

Применение вейвлет-преобразования к задаче обнаружения и определения положений лоренцианов $2D$ полосы рамановского спектра двухслойного графена

© Т.Е. Тимофеева[†], С.А. Смагулова, В.И. Попов

Северо-восточный федеральный университет,
677000 Якутск, Россия

(Получена 13 мая 2014 г. Принята к печати 16 декабря 2014 г.)

Показана возможность количественного определения числа слоев графена путем применения интегрального вейвлет-преобразования. Интегральное вейвлет-преобразование применено для обработки $2D$ полосы рамановских спектров однослойного графена и двухслойного графена, полученных микромеханическим отщеплением от графита и перенесенных на подложку SiO_2/Si . В результате применения вейвлет преобразования обнаружены скрытые лоренцевы пики в составе $2D$ полосы, определены их количество и положения. Координаты максимумов лоренцианов, полученные в результате вейвлет-преобразования, совпадают с данными литературы. Число обнаруженных лоренцианов подтверждает теорию возникновения этих пиков за счет процесса двойного резонанса и расщепления зонной структуры двухслойного графена.

1. Введение

В последнее десятилетие ведутся интенсивные исследования свойств материалов и структур на основе графена. Графен является двумерным углеродным материалом с уникальными свойствами. Баллистическая проводимость, высокая подвижность носителей заряда ($\sim 10^4 \text{ см}^2/\text{Вс}$ при комнатной температуре) в сочетании с механической прочностью и высокой прозрачностью делают графен перспективным материалом для практических приложений [1–4]. Наиболее простыми методами получения графена являются электростатический, химический способы и микромеханический метод отщепления от графита [1,5,6]. В графеновом материале, полученном этими методами, преобладают мультиграфеновые чешуйки, которые применяются при проведении научных исследований. Мультиграфен имеет разное число слоев, которое определяет зонную структуру мультиграфена [7]. Рамановская спектроскопия является неразрушающим и эффективным методом идентификации графена. Для более достоверного определения числа слоев дополнительно привлекают методы атомно-силовой, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Число слоев в графене оценивается по форме и ширине $2D$ пика рамановского спектра, а именно по количеству лоренцевых пиков или лоренцианов [8]. Согласно авторам работы [9], широкий $2D$ пик двухслойного графена состоит из четырех перекрывающихся лоренцианов $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$, двое из которых $2D_{1A}$, $2D_{2A}$ имеют большую интенсивность. Ширина $2D$ пика многослойного графена определяется непрерывной полосой фононных частот, поэтому вместо термина „ $2D$ пик“ часто используют термин „ $2D$ полоса“. Рамановская спектроскопия не визуализирует в отдельности лоренцианы $2D$ полосы и не идентифицирует их положения вдоль оси

рамановского сдвига. Положения, ширины и амплитуды лоренцианов определяются численным подбором и наполнением $2D$ полосы [10,11]. Значения положений лоренцианов используют для определения параметров зонной структуры двухслойного графена $E(k)$, являющихся интегралами перекрытия и переноса [10,11]. Визуальное обнаружение и определение координат скрытых лоренцевых пиков в составе огибающей их $2D$ полосы рамановского спектра возможно еще при применении вейвлет-преобразования. В данной работе предлагается применить интегральное вейвлет-преобразование к обработке $2D$ полосы рамановского спектра двухслойного графена с целью обнаружения лоренцианов в составе $2D$ полос и определения их положений.

2. Вейвлеты и интегральное вейвлет-преобразование

Термин „вейвлеты“–„маленькие волны, рябь“ был введен в середине 80-х годов Гроссманом и Морле, когда вейвлеты были применены к анализу свойств акустических и сейсмических сигналов [12]. Вейвлеты — это бесконечная система самоподобных функций ψ с конечной энергией, из которых конструируется функциональное пространство $L^2(\mathbf{R})$, определенное на всей действительной оси $\mathbf{R}(-\infty, +\infty)$. Классические вейвлеты обладают компактной областью определения. Каждая функция ψ функционального пространства $L^2(\mathbf{R})$ имеет локальное среднее значение, стремящееся к нулю при $\pm\infty$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^m \psi(x) dx = 0, \quad (1)$$

где $m = 0, 1, 2, \dots$

Дискретное вейвлет-преобразование произвольной функции $f(x) \in L^2(\mathbf{R})$ с конечной энергией представля-

[†] E-mail: titamara2013@mail.ru

ется в виде разложения в ряд:

$$f(x) = \sum_{jk=-\infty}^{\infty} c_{jk}\psi_{jk}(x), \quad (2)$$

где $\psi_{jk}(x)$ — ортонормированный базис Рисса функционального пространства $L^2(\mathbf{R})$. Вейвлеты $\psi_{jk}(x)$ строятся с помощью дискретных масштабных преобразований $1/2^j$ и сдвигов k из одного базисного вейвлета,

$$\psi_{jk}(x) = 2^{j/2}\psi(2^jx - k), \quad (3)$$

где j, k — целые числа.

