

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

PACS 81.05.ue; 79.20.Ds; 79.20.Eb

Вода на границе графен – подложка: взаимодействие с короткими лазерными импульсами**В.Д.Фролов, Е.В.Заведеев, П.А.Пивоваров, А.А.Хомич, А.Н.Григоренко, В.И.Конов**

Исследована роль адсорбированной воды при локальной трансформации многослойного графена, нанесенного на оксидированную кремниевую подложку, под действием наносекундного низкоинтенсивного сфокусированного лазерного излучения с длиной волны 532 нм в воздухе. Полученные при плотности лазерной энергии $E = 0.04$ Дж/см² экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что образование микроямок (кратеров) является следствием многоимпульсного удаления из зоны лазерного облучения графенового листа слоя водного адсорбата, интеркалированного между графеном и подложкой. Также установлено, что энергетический порог разрушения графена на участках, где удалена вода, возрастает по сравнению с исходным (от 0.048 до 0.058 Дж/см²). Компьютерное моделирование динамики нагрева образца и распределения тепла в многослойной системе подложка–адсорбат–графен показало, что слой водного адсорбата при значениях плотности энергии, соответствующих экспериментальным, разогревается до температур, достаточных для образования паровой полости повышенного давления под пленкой графена.

Ключевые слова: графен, водный адсорбат, лазерное излучение, профилирование.

1. Введение

Графен, двумерный слой атомов углерода, принадлежит к классу наноструктур, чьи физические свойства существенно зависят от свойств окружающей среды. Особый интерес вызывает взаимодействие графена с водой. Распространенной является ситуация, когда вода адсорбирована и удерживается в микропорах. Использование такой низкоразмерной воды лежит в основе процессов, благодаря которым станут возможными перспективные технологии в материаловедении и биологии, трибологии и нанотехнологии [1–4]. Присутствие водного адсорбата на поверхности графена способно «открыть» его запрещенную зону и значительно изменить проводимость, в том числе за счет эффективного легирования. Так, путем адсорбции воды из атмосферы было достигнуто увеличение ширины запрещенной зоны графена до примерно 0.2 эВ [5]; спонтанное легирование многократно наблюдалось на графеновых образцах, нанесенных на подложку Si/SiO_x методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [6, 7].

Наши предыдущие эксперименты [8] указывали на наличие еще одного интересного эффекта, который может быть обусловлен влиянием водного адсорбата. Было обнаружено, что при многократном импульсном лазерном облучении с интенсивностью, значительно меньшей порога разрушения графена (графита) одиночными лазер-

ными импульсами, в многослойном графеновом листе могут образовываться микровпадины и микроотверстия. Глубина таких микровпадин не превышала толщины графенового листа, а их диаметр был немного больше размера пятна облучения. Для объяснения этого эффекта была высказана гипотеза о том, что микроструктурирование графена вызвано нагревом, вскипанием и вытеснением (по градиенту температуры и давления) адсорбированного слоя воды, находящегося между графеновым листом и подложкой.

Цель настоящей работы заключалась в проверке предположения об определяющей роли водного адсорбата в микропрофилировании многослойного графенового листа на подложке путем проведения специальных экспериментов и численных оценок импульсного лазерного нагрева адсорбата в слоистой системе графен–адсорбат–окисел кремния–кремниевая подложка. При этом был обнаружен и исследован сопутствующий эффект: повышение стойкости к разрушению участка графена, который предварительно облучался серией низкоинтенсивных лазерных импульсов.

2. Эксперимент

В качестве объекта импульсного лазерного воздействия был выбран многослойный графен, полученный методом дефолиации и перенесенный в воздухе на оксидированную кремниевую пластину (толщина окисной пленки SiO₂ составляла около 300 нм). Получающаяся пленка состояла из чешуек графена размером 3–7 мкм. Число слоев в каждой из чешуек контролировалось методом КР.

Характерные КР-спектры приведены на рис.1. Видно, что в полосе 2D пика КР для исследованной чешуйки графена наблюдаются два горба примерно одинаковой высоты (кривая 1), которые сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с пиком для графита (кривая 3). Такой КР-спектр характерен для 3–6-слойного графена [9]. Для сравнения на рис.1 представлен также спектр КР

В.Д.Фролов, Е.В.Заведеев, П.А.Пивоваров, В.И.Конов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 199991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: p_pivovarov@hotmail.com

А.А.Хомич. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 199991 Москва, ул. Вавилова, 38

A.N.Grigorenko. Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, UK

Поступила в редакцию 12 августа 2015 г.

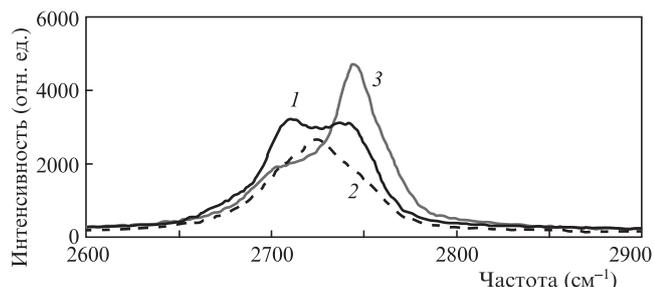


Рис.1. Спектры КР для экспериментального образца в области 2D пика (1), однослойного графена (2) и графита (3).

для однослойного графена (кривая 2). Примечательно, что присутствие водного адсорбата на поверхности графена не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на спектр КР для графена [10].

Для облучения образцов использовалась вторая гармоника излучения Nd:YAG-лазера с теми же параметрами, что и в работе [8]: длина волны $\lambda = 532$ нм, длительность импульсов $\tau = 10$ нс, частота их следования 1000 Гц. Лазерный пучок был сфокусирован вдоль нормали к поверхности графена в пятно диаметром $d_0 \approx 0.5$ мкм. Плотность энергии E импульса облучения варьировалась в диапазоне 0.04–0.06 Дж/см². Образцы помещались в сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA SPECTRA M. До и после облучения рельеф графенового листа контролировался в режиме tapping mode с латеральным разрешением около 10 нм и разрешением вдоль оптической оси около 0.1 нм. В большинстве экспериментов лазерное воздействие и измерения осуществлялись при комнатной температуре и относительной влажности воздуха RH ≈ 25 %. В контрольных опытах перед облучением образец выдерживался в камере при RH ≈ 90 % в течение семи дней.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Формирование микроямok при многократном облучении

Установлено, что при многократном облучении с $E \ll E_a$ ($E_a = 0.25$ Дж/см² – порог разрушения графена при его однократном облучении [11]) возможно локальное изменение профиля поверхности графенового листа (образование микроямok). Глубина этих структур растет с увеличением числа лазерных импульсов. Характерный профиль микроямok, полученных в воздухе при RH ≈ 25 %, плотности энергии облучения $E_0 \approx 0.04$ Дж/см² и числе импульсов $N = 6 \times 10^5$, представлен на рис.2,а.

Глубина создаваемых наноструктур (1–2 нм) соответствует толщине адсорбированного слоя на свободной поверхности двуоксида кремния в воздухе [12]. Можно ожидать, что при перенесении графена на кремниевую подложку в воздухе толщина адсорбированного водного слоя между подложкой и графеновым листом существенно не меняется. В свою очередь, переход к более влажной атмосфере должен привести к увеличению толщины водного слоя. Действительно, при тех же значениях E и N облучение образца, насыщенного водой в атмосфере с RH ≈ 90 %, привело к увеличению глубины микроканалов до 2–3 нм, т. е. вдвое (см. рис.2,б).

