

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ПРЯМОЙ ПЕРЕНОС НАНОПОЛОС ГРАФЕНА

© 2022 г. М. С. Комленок^{1,*}, П. В. Федотов^{1,2}, Н. Д. Курочицкий¹,
А. Ф. Попович^{1,3}, П. А. Пивоваров^{1,**}

Представлено академиком РАН В.И. Коновым 28.04.2022 г.

Поступило 29.04.2022 г.

После доработки 29.04.2022 г.

Принято к публикации 04.05.2022 г.

Перенос синтезированных нанополос графена с исходными характеристиками, полученными на ростовой поверхности, – актуальная и сложная задача. Лазерные методы отлично себя зарекомендовали в качестве деликатного, избирательного инструмента переноса углеродных наноматериалов. Простота реализации лазерных методик уменьшает число промежуточных манипуляций с переносимым материалом, повышая сохранность его структуры. В настоящей работе исследован и реализован блистерный лазерно-индуцированный прямой перенос графеновых нанополос высокого качества с металлической поверхности на SiO₂/Si-подложку. Изучено влияние параметров роста и метода переноса на структуру перенесенных углеродных участков. Сохранение исходной кристаллической структуры перенесенных атомарно-точных нанополос графена подтверждено спектроскопией комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: нанополосы графена, лазерно-индуцированный прямой перенос, наноматериалы, синтез наноматериалов

DOI: 10.31857/S2686740022040058

ВВЕДЕНИЕ

Атомарно-точные полосы графена, шириной 1–2 нм, обладают уникальными свойствами и перспективны в различных прикладных областях [1–6]. Такой наноразмер по двум направлениям дает выраженную резонансную электронную структуру. При этом положение резонансных особенностей зависит от периодической кристаллической структуры нанополос графена (НПГ), определяющей также ширину запрещенной зоны [7]. Запрещенная зона увеличивается при уменьшении ширины НПГ, а плотность электронных состояний имеет резонансный вид, и в них преобладает экситонное оптическое возбуждение [8, 9].

В настоящее время получением НПГ занимаются всего несколько научных групп в мире. Синтез НПГ впервые был успешно осуществлен экспериментально лишь несколько лет назад с использованием рекристаллизованных подложек из благородных металлов в сверхвысоком вакууме методом “bottom-up” [10–12]. Задача по манипулированию таким наноматериалом является актуальной, так как использование стандартных литографических технологий затруднительно по нескольким причинам. Во-первых, синтез НПГ – достаточно трудоемкая процедура, а для изготовления, например, транзисторов из такого полупроводникового материала с помощью литографии требуется большое количество материала для покрытия подложек целиком. Во-вторых, у пленок НПГ низкая адгезия к подложке, и из-за этого они не могут выдерживать литографическую технологию создания транзистора, в которой требуется многократное использование резистов для формирования металлических контактов и формирования транзисторного канала. В этой работе впервые демонстрируется возможность манипулирования НПГ с помощью метода лазерного переноса, который был ранее успешно применен для печати других углеродных наноматериалов [13, 14]. Лазерные методы переноса позволяют осуществлять адресный перенос участков задан-

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Московская обл., Россия

³Фрязинский филиал Института радиотехники
и электроники им. В.А. Котельникова

Российской академии наук,
Фрязино, Московская обл., Россия

*E-mail: komlenok@nsc.gpi.ru

**E-mail: p_pivovarov@hotmail.com

ного размера, с возможностью тонкой подстройки параметров лазерного воздействия (рабочая длина волны излучения, длительность, интенсивность и пространственный профиль воздействия) и конфигурации переносимых структур. Основным преимуществом таких методов, помимо селективности воздействия, является минимизация промежуточных манипуляций с переносимым материалом. Мы используем так называемый блистерный лазерно-индуцированный прямой перенос (BLIFT), при котором короткоимпульсный лазерный нагрев тонкого слоя металлического поглотителя на прозрачной для излучения подложке вызывает повышение давления и быстрое образование кавитационного пузыря или так называемого блистера, что приводит к высвобождению переносимого материала в направлении распространения лазерного пучка к приемной – акцепторной поверхности. В данном случае металлический слой служит не только для поглощения лазерного излучения и создания импульса переноса, но и для защиты от фотовоздействия на переносимый материал, что особенно актуально для углеродных наноматериалов. Выбор параметров и, в частности, толщины пленки металла определяет ее целостность после завершения воздействия, так как порог лазерной абляции металлической пленки зависит от ее толщины [15, 16] и может во многом определять результаты переноса. Успешная реализация данного подхода открывает возможности для создания микроустройств на основе перспективного нового углеродного наноматериала.

ОБРАЗЦЫ С НАНОПОЛОСАМИ ГРАФЕНА И МЕТОД ПЕРЕНОСА

Техника блистерного лазерно-индуцированного прямого переноса предполагает наличие двух типов образцов: доноров, с них производится перенос, и приемных подложек – акцепторов. В настоящих экспериментах доноры подготавливались в два этапа. Сначала формировался металлический слой титана на поверхности полированной пластины из монокристаллического сапфира, который служил поглотителем энергии импульсного лазерного излучения. Такой слой поглотителя контролируемой толщины наносился в вакуумной камере при давлении 10^{-5} мбар за счет нагрева до 1800°C титановой проволоки толщиной 1 мм с содержанием $\text{Ti} > 99.99\%$ в молибденовой лодочке при пропускании через нее тока. Изменяя навеску металла в камере, можно менять конечную толщину пленки на подложке. В наших экспериментах мы получали толщины титановой пленки 500 и 1000 нм. Такие толщины, как было ранее определено экспериментально [16, 17], оптимально подходят для блистерного лазерного переноса углеродных материалов. На следующем этапе на металл наносился слой НПГ.

Формирование слоя нанополос графена проходило также в два этапа. На первом важном этапе синтезировались образцы атомарно-точных НПГ методом модифицированного химического газофазного осаждения на основе подхода “bottom-up” [18, 19]. В качестве прекурсора использовались молекулы дибром-биантрацен (ДББА). Рост осуществлялся на никелевой фольге отожженной при температуре 1000°C в течение 10 мин в потоке H_2 . Запаянную в вакууме стеклянную ампулу с никелевой фольгой и порошком прекурсора помещали в кварцевый трубчатый реактор и подвергали отжигу при температуре 190°C для индуцирования дегалогенирования и полимеризации молекул ДББА на металлической фольге с формированием пленок из интермедиа-та – полиантрилена (ПА). Толщина таких пленок регулировалась временем отжига. Последующий дополнительный отжиг образцов при температуре 340°C приводил к индуцированию циклодегидрирования, которое вызывает преобразование ПА-олигомеров в планарные нанополосы графена. Типичный спектр удачно синтезированных пленок на ростовой поверхности никеля, представленный на рис. 1, обладает всеми признаками атомарно-точных нанополос графена шириной 7 атомов углерода с краем типа “кресло” и атомами водорода по краям (7-аНПГ) [18, 22].

Перенос пленок НПГ с никелевой фольги на титановую пленку, осажденную на сапфировую подложку, мы производили двумя методами: с использованием слоя полиметилметакрилата (ПММА) для стабилизации слоя НПГ и без использования ПММА. Перед переносом НПГ были промыты в изопропанол и толуоле для удаления остаточных олигомеров ПА. В первом методе переноса пленка ПММА наносилась со стороны слоя НПГ на никелевой фольге методом “spin-coating” и отжигалась в течение 2 мин при температуре 170°C . Затем никелевая фольга с НПГ и ПММА погружалась в раствор серной кислоты (10%) на сутки, в течение которых слой НПГ с ПММА отщеплялся от фольги. Полученная пленка промывалась в воде, переносилась на сапфировую подложку со слоем титана, так, чтобы металлический слой контактировал со слоем НПГ, и высушивалась. Слой ПММА удалялся в ацетоновой ванне в течение 30 мин. Во втором методе формирования слоя НПГ на титановой пленке без использования ПММА никелевая фольга с синтезированными НПГ также погружалась в раствор серной кислоты (10%) на сутки, в течение которых пленка НПГ отщеплялась от фольги и всплывала. Далее пленка подлавливалась на сапфировую подложку с титановым покрытием, промывалась в воде, высушивалась и отжигалась при 80°C в течение 5 мин.

В итоге были получены образцы – доноры, состоящие из пропускающей лазерное излучение

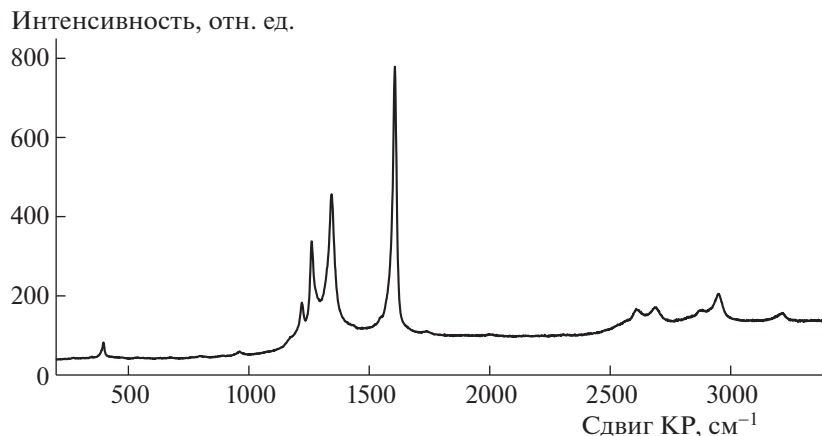


Рис. 1. Характерный спектр КР света 7-аНПГ на ростовой поверхности никелевой фольги.

сапфировой подложки и поглощающего излучение слоя титана со слоем 7-аНПГ. На пленку Ti толщиной 1000 нм был нанесен слой 7-аНПГ с использованием ПММА, а на пленку толщиной 500 нм – слой 7-аНПГ без использования ПММА.

В качестве приемной площадки или так называемого акцептора были выбраны кремниевые подложки со слоем двуоксида кремния (SiO_2) толщиной 90 нм, который дает хороший контраст с графеном в видимом диапазоне длин волн, позволяя контролировать состояние углеродных материалов на таких подложках оптическими методами [21].