Непрерывное интегральное вейвлет-преобразование функции $f(x) \in L^2(\mathbf{R})$ берется на базисе $\{\psi_{ab}(x)\} \in L^2(\mathbf{R})$:

$$f_{ab}(x) = |a|^{1/2}\psi\left(\frac{x-b}{a}\right), \quad (4)$$

конструируемого с помощью непрерывных масштабных преобразований и переносов вейвлета ψ . Базисные параметры: a — масштабный коэффициент и b — параметр сдвига имеют произвольные значения, $a \neq 0, a, b \in \mathbf{R}$. Каждая из базисных функций вейвлета ψ локализована в физическом пространстве x (или t) и характеризует некоторую пространственную (временную) частоту „ $1/a$ “.

Интегральное вейвлет-преобразование одномерного сигнала $f(x)$ вдоль координаты x состоит в его разложении по базису (4) и представляет собой свертку исследуемого сигнала с вейвлетом [13]

$$C(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{ab}^*(x)f(x)dx. \quad (5)$$

Анализ сигналов с применением вейвлет-преобразования более полный, чем анализ с применением преобразования Фурье. Известным недостатком преобразования Фурье является размазывание особенности нестационарного сигнала (разрыва, ступеньки, пика) по всему частотному диапазону спектра и порождение „паразитных“ высокочастотных составляющих, отсутствующих в исходном сигнале. Частотно-временное (координатное) представление сигнала с помощью вейвлет-преобразования лишено указанного недостатка. В отличие от преобразования Фурье, вейвлет-преобразование разлагает сигнал $f(t)$ не только по частотам, но и фильтрует $f(t)$ по временной переменной t , тогда как $f(x)$ — по пространственной переменной x . Разложение нестационарного сигнала $f(t)$ по вейвлетам позволяет распознать момент включения или выключения новой спектральной составляющей с другой частотой, обнаружить локализованные особенности сигнала $f(x)$, в частности, отдельные пики на фоне суммарной огибающей. Таким образом, для обнаружения лоренцевых пиков в составе $2D$ полосы спектра рамановского рассеяния двухслойного графена подходит вейвлет-преобразование.

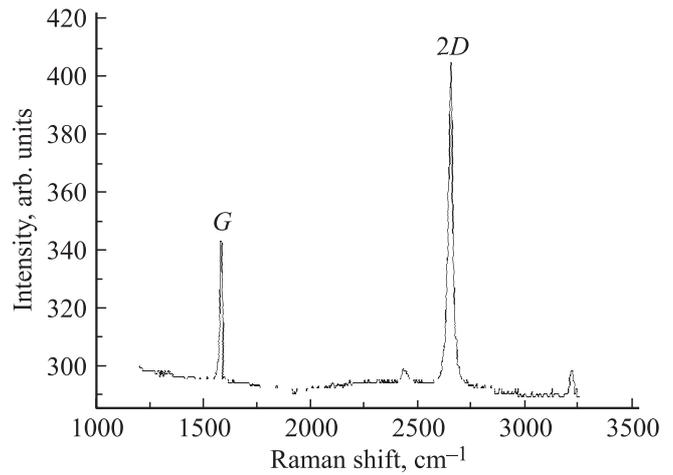


Рис. 1. Рамановский спектр однослойного графена.

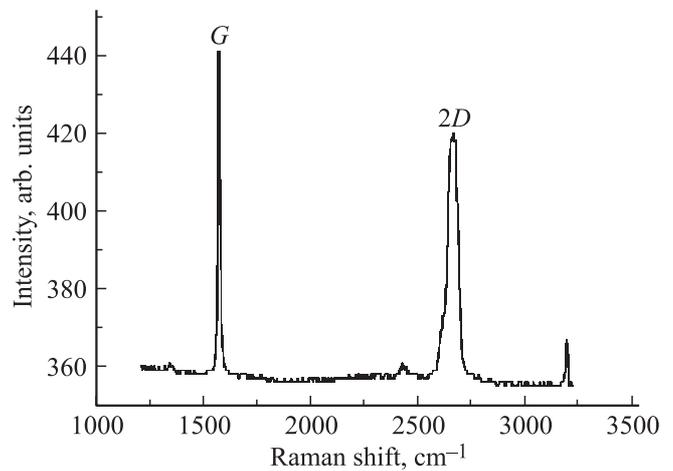


Рис. 2. Рамановский спектр двухслойного графена.

3. Рамановский спектр графена

Ниже обсуждается рамановский спектр графена, полