ мощности 30 Вт до 8 нм при ВЧ мощности 160 Вт. Увеличение плотности УНС и уменьшение их толщины особенно заметно при повышении ВЧ мощности от 100 до 160 Вт.

Анализ изображений, полученных с помощью СЭМ, не выявил существенных различий морфологии образцов УНС, осажденных при давлении аргона от 1 Па (минимальное давление, при котором может загораться тлеющий разряд) до 7 Па (давление, при котором скорость напыления пленки максимальна). Выше 7 Па начинает сказываться рассеяние ионов на атомах аргона и, следовательно, снижаться энергия и поток ионов, бомбардирующих поверхность растущей пленки.

Увеличение ВЧ мощности приводит к росту как энергии, так и потока ионов. При характерном для магнетронного распыления давлении рабочего газа рассеяние ионов незначительно. Следовательно, давление аргона не влияет на энергию ионов, а поток ионов, также как концентрация атомов аргона, увеличивается с ростом давления.

Сопоставление данных СЭМ образцов УНС, полученных с различной интенсивностью ионной бомбардировки поверхности растущей пленки, позволяет утверждать, что увеличение потока ионов, бомбардирующих поверхность растущей пленки, не приводит к существенным изменениям морфологии УНС, а увеличение ВЧ мощности приводит к увеличению плотности УНС на подложке.

Метод осаждения тонких пленок путем магнетронного распыления мишени имеет ограничения. Повышение давления рабочего газа выше давления, при котором наблюдается максимальная скорость напыления пленки, приводит к снижению энергии и потока ионов за счет увеличивающегося влияния рассеяния потока ионов из плазмы на подложку на атомах рабочего газа. Высокая ВЧ мощность может привести к растрескиванию мишени и распылению электродов.

Наблюдалось различие морфологии УНС, осажденных на кремниевые подложки с равномерной по поверхности шероховатостью не более 2 нм и на подложки с продольными царапинами глубиной 20–30 нм, оставшимися после механической полировки кремниевой пластины. В последнем случае УНС оказались ориентированы параллельно царапинам.

На снимке СЭМ следа скайбирования пленки обнаружен подслоя с морфологией подобной морфологии УНС. Подслоя не повреждался при скайбировании пленки. Вероятно, подслоя обладает твердостью, превышающей твердость УНС. Характерная высота островковых структурных элементов подслоя, определенная методом сканирующей зондовой микроскопии, составляет ~ 11 нм. Происхождение подслоя и его структурные свойства пока не выяснены.

Наличие подслоя под УНС отмечали и авторы [17]. По их мнению, он представляет собой „basal layer“ — несколько слоев графена. Авторы [18] сообщали, что на начальной стадии нанесения УНС в разряде постоянного тока в смеси метана и водорода без использования катализатора на кремниевой подложке происходит образование графитового подслоя толщиной менее 5 нм. В процессе роста пленки отдельные его фрагменты, разрастаясь, взаимодействуют друг с другом и под действием электрического поля изменяют направление роста с горизонтального на вертикальное. Однако эти предположения не объясняют специфическую морфологию подслоя между подложкой и УНС. В [19] указывается на отсутствие „basal layer“ на подложке с УНС, полученными ВЧ индукционным плазмотроном путем распыления графитовой ленты в плазме аргона без добавления водорода и углеводородных радикалов