Помимо оптического микроскопа Axiotech 25HD (Carl Zeiss) и сканирующего интерференционного микроскопа ZYGO NewView 5000) для визуального контроля слоев нанополос на подложках мы использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN Mira 3. Механические напряжения, состав и кристаллическую структуру углеродного наноматериала до и после лазерного воздействия, как на исходных подложках, так и на приемных подложках, контролировались с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и спектрометра Horiba Lab RAM HR Evolution (спектральное разрешение 1 см^{-1}), оснащенного диодным лазером (длина волны 532 нм).

Применяемая в наших экспериментах техника блистерного лазерного переноса в целом повторяет успешно использованную нами ранее в исследованиях по лазерной печати однослойного графена и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [16, 17]. Лазерное импульсное воздействие в таком методе приводит к быстрому образованию пузыря – блистера на пленке металлического поглотителя, вызывая выброс углеродного слоя в направлении акцептора, за счет роста давления между сапфировой подложкой донора и

слоем поглотителя при его нагреве и поверхностной абляции металла. Подложки доноров и акцепторов в настоящем исследовании располагались в непосредственном контакте друг с другом перпендикулярно сфокусированному излучению эксимерного лазера KrF (длина волны 248 нм, длительность импульса 20 нс). Лазерный пучок направлялся вертикально вниз на металлический слой поглотителя через квадратную маску и сапфировую подложку. При этом маска вырезает центральную однородную по распределению энергии часть лазерного пучка. В проекционной схеме изображение маски в фокусе уменьшалось в 20 раз в пятно $60 \times 60 \text{ мкм}^2$. В экспериментах плотность энергии лазерного излучения в области воздействия варьировалась в диапазоне от 0.3 до 5.6 Дж/см^2 , выбранном по нашим предыдущим экспериментам по лазерному переносу, в зависимости от толщины слоя металлического поглотителя. Детально со схемой переноса можно ознакомиться в одной из наших предыдущих работ [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны снимки сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) участков поверхности доноров с НПГ. В синтезированных слоях НПГ нанополосы на никелевой поверхности формируют области, подобные пучкам, характерный размер которых, как правило, порядка 1 мкм. При переносе с ростовой поверхности никеля на титановую пленку на доноре пучки сминаются с образованием развитой поверхности характерного вида (рис. 2а–2г). Наблюдаемые на снимках различия в морфологии поверхности образцов с 500 и 1000 нм Ti мы связываем с различиями методов переноса НПГ с никелевой фольги на титан. Применение пленок ПММА как каркаса для слоя НПГ при переносе с ростовой поверх-