Обращают на себя внимание еще три характерные особенности формируемых структур (рис.2). Во-первых, переход к более толстым адсорбированным слоям сопро-

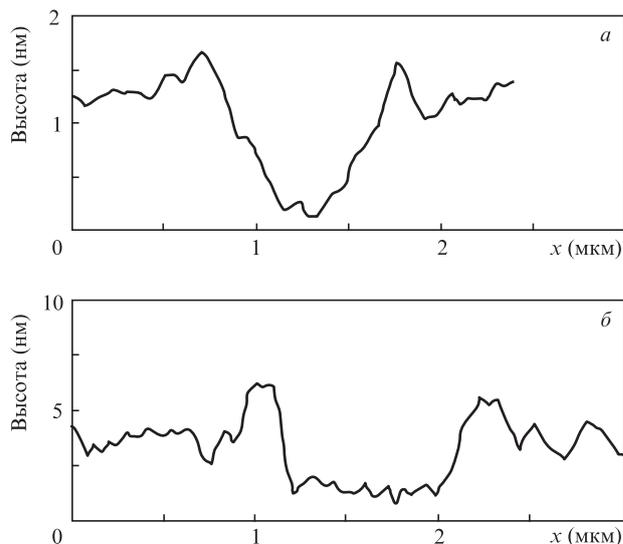


Рис.2. Профили сечения микроямok на поверхности графена после воздействия 6×10^6 импульсов сфокусированного лазерного излучения с плотностью энергии 0.04 Дж/см² на исходный образец в воздухе (а) и на тот же образец после выдержки его во влажной атмосфере (RH = 90 %) в течение семи дней (б).

вождается образованием ямок с более плоским дном. Во-вторых, латеральный размер структур в несколько раз превышает диаметр пятна облучения. В-третьих, форма ямок – вулканообразная, с «бортиками», высота которых превышает шероховатость исходной поверхности графена.

3.2. Безабляционное разрушение (разрыв) графенового листа

Обнаружено, что при больших, чем E_0 , плотностях энергии $E \geq 0.048$ Дж/см² воздействие серий лазерных импульсов приводит не к деформированию профиля, а к разрыву (разрушению) графена.

Интересная особенность наблюдалась при облучении определенных участков графена двумя сериями лазерных импульсов. В первой серии плотность энергии была равна $E_1 = E_0$, а во второй она немного увеличивалась до некоторой величины $E_2 > E_0$, а число лазерных импульсов N_1 и N_2 в каждой серии составляло примерно 6×10^5 и 6×10^4 соответственно. На рис.3 приведены профили поверхности графена в зоне лазерного воздействия в трех случаях: профиль микроямки после первой серии импульсов при $E_1 = E_0$ (рис.3,а) и профили микроямok после второй серии импульсов при $E_2 = 0.048$ Дж/см² (рис.3,б) и 0.058 Дж/см² (рис.3,в).

Видно, что при незначительном превышении плотностью энергии E_2 величины E_0 (рис.3,б) происходит лишь небольшое углубление микроямки и вместе с тем наблюдается ее уширение и выполаживание дна. Отметим, что если бы плотность энергии уже в первой серии составляла 0.048 Дж/см² ($E_1 > E_0$), то происходило бы разрушение графеновой пленки. Таким образом, предварительная обработка графена низкоинтенсивными лазерными импульсами приводит к повышению его лучевой стойкости. Правда, это повышение оказалось незначительным, поскольку уже при $E_2 = 0.058$ Дж/см² наблюдается разрушение пленки (рис.3,в). Фотография картины разрушения представлена на рис.4 и характерна для взрывного разрыва тонких пленок.