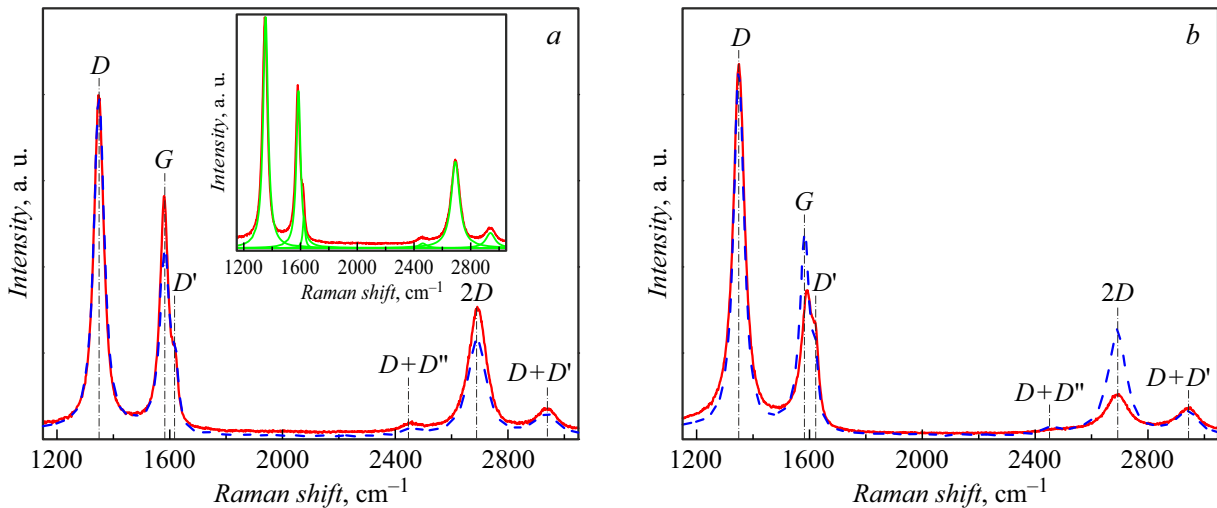


Рис. 3. Спектры КРС УНС, полученных: *a* — при давлении 3 Па (штриховая линия, образец № 2) и 7 Па (сплошная линия, образец № 1), на вставке показаны результаты разложения КРС спектра образца № 1; *b* — при мощности 30 Вт (штриховая линия, образец № 2) и 160 Вт (сплошная линия, образец № 7).

в рабочую смесь. По их мнению, это связано с особенностями механизмов образования УНС на начальных стадиях роста с использованием твердотельных источников углерода.

Структурные свойства УНС исследовались с помощью спектроскопии КРС. Спектры КРС образцов, полученных при различном давлении и мощности, приведены на рис. 3. В экспериментальных спектрах КРС наблюдаются линии, обозначаемые в литературе D , G , D' , $D + D''$, $2D$, $D + D'$, соответственно, в области частот 1350, 1581, 1620, 2450, 2690, 2940 cm^{-1} . Спектры нормированы на амплитуду D -линии. Линия G в спектре графеновых слоев возникает из-за рассеяния на оптическом фоне симметрии E_{2g} в центре зоны Бриллюэна и связана с планарными колебаниями атомов sp^2 -гибридизованных атомов углерода в плоскости графеновых слоев [20]. Появление линии D объясняется резонансным рассеянием возбужденных электронов на фонах симметрии A_{1g} и упругого рассеяния этих электронов на структурных дефектах [20]. Структурными дефектами решетки являются нарушение симметрии решетки графена, например, вакансии, дислокации или границы слоя, включения sp^3 -гибридизованного углерода. Возникновение линии D' также связано с процессами рассеяния с участием дефектов кристаллической решетки [20,21].

Линии в области частот 2200–3000 cm^{-1} связаны с процессами двухфононного рассеяния. Слабая линия $D + D''$ появляется в результате рассеяния света с участием суперпозиции фона, ответственного за D -полосу и продольного акустического фона в области 1100 cm^{-1} [20]. Линии $2D$ и $2D'$ являются обертонами линий соответственно D и D' [20].

Анализ структурных свойств УНС проводился на основе данных о спектральных характеристиках линий

в спектре КРС. Для определения положения, полной ширины на половине высоты (FWHM) и интенсивности линий проводилось разложение спектрального контура на отдельные линии (вставка на рис. 3, *a*). Полученные численные значения спектральных характеристик линий КРС приведены в табл. 2.

В спектре КРС УНС положение максимума линии G ($\nu(G)$) находится в области больших частот относительно его положения для объемного структурно совершенного графита 1581 cm^{-1} . Наблюдаемый высокочастотный сдвиг можно объяснить деформациями сжатия, которые вероятно, возникают вследствие искривления графеновых слоев, а также вызваны структурными дефектами.

Отношение интенсивностей линий D к G (I_D/I_G) характеризует степень совершенства графенового слоя [21]. Чем меньше I_D/I_G , тем больше характерный размер кристаллита в базисной плоскости графена. Можно представить кристаллит как область размером L_a , ограниченную линейными дефектами [22]. Чем больше L_a , тем меньше концентрация линейных дефектов. В графеновых слоях также могут присутствовать точечные дефекты. С помощью метода, развитого в [22], получены значения L_a и L_d . Эти значения приведены в табл. 2. Для УНС, полученных при ВЧ мощности 160 Вт (образец № 7), модель неприменима из-за высокой концентрации точечных дефектов.