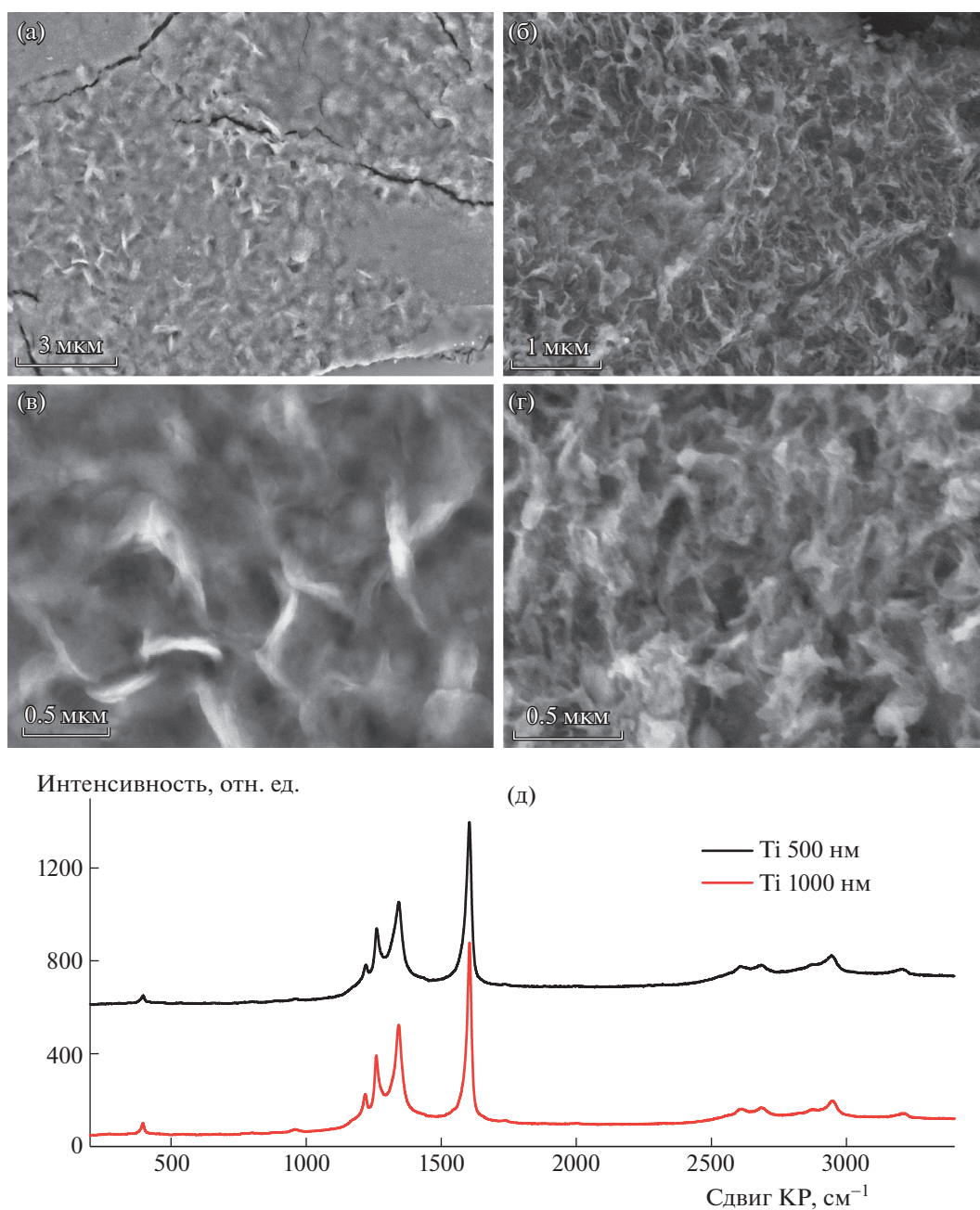


Рис. 2. Снимки СЭМ-поверхности донора с нанополосами графена на Ti 500 нм (а, в) и Ti 1000 нм (б, г) и сравнение спектров КР света для образцов на разных толщинах металла (д).

ности на пленку титана позволяет лучше сохранять его целостность (избегать появления трещин) и исходную структуру.

Спектральный анализ доноров со слоями НПП показывает сохранение всех характерных маркеров исходных 7-аНПП в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света (рис. 2д) [20, 22–25] для обоих типов образцов. Самые интенсивные моды – это основные моды 7-аНПП, а именно G-мода (1605 см⁻¹) и D-мода (1343 см⁻¹). G-мода 7-аНПП аналогична G-моду графена, однако она

может быть расщеплена на две компоненты G⁺ и G⁻. В графене D-мода – это процесс второго порядка в присутствии дефектов, однако при переходе к нанополосам графена D-мода становится процессом КР первого порядка, поэтому интенсивность данной моды в НПП достаточно высокая. Две спектральные особенности на частотах 1220 и 1260 см⁻¹ ассоциированы с вибрационными модами изгиба в плоскости C–H-связей на краях НПП типа “кресло” [25].

Ранее в экспериментах по переносу графена и ОУНТ нами использовались слои металлического поглотителя различной толщины от 400 нм до 3 мкм, выбор которых был обусловлен нагревом и величиной импульса передаваемого переносимому участку углеродного материала при поглощении лазерного излучения с ростом плотности энергии в импульсе может приводить к частичной или полной абляции слоя поглотителя и загрязнению нанополос, а также сильному нагреву и повреждению переносимых участков. В наших условиях глубина прогрева титана за время действия лазерного импульса будет сравнима или меньше толщины металлической пленки $\sim \sqrt{\chi\tau} = 400$ нм, $\chi \approx 7-9 \times 10^{-6}$ м²/с – температуропроводность титана при температурах до 2000 К, $\tau = 20$ нс – длительность лазерного импульса. В то же время малая энергия в импульсе переноса может не позволить “сбросить” с донора на акцептор нанополосы. Величина импульса, необходимого для переноса, определяется помимо вкладываемой энергии массой переносимого участка (т.е. объемом (площадью и толщиной) углеродного материала) и связью этого участка с остающимся на доноре слоем. Визуальный контроль синтезируемых нанополос на ростовой поверхности никеля и продолжительность первичного отжига во время синтеза НПГ позволили предположить, что масса переносимого материала будет сравнима с ранее перенесенными ОУНТ, а не нанослоев графена, поэтому для экспериментов была выбрана начальная толщина металла в 500 нм, ранее успешно использованная нами при переносе ОУНТ [16]. Вторая выбранная толщина слоя Ti в 1 мкм – также экспериментально установлена ранее, как минимальная толщина слоя поглотителя при успешном переносе более легких участков однослойного графена [17].

Серии импульсных воздействий производились начиная с минимальных плотностей энергии в пучке при визуальном контроле со стороны сапфировой подложки камерой высокого разрешения с объективом с увеличением 50× за образованием пузыря (начальный уровень) на поверхности титана и заканчивая максимальными значениями, отвечающими появлению признаков сквозной абляции слоя металла. Таким образом, были определены рабочие диапазоны плотностей энергии. Для образца с пленкой титана толщиной 500 нм он оказался 0.3–0.9 Дж/см², для образца с металлической пленкой толщиной 1000 нм – 1.5–5.6 Дж/см².