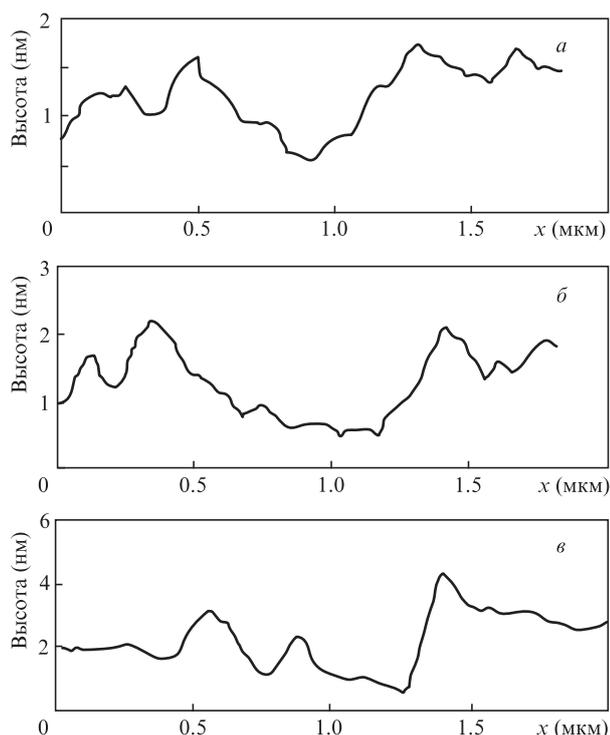


Рис.3. Сечения сформированных кратеров после первой серии импульсов с $N_1 = 6 \times 10^5$ при $E_1 = 0.04$ Дж/см² (а), а также после дополнительного воздействия с $N_2 = 6 \times 10^4$ при $E_2 = 0.048$ (б) и 0.058 Дж/см² (в).

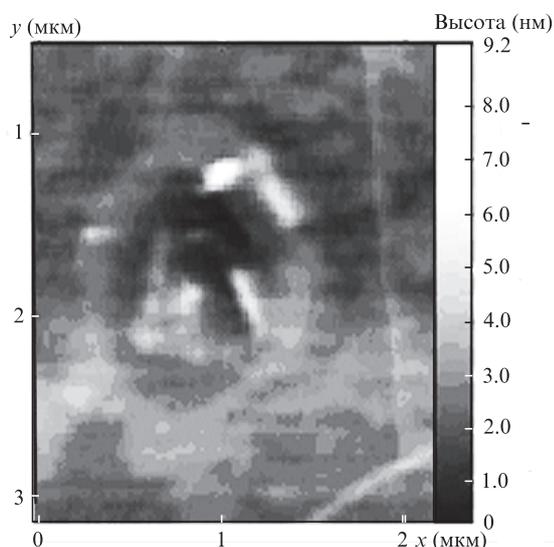


Рис.4. Кратер на поверхности графена после облучения его заданного участка двумя сериями лазерных импульсов с $N_1 \approx 6 \times 10^5$ при $E_1 = 0.04$ Дж/см² (первая серия) и с $N_2 \approx 6 \times 10^4$ при $E_2 = 0.058$ Дж/см² (вторая серия).

3.3. Моделирование процесса микропрофилирования и разрыва графена

Рассматриваемые в работе эффекты находят свое объяснение в рамках следующей физической модели. Тонкий прозрачный слой водного адсорбата, находящийся между графеновой пленкой и подложкой, которые поглощают лазерное излучение, нагревается и вскипает. Избыточное давление пара обуславливает два эффекта. Во-первых, оно действует на графеновую пленку и, несмотря на ее уникальные упругие свойства, начиная с некоторой

пороговой температуры воды, способно ее разорвать, т. е. разрушить. Это и наблюдается в эксперименте при $E \geq 0.048$ Дж/см². Многократное лазерное воздействие должно приводить к накоплению дефектов и, следовательно, к меньшим порогам разрушения. В свою очередь, число лазерных импульсов, необходимых для разрушения, уменьшается по мере роста E . Во-вторых, давление паров максимально на оси лазерного пучка, где температура воды, разогреваемой излучением, также максимальна. Если давление паров достаточно велико, то вода будет выталкиваться на периферию зоны воздействия. Соответственно постепенно, от импульса к импульсу, толщина слоя воды в зоне облучения должна уменьшаться, приводя к тому, что графеновая пленка под действием атмосферного давления «проседает» и образуются микроямки, глубина которых нарастает до тех пор, пока из зоны лазерного воздействия не будет удалена вся вода (или большая ее часть). Радиальное вытеснение жидкости приводит к ее переизбытку на границе области вскипания, что и объясняет вулканообразную форму микроямок.

Для оценки температуры адсорбата в процессе лазерного облучения было проведено численное решение уравнения теплопроводности. При расчетах учитывалось, что лазерное излучение поглощается и в графеновой пленке, и в кремнии.

На первый взгляд, значительный прирост температуры кремния выглядит определяющим: $\Delta T_{Si} \approx \alpha_{Si} E / c_{Si} \approx 250^\circ\text{C}$ ($\alpha_{Si} = 10^4$ см⁻¹ и $c_{Si} = 1.6$ Дж · см⁻³ · (°C)⁻¹ – коэффициент поглощения и объемная теплоемкость кремния соответственно, $E = 0.04$ Дж/см²). Однако слой аморфного SiO₂ толщиной $H = 300$ нм, имеющий низкую теплопроводность, хорошо изолирует приповерхностные слои (графена, водного адсорбата) от нагрева со стороны кремния во время действия лазерного импульса, поскольку выполняется условие $\exp[-H^2/(a\tau)] \ll 1$ ($a_{SiO_2} = 6.8 \times 10^{-7}$ м²/с – теплопроводность слоя SiO₂, $\tau = 10$ нс – длительность лазерного импульса). Наряду с этим, кристаллический кремний благодаря своей достаточно высокой теплопроводности быстро остывает, отдавая тепло как в глубину образца, так и в радиальном направлении. Действительно, если предположить, что кремний был мгновенно нагрет лазерным излучением и радиальное распределение температуры $\Delta T(r)$ имеет гауссову форму, $\Delta T \propto \exp(-r^2/w^2)$ (w – радиус перетяжки лазерного пучка), то за время τ температура ΔT в центре ($r = 0$) уменьшится в $(w^2/2 + a_{Si}\tau)/(w^2/2) \approx 8$ раз ($a_{Si} = 8.8 \times 10^{-5}$ м²/с – теплопроводность кремния), даже если учитывать только радиальное направление теплопереноса (см., напр., [13]). Следовательно, после воздействия импульса роль быстро остывающего кремния в нагреве адсорбированного слоя будет тем более незначительна.

С учетом изложенного выше влиянием кремния при расчетах пренебрегалось, и тепловая модель состояла из нагреваемого излучением четырехслойного графена, лежащего на покрытом адсорбатом нанометровой толщины полубесконечном слое SiO₂ (рис.5) с термическим сопротивлением R между графеном и SiO₂, определяемым слоем адсорбата.

Плотность энергии в центре пятна лазерного излучения принималась равной 0.04 Дж/см². Вдоль направления оптической оси лазерного излучения температура графеновой пленки считалась постоянной в каждый момент времени. Основными направлениями теплопереноса являлись следующие: радиальное внутри пленки и верти-

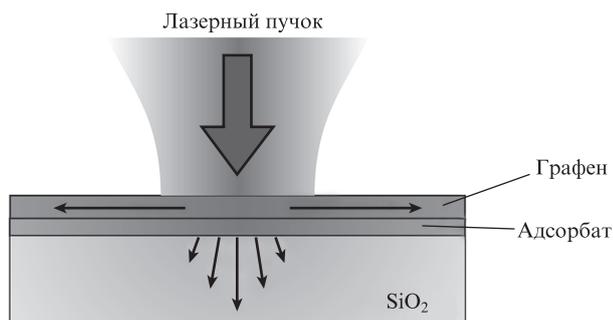


Рис.5. Модель нагрева и теплопереноса в системе графен–подложка.

кальное при переходе из графеновой пленки в объем SiO₂. Поскольку на сегодняшний день не существует опубликованных работ о термодинамических свойствах слоя водного адсорбата на границе графен–SiO₂, температура тонкого водного слоя (толщиной 1–2 нм) оценивалась как среднее значение температур графена и прилегающей к нему поверхности SiO₂.