Отношение интенсивности линий $2D$ к линии G (I_{2D}/I_G) используется для определения количества монослоев графена, составляющих УНС (толщину УНС) [23]. Так, увеличение числа слоев графена сопровождается уменьшением отношения I_{2D}/I_G и возрастанием FWHM линии $2D$ [23,24]. Для полученных УНС значение I_{2D}/I_G находится в диапазоне 0.32–0.55 и значение FWHM($2D$) в диапазоне 70–100 cm^{-1} , что

Таблица 2. Спектральные характеристики линий КРС УНС

Номер образца	$\nu(G), \text{cm}^{-1}$	$\nu(D'), \text{cm}^{-1}$	FWHM(G), cm^{-1}	FWHM($2D$), cm^{-1}	I_D/I_G	I_{2D}/I_G	$I_D/I_{D'}$	L_a, L_d, nm
1	1581.3	1618.4	35.4	71.0	1.48	0.55	7.2	25.2, 7.2
2	1582.5	1619.3	40	75.8	1.9	0.54	6.9	20, 5.7
7	1590.3	1620.3	41.9	98.7	2.94	0.32	5.5	–

соответствует многослойному графену с количеством слоев более пяти.

В [25] рассматривается зависимость величины отношения интенсивности линии D к линии D' ($I_D/I_{D'}$) от типа дефектов в графеновом слое. Анализ различных структурных дефектов и спектров КРС, проведенный авторами статьи, показал, что для линейных дефектов на интерфейсе между графеновыми кристаллитами отношение $I_D/I_{D'} \sim 3.5$, а для дефектов вакансионного типа $I_D/I_{D'} \sim 7$. Для исследованных в настоящей работе образцов УНС отношение $I_D/I_{D'}$ находится в диапазоне 5.5–7. Это соответствует сделанному ранее выводу о том, что во всех исследованных образцах преимущественным типом структурных дефектов являются точечные дефекты.

Увеличение давления с 3 до 7 Па сопровождается возрастанием L_a с 20 до 25 nm и L_d с 5.7 до 7 nm, что свидетельствует об увеличении размера бездефектных областей УНС. При этом отношения $I_D/I_{D'}$ и I_{2D}/I_G практически не меняются, что свидетельствует о доминировании дефектов вакансионного типа и отсутствии изменений толщин УНС.

Увеличение ВЧ мощности с 30 до 160 W приводит к сдвигу линии G в спектрах КРС в область больших частот на $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ и увеличению FWHM(G) на $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$. Уменьшение $I_D/I_{D'}$ до 5.5 с увеличением мощности свидетельствует об увеличении относительной доли линейных дефектов. С возрастанием ВЧ мощности увеличивается энергия бомбардировки ионами аргона растущих УНС, что приводит к разупорядочению структуры графеновых слоев.

Заключение

Методом высокочастотного магнетронного распыления графитовой мишени получены УНС на подложках из полированного кристаллического кремния КДБ-10 (100). Формирование УНС происходит в три этапа — формирование зародышей и их коалесценция; рост УНС преимущественно в высоту; при достижении высоты УНС около $\sim 500 \text{ nm}$ — рост УНС с образованием „вторичных“ слоев графена на боковых поверхностях УНС. Предварительный прогрев подложки позволяет существенно сократить время протекания стадии зародышеобразования и коалесценции УНС. Увеличение энергии ионов с ростом ВЧ мощности приводит к увеличению плотности УНС на подложке.