С ростом толщины пленки возрастает и плотность энергии лазерного излучения, при которой формируется пузырь – блистер, приводящий к выбросу углеродного слоя в направлении акцептора, в том числе из-за поверхностной абляции металла, вклад от которой должен возрастать с

ростом энергии. На пленках толщиной 500 нм области лазерного воздействия со стороны слоя нанополос почти во всем диапазоне использованных энергий хорошо заметны (рис. 3а). В этом случае с ростом плотности энергии лазерного излучения количество сбрасываемого из пятна излучения в сторону акцептора углеродного слоя постепенно приближается к 100%. В то же время при заметном увеличении используемых в эксперименте максимальных значений плотности энергии на образцах с большей толщиной (1000 нм) пленки металла следы воздействия со стороны НПГ практически незаметны (рис. 3б). Визуально обнаруживаемые признаки отлета НПГ проявляются только при максимальных использованных интенсивностях.

Такое поведение, по всей видимости, связано не только с ростом толщины стенок блистера (пленки титана) и меньшим нагревом в области воздействия из-за рассеяния тепла латерально, но и с сохранением более связанного состояния нанополос друг с другом после переноса с ростовой никелевой поверхности на титан при использовании ПММА. Для увеличения доли переносимого слоя НПГ на подложки акцептора, возможно, потребуется отработка методики предварительной обрезки слоя НПГ по границам области лазерного облучения.

При значительных различиях морфологии поверхности донора на стороне НПГ после лазерного воздействия различия вида областей с перенесенным материалом на поверхность акцептора не столь очевидны. На рис. 3в–3е показаны снимки СЭМ перенесенных на акцептор участков, соответствующих показанным донорам. В обоих случаях (500 и 1000 нм Ti) при переносе наблюдается фрагментация исходного слоя НПГ и разлет фрагментов по площадям, заметно превышающим площадь пятна лазерного облучения. При этом снимки СЭМ отдельных участков перенесенного материала (рис. 3д, е) с большим разрешением показывают сохранение исходной морфологии поверхности (в сравнении с рис. 2б, г) слоя НПГ на участках площадью ~ 10 мкм. Для перенесенных участков при использовании более тонкой пленки металла характерны заметные искривления их поверхности (рис. 3в) и плохой контакт с кремниевой поверхностью акцептора, о чем свидетельствует худшее стекание заряда при измерениях в СЭМ, проявляющееся в засветке участков на изображении. К таким последствиям лазерного переноса приводит, по нашему мнению, частичная фрагментация слоя НПГ еще в процессе переноса с ростовой поверхности никеля на титан без использования связующей пленки ПММА, переносимые таким методом НПГ изначально хуже контактируют друг с другом и легче фрагментируются с большим разлетом вдоль поверхности акцептора. В пользу этого утверждения

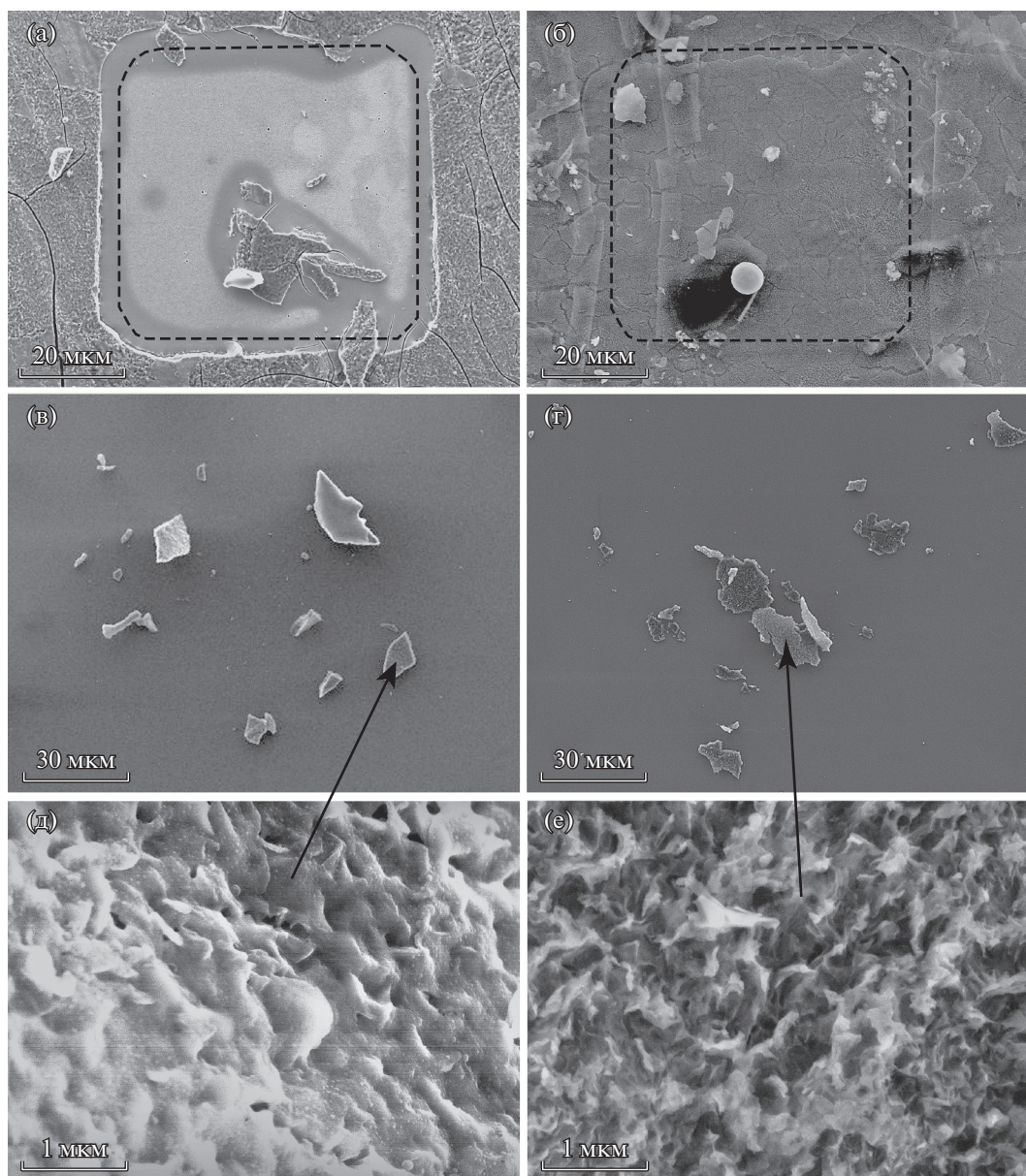


Рис. 3. Снимки СЭМ-поверхности доноров (а, б) (пунктиром показан контур лазерного пятна на поверхности) и акцепторов (в–е) после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.6 Дж/см^2 на образец с пленкой Ti толщиной 500 нм (а, в, д) и с плотностью энергии 5.2 Дж/см^2 на образец с пленкой Ti толщиной 1000 нм (б, г, е).

также говорит суммарная площадь удаленного с донора слоя НПГ и перенесенного материала на SiO_2 : на акцепторе, напротив зоны воздействия, обнаруживается сравнимое количество перенесенного материала при отмеченном выше заметно меньшем сбросе НПГ с донора на пленку Ti толщиной 1000 нм по сравнению с образцом с более тонким слоем металла.

При элементном анализе СЭМ-признаков остатков ПММА и других загрязнений в перенесенных участках до абляционного появления капель титана на SiO_2 не обнаружено. Анализ с по-

мощью спектроскопии КР света областей на акцепторе с признаками переноса показал наличие НПГ. В материале, перенесенном как с 500 нм пленки титана, так и с 1000 нм , на спектрах КР (рис. 4) наблюдаются все характерные моды исходных НПГ (на рис. 4 исходные спектры КР представлены для сравнения серым цветом) без заметных изменений ширины линий, их относительных интенсивностей и положения. То есть при лазерной печати сохраняются структурные особенности и напряжения синтезированных нанополос графена.

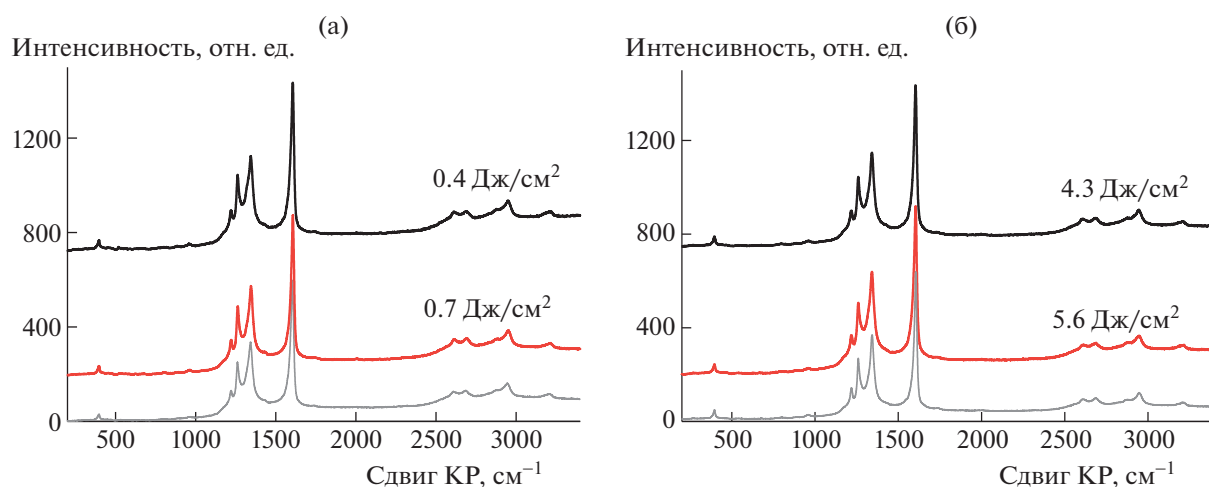


Рис. 4. Спектры КР с перенесенного материала с образцов с Ti 500 нм (а) и Ti 1000 нм (б) при разных плотностях энергии лазерного излучения. Серые кривые – исходные спектры КР на металлической пленке.