Известно, что однослойный графен в отсутствие подложки и адсорбата имеет рекордную латеральную теплопроводность – до 5300 Вт·м⁻¹·К⁻¹ [14]. Однако при увеличении числа слоев теплопроводность уменьшается, а при наличии подложки она дополнительно снижается вследствие взаимодействия фононов с подложкой. Согласно [15] для четырехслойного графена на подложке из SiO₂ ее экспериментально измеренное значение составляет примерно 400 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Измерения термического сопротивления между графеном и SiO₂ дают $R = 6 \times 10^{-9} - 1.2 \times 10^{-7}$ Вт·м⁻²·К⁻¹ [16–18]. Для расчетов нами было выбрано близкое к среднему значению 4×10^{-8} Вт·м⁻²·К⁻¹ [16].

Доля излучения, поглощенного в графене толщиной в несколько (как минимум до пяти) слоев, может быть с хорошей точностью рассчитана по формуле $\alpha = M\alpha_1$, где $\alpha_1 = 0.023$ – доля интенсивности излучения, поглощаемого одним слоем, а M – число графеновых слоев [19]. В нашем случае $M = 4$ и $\alpha \approx 0.1$. При расчетах был учтен нагрев графена под действием излучения, как падающего на него извне, так и отраженного от границы SiO₂–Si. Форма импульса и пространственное распределение интенсивности лазерного излучения считались гауссовыми. На основании этих допущений приток тепла $J(r, t)$ в графеновую пленку рассчитывался по формуле $J(r, t) = \alpha[1 + (1 - R_0)(1 - \alpha)R_{Si}] I_0 \exp(-t^2/\tau_c^2 - 2r^2/w^2)$, где $R_0 = 0.05$ – коэффициент отражения SiO₂, покрытого четырехслойным графеном [20]; $R_{Si} = 0.16$ – коэффициент отражения от границы SiO₂–Si; I_0 – интенсивность лазерного импульса в максимуме; $\tau_c = 5$ нс – половина длительности импульса по уровню интенсивности 1/е.

На рис.6 показаны расчетные временные зависимости температур графена (кривая 1) и водного слоя (кривая 2) в центре лазерного пятна. Для сравнения приведена временная зависимость температуры графена, рассчитанная в отсутствие теплового потока из графена в подложку, т. е. при тепловом сопротивлении $R \rightarrow \infty$ (кривая 3). Представлено также изменение во времени интенсивности лазерного импульса (кривая 4). Максимальная температура разогрета водного слоя составила примерно 100°C (373 К). Такой нагрев может приводить к образованию одной или нескольких паровых полостей (пузырьков) под пленкой графена.

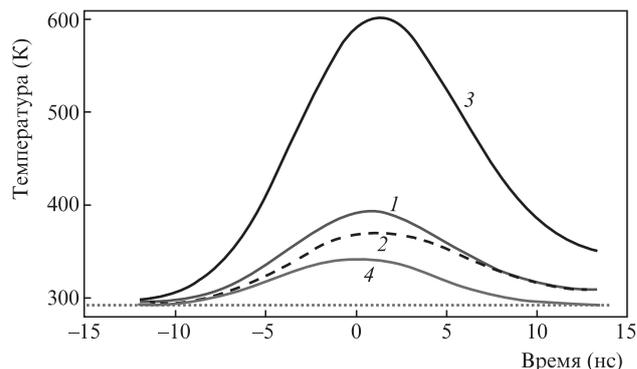


Рис.6. Динамика нагрева в центре пятна облучения для графена при наличии термического контакта со слоем SiO₂ (1), для слоя адсорбата (2) и для графена в отсутствие термического контакта со слоем SiO₂ (3). Кривая 4 – временная зависимость интенсивности лазерного импульса (шкала интенсивности импульса на рисунке не показана).