Анализ данных, полученных методом комбинационного рассеяния света, показал, что преимущественным типом структурных дефектов в полученных УНС являются точечные дефекты. Увеличение ВЧ мощности приводит к росту концентрации структурных дефектов и в частности к заметному увеличению доли линейных дефектов в структуре УНС. С другой стороны, возрастание давления аргона является причиной увеличения размера бездефектных областей УНС.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств госбюджета по теме госзадания FFUG-2024-0017.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Zhao, H. Tian, M. Zhu, K. Tian, J.J. Wang, F. Kang, R.A. Outlaw. *J. Power Sourc.*, **194** (2), 1208 (2009). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.004
- [2] Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen. *J. Appl. Phys.*, **108**, 071301 (2010). DOI: 10.1063/1.3460809
- [3] R. Vansweevelt, A. Malesevic, M. Van Gompel, A. Vanhulsel, S. Wenmackers, J. D'Haen. *Chem. Phys. Lett.*, **485**, 196 (2010). DOI: 10.1016/j.cplett.2009.12.040
- [4] D.A. Chernodubov, Yu.V. Bondareva, M.V. Shibalov, A.M. Mumlyakov, V.L. Zhdanov, M.A. Tarkhov, K.I. Maslakov, N.V. Suetin, D.G. Kvashnin, S.A. Evlashin. *JETP Lett.*, **117** (6), 449 (2023). DOI: 10.1134/s0021364023600313
- [5] A.I. Podlivaev, K.S. Grishakov, K.P. Katin, M.M. Maslov. *JETP Lett.*, **114**, 143 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021150078
- [6] H.J. Cho, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hiramatsu, M. Hori. *Carbon*, **68**, 380 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.014
- [7] L. Cui, J. Chen, B. Yang, D. Sun, T. Jiao. *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.252
- [8] K. Bystrova, M.C.M. van de Sanden, C. Arnas, L. Marot, D. Mathys, F. Liu, L.K. Xu, X.B. Li, A.V. Shalpegin, G. De Temmerman. *Carbon*, **68**, 695 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.051
- [9] S. Seiji, H. Yuichi, T. Masanori, I. Takashi, N. Shuichi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 8635 (2008). DOI: 10.1143/JJAP.47.8635
- [10] J. Yang, Q. Yang, Y. Zhang, X. Wei, H. Shi. *RSC Adv.*, **13** (33), 22838 (2023). DOI: 10.1039/d3ra03104g

- [11] A.M. Mumlyakov, E.A. Pershina, A.A. Shibalova, M.V. Shibalov, Yu.V. Anufriev, I.A. Filippov, V. Sen', M.A. Tarkhov. St. Petersburg State Polytech. Univ. J.: Phys. Math., **16**, 211 (2023). DOI: 10.18721/JPM.163.236
- [12] Y. Yerlanuly, D. Christy, N. Van Nong, H. Kondo, B. Alpysbayeva, R. Nemkayeva, M. Kadyr, T. Ramazanov, M. Gabdullin, D. Batryshev, M. Hori. Appl. Surf. Sci., **523**, 146533 (2020). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146533
- [13] S.A. Grudinkin, A.Ya. Vinogradov. J. Phys.: Conf. Series, **1697**, 012108 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012108
- [14] F. Guzman-Olivos, R. Espinoza-Gonzalez, V. Fuenzalida. Mater. Lett., **167**, 242 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.016
- [15] E.S. Tuzemen, M. Kilic, B.K. Zeyrek, A.E. Kasapoglu, E. Gur, B.O. Alaydin, M. Esen, R. Esen. Diam. Relat. Mater., **93**, 200 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.02.007
- [16] T. Itoh. Thin Solid Films, **519**, 4589 (2011). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.308
- [17] W. Zheng, X. Zhao, W. Fa. Appl. Mater. Interfaces, **13**, 9561 (2021). DOI: 10.1021/acsami.0c19188
- [18] V.A. Krivchenko, V.V. Dvorkin, N.N. Dzbanovsky, M.A. Timofeyev, A.S. Stepanov, A.T. Rakhimov, N.V. Suetin, O.Yu. Vilkov, L.V. Yashina. Carbon, **50**, 1477 (2012). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.018
- [19] W. Fu, X. Zhao, W. Zheng. Carbon, **173**, 91 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.072
- [20] A.C. Ferrari, D.M. Basko. Nature Nanotech., **8** (4), 235 (2013). DOI: 10.1038/nnano.2013.46
- [21] L.G. Caçado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta. Appl. Phys. Lett., **88** (16), 163106 (2006). DOI: 10.1063/1.2196057
- [22] L.G. Caçado, M.G. Da Silva, E.H.M. Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C.A. Achete, R.B. Capaz, A. Jorio. 2D Materials, **4** (2), 025039 (2017). DOI: 10.1088/2053-1583/aa5e77
- [23] E. Bertran-Serra, A. Musheghyan-Avetisyan, S. Chaitoglou, R. Amade-Rovira, I. Alshaikh, F. Pantoja-Suárez, J.-L. Andújar-Bella, T. Jawhari, A. Perez-del-Pino, E. Gyorgy. Appl. Surf. Sci., **610**, 155530 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.155530
- [24] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C.K. Koo, Z. Shen, J.T. Thong. Small, **6** (2), 195 (2010). DOI: 10.1002/sml.200901173
- [25] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi. Nano Lett., **12** (8), 3925 (2012). DOI: 10.1021/nl300901a