Характерной особенностью узких НПП является дыхательная мода, которая расположена в низкочастотной области спектра и связана с относительным колебательным движением противоположных по ширине краев нанополос графена. Частота дыхательных мод НПП увеличивается с уменьшением ширины нанополосы [24]. Пик, расположенный на частоте 396 см^{-1} и соответствующий известному экспериментальному [20] и теоретическому [24] значению частоты дыхательных мод для 7-аНПП, можно наблюдать как в исходной пленке (рис. 1, рис. 2д), так и на перенесенных участках (рис. 4). Также можно наблюдать в перенесенном материале спектральные особенности НПП в высокочастотной области спектра ($2550\text{--}3250\text{ см}^{-1}$), которые ассоциированы с модами второго порядка характерных мод НПП и имеют интенсивности, близкие к исходным на спектрах КР-доноров (рис. 2д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработка получения образцов для блистерного лазерного переноса на основе атомарно-точных нанополос графена шириной 7 атомов углерода с краем типа “кресло” и проведенные исследования по лазерному воздействию на такие структуры показали возможность осуществления успешного прямого лазерного переноса нового перспективного углеродного наноматериала участками с площадью $\sim 10\text{ мкм}$ и с сохранением всех структурных особенностей и целостности отдельных нанополос. Обозначенные в исследованиях проблемы с сохранением целостности облучаемых микрообластей в процессе переноса будут решаться в дальнейших экспериментах. Простота реализации и масштабирование использованной методики лазерного переноса перспективны для изго-

товления массивов полевых эмиттеров или транзисторов на основе нанополос графена.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-72-10158). Синтез нанополос графена на никелевой фольге выполнен при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bennett P.B., Pedramrazi Z., Madani A., Chen Y.-C., de Oteyza D.G., Chen C., Fischer F.R., Crommie M.F., Bokor J. Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103 (25). 253114. <https://doi.org/10.1063/1.4855116>
2. Llinas J.P., Fairbrother A., BorinBarin G., Shi W., Lee K., Wu S., Yong Choi B., Braganza R., Lear J., Kau N., Choi W., Chen C., Pedramrazi Z., Dumsloff T., Narita A., Feng X., Mullen K., Fischer F., Zettl A., Ruffieux P., Yablonovitch E., Crommie M., Fasel R., Bokor J. Short-channel field-effect transistors with 9-atom and 13-atom wide graphene nanoribbons // *Nat. Commun.* 2017. V. 8 (1). P. 633. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00734-x>
3. Chen Z., Zhang W., Palma C.A., Lodi Rizzini A., Liu B., Abbas A., Richter N., Martini L., Wang X.Y., Cavani N., Lu H., Mishra N., Coletti C., Berger R., Klappenberger F., Klaui M., Candini A., Affronte M., Zhou C., De Renzi V., Del Pennino U., Barth J.V., Rader H.J., Narita A., Feng X., Mullen K. Synthesis of Graphene Nanoribbons by Ambient-Pressure Chemical Vapor Deposition and Device Integration // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138 (47). 15488. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10374>
4. Liu M., Tjiu W.W., Pan J., Zhang C., Gao W., Liu T. One-step synthesis of graphene nanoribbon-MnO₂ hybrids and their all-solid-state asymmetric supercapaci-

- tors // *Nanoscale*. 2014. V. 6 (8). 4233.
<https://doi.org/10.1039/C3NR06650A>
5. *Li L., Raji A.R., Fei H., Yang Y., Samuel E.L., Tour J.M.* Bandgap Engineering of Coal-Derived Graphene Quantum Dots // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5 (14). 6622.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b01419>
 6. *Sevincli H., Sevik C., Cain T., Cuniberti G.* A bottom-up route to enhance thermoelectric figures of merit in graphene nanoribbons // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. 1228.
<https://doi.org/10.1038/srep01228>
 7. *Barone V., Hod O., Scuseria G.E.* Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons // *Nano Lett.* 2006. V. 6 (12). 2748 (2006).
<https://doi.org/10.1021/nl0617033>
 8. *Yang L., Park C.H., Son Y.W., Cohen M.L., Louie S.G.* Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 99 (18). 186801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.186801>
 9. *Son Y.W., Cohen M.L., Louie S.G.* Energy Gaps in Graphene Nanoribbons // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. 089901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216803>
 10. *Kimouche A., Ervasti M.M., Drost R., Halonen S., Harju A., Joensuu P.M., Sainio J., Liljeroth P.* Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. 10177.
<https://doi.org/10.1038/ncomms10177>
 11. *Ruffieux P., Wang S., Yang B., Sanchez-Sanchez C., Liu J., Dienel T., Talirz L., Shinde P., Pignedoli C.A., Passerone D., Dumslaff T., Feng X., Mullen K., Fasel R.* On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology // *Nature*. 2016. V. 531 (7595). 489.
<https://doi.org/10.1038/nature17151>
 12. *Talirz L., Ruffieux P., Fasel R.* On-Surface Synthesis of Atomically Precise Graphene Nanoribbons // *Adv. Mater.* 2016. V. 28 (29). 6222.
<https://doi.org/10.1002/adma.201505738>
 13. *Komlenok M.S., Kudryavtsev O.S., Pasternak D.G., Vlasov I.I., Konov V.I.* Blister-based laser-induced forward transfer of luminescent diamond nanoparticles // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2021. V. 218 (5). 2000269.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202000269>
 14. *Arutyunyan N.R., Komlenok M.S., Kononenko T.V., Dezhkina M.A., Popovich A.F., Konov V.I.* Printing of single-wall carbon nanotubes via blister-based laser-induced forward transfer // *Las. Phys.* 2019. V. 29 (2). 026001.
<https://doi.org/10.1088/1555-6611/aaf644>
 15. *Жигарьков В.С., Минаев Н.В., Юсупов В.И.* Разрушение поглощающих металлических пленок при лазерной печати гелевыми микрокаплями // *Квантовая электроника*. 2020. № 50(12). С. 1134.
<https://doi.org/10.1070/QEL17426>
 16. *Dezhkina M.A., Komlenok M.S., Pivovarov P.A., Rybin M.G., Arutyunyan N.R., Popovich A.F., Obraztsova E.D., Konov V.I.* Blister-based laser-induced forward transfer of 1D and 2D carbon nanomaterials // *J. of Physics: Conference Series*. 2020. V. 1571 (1). 012007.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1571/1/012007>
 17. *Komlenok M.S., Pivovarov P.A., Dezhkina M.A., Rybin M.G., Savin S.S., Obraztsova E.D., Konov V.I.* Printing of Crumpled CVD Graphene via Blister-Based Laser-Induced Forward Transfer // *Nanomaterials*. 2020. 10. 1103.
<https://doi.org/10.3390/nano10061103>
 18. *Fedotov P.V., Rybkovskiy D.V., Chernov A.I., Obraztsova E.A., Obraztsova E.D.* Excitonic Photoluminescence of Ultra-Narrow 7-Armchair Graphene Nanoribbons Grown by a New “Bottom-Up” Approach on a Ni Substrate under Low Vacuum // *J. Phys. Chem. C*. 2020. 124. 47. 25984–25991.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07369>
 19. *Fedotov P.V., Rybkovskiy D.V., Novikov I.V., Obraztsova E.D.* Optical Properties of 3-Armchair Graphene Nanoribbons Produced by a Combination of Chemical Vapor Deposition with a Bottom-up Approach // *Phys. Status Solidi B*. 2022. online.
<https://doi.org/10.1002/pssb.202100501>
 20. *Cai J., Ruffieux P., Jaafar R., Bieri M., Braun T., Blankenburg S., Muoth M., Seitsonen A.P., Saleh M., Feng X.* Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons // *Nature*. 2010. V. 466. P. 470–473.
<https://doi.org/10.1038/nature09211>
 21. *Blake P., Hill E.W., Castro Neto A.H.* Making graphene visible // *Appl. Phys. Lett.* 2007. 91. 063124.
<https://doi.org/10.1063/1.2768624>
 22. *Huang H., Wei D., Sun J., Wong S.L., Feng Y.P., Neto A.H., Wee A.T.* Spatially Resolved Electronic Structures of Atomically Precise Armchair Graphene Nanoribbons // *Sci. Rep.* 2012. 2. 983.
<https://doi.org/10.1038/srep00983>
 23. *Borin Barin G., Fairbrother A., Rotach L., Bayle M., Paillet M., Liang L., Meunier V., Hauert R., Dumslaff T., Narita A.* Surface-Synthesized Graphene Nanoribbons for Room Temperature Switching Devices: Substrate Transfer and ex Situ Characterization // *ACS Applied Nano Materials*. 2019. № 2. P. 2184–2192.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00151>
 24. *Zhou J., Dong J.* Vibrational property and Raman spectrum of carbon nanoribbon // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. 173108.
<https://doi.org/10.1063/1.2800796>
 25. *Gillen R., Mohr M., Thomsen C., Maultzsch J.* Vibrational properties of graphene nanoribbons by first-principles calculations // *Phys. Rev. B*. 2009. 80. 155418.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155418>

LASER-INDUCED FORWARD TRANSFER OF GRAPHENE NANORIBBONS

M. S. Komlenok^a, P. V. Fedotov^{a,b}, N. D. Kurochitsky^a, A. F. Popovich^c, and P. A. Pivovarov^a

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia*

^c*Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Fryazino Branch), Russian Academy of Sciences, Fryazino, Moscow Region, Russia*

Presented by Academician of the RAS V.I. Konov

The transfer of synthesized graphene nanoribbons with initial characteristics obtained on the growth surface is an urgent and complex problem. Laser methods have proven themselves as a delicate, selective tool for the transfer of carbon nanomaterials. The ease of implementation of laser techniques reduces the number of intermediate manipulations with the transferred material, increasing the safety of its structure. In this work, direct blister-based laser-induced forward transfer of high-quality graphene nanoribbons from a metal surface onto a SiO₂/Si substrate is implemented. The effect of growth parameters and the transfer method on the structure of transferred carbon sites was studied. The retention of the original crystal structure of the transferred atomically precise graphene nanoribbons was confirmed by Raman spectroscopy.

Keywords: graphene nanoribbons, laser-induced forward transfer, nanomaterials, nanomaterial synthesis