В месте появления пузырьков термическое сопротивление контакта графен–подложка будет резко возрастать, что, в свою очередь, приведет к существенному повышению температуры графена, дополнительному нагреву воды и быстрому увеличению количества пара. Другими словами, при превышении порогового значения плотности энергии лазерного излучения возникает положительная обратная связь между процессом лазерного нагрева графена и процессом формирования и разрастания пузырьков.

Приведем также ряд дополнительных экспериментальных фактов, которые, по-нашему мнению, позволяют уточнить детали механизма взаимодействия водного адсорбата с лазерным излучением и объяснить причины незначительного повышения лучевой стойкости графена.

В мелких микроямках адсорбат вытеснен преимущественно из центральной зоны, где лазерное воздействие наиболее интенсивно, о чем свидетельствует треугольный профиль таких микроямок (см. рис.2,а и 3,а). Для сравнения, в более глубоких микроямках (которые образуются в местах, где имеется более толстый слой адсорбата) адсорбат вытесняется по всей зоне облучения, в результате чего стенки микроямок становятся более вертикальными, а дно уплощается (см. рис.2,б). По-видимому, уменьшение толщины адсорбированного слоя воды, т. е. уменьшение числа молекул водного пара на единицу площади слоя адсорбата, приводит к понижению давления в образующейся по мере воздействия серии лазерных импульсов паровой полости (при заданной плотности энергии излучения). Как следствие, процесс выталкивания воды на периферию зоны лазерного воздействия ослабевает. Поэтому не исключено, что на дне микроямки после воздействия при $E = 0.04$ Дж/см² остается, по крайней мере, монослой воды. Кроме того, после окончания серии лазерных импульсов должна происходить обратная миграция воды под дно сформированной микроямки. Косвенным подтверждением данного явления служит «зарастание» некоторых мелких кратеров в течение суток после облучения. При взаимодействии с более интенсивным лазерным излучением ($E = 0.058$ Дж/см²) вскипание этого оставшегося слоя водного адсорбата вызывает разрушение графена.

Дополнительные опыты, в которых проводилось сканирование по поверхности лазерным пятном диаметром d_0 при $E = E_0$, показали, что в результате получается

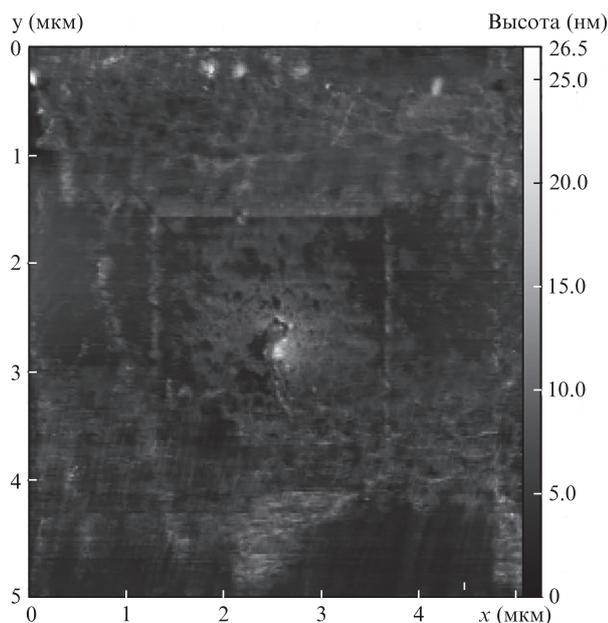


Рис.7. Поверхность графена после сканирования лазерного пучка по участку размером 2.5×2.5 мкм при $E = 0.04$ Дж/см². Просматриваются границы квадратной канавки.

очень мелкая квадратная канавка с трудноразличимыми границами и неплоским дном (рис.7). Поверхность графена похожа на губку, что можно интерпретировать как появление на границе графен–подложка после лазерного воздействия островков воды – наночастиц льда (как известно, вода в контакте с графеном находится в квазитвердой фазе (лед) с тетрагональной структурой [21] или в фазе «квадратного» льда [22]).

При образовании на границе графен–подложка отдельных островков воды/льда их вытеснение из зоны лазерного воздействия будет затруднено вследствие образования вокруг островков сильной ван-дер-ваальсовской связи графена с SiO₂. Мы полагаем, что лучевую стойкость графена к импульсному лазерному излучению можно и далее повышать, проводя серии лазерных воздействий в условиях сухой атмосферы, а также используя комбинацию лазерных и зондовых воздействий.

4. Заключение

Исследован новый режим профилирования графена при малоинтенсивном многоимпульсном лазерном облучении. В основе его лежит нагрев и вскипание адсорбированного слоя между графеновым листом и подложкой. Помимо чисто фундаментального интереса данный режим обработки графена представляется в настоящее время единственным, позволяющим создавать отдельные

структуры и их массивы глубиной около 1 нм и шириной, близкой к диаметру пятна облучения (не более 1 мкм), в графене без его разрушения. Очевидным недостатком новой технологии является необходимость многократного лазерного воздействия (число импульсов, облучающих заданный участок поверхности, составляет до 10^6). Однако с использованием современных импульсно-периодических твердотельных лазеров, генерирующих интенсивные короткие импульсы с частотой следования не менее 10^6 Гц, и применением голографической интерференционной литографии для создания массивов микрообъектов этот недостаток, возможно, удастся нивелировать.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №14-22-00243).

1. Malenkov G. *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 283101 (2009).
2. Chandler D. *Nature*, **437**, 640 (2005).
3. Verdager A., Sacha G.M., Bluhm H., Salmeron M. *Chem. Rev.*, **106**, 1478 (2006).
4. Chaplin M.F., in *Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes* (London: Springer, 2010).
5. Yavari F., Kritzing C., Gaire C., Song L., Gulapalli H., Borca-Tasciuc T., Ajayan P.M., Koratkar N. *Small*, **6**, 2535 (2010).
6. Casiraghi C., Pisana S., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 233108 (2007).
7. Berciaud S., Ryu S., Brus L.E., Heinz T.F. *Nano Lett.*, **9**, 346 (2009).
8. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Grigorenko A.N., Konov V.I. *Opt. Laser Technol.*, **69**, 34 (2015).
9. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
10. Klar P., Casiraghi C. *Phys. Status Solidi C*, **7** (11-12), 2735 (2010).
11. Dhar S., Roy Barman A., Ni G.X., Wang X., Xu X.F., Zheng Y., et al. *AIP Adv.*, **1**, 022109 (2011).
12. Asay D.B., Barnette A.L., Kim S.H. *Effect of Water Adsorption on Silicon Oxide Nano-asperity Adhesion, in Ambient Conditions, Contact Angle, Wettability and Adhesion* (Leiden, The Netherlands: Koninklijke Brill NV, 2009, vol. 6, p. 65).
13. Kononenko V.V., Zavedeev E.V., Latushko M.I., Konov V.I. *Laser Phys. Lett.*, **10**, 036003 (2013).
14. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. *Nano Lett.*, **8** (3), 902 (2008).
15. Jang W., Chen Z., Bao W., Lau C.N., Dames C. *Nano Lett.*, **10**, 3909 (2010).
16. Freitag M., Steiner M., Martin Y., Perebeinos V., Chen Z., Tsang J.C., Avouris P. *Nano Lett.*, **9**, 1883 (2009).
17. Chen Z., Jang W., Bao W., Lau C.N., Dames C. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 161910 (2009).
18. Shahil K.M.F., Balandin A.A. *Solid State Commun.*, **152**, 1331 (2012).
19. 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).
20. Skulason H.S., Gaskell P.E., Szkopek T. *Nanotechnology*, **21**, 295709 (2010).
21. Yuk J.M. et al. *Science*, **336**, 61 (2012).
22. Algara-Siller G., Lehtinen O., Wang F.C., Nair R.R., Kaiser U., Wu H.A., Geim A.K., Grigorieva I.V. *Nature (Research Letter)*, **519**, 443 (2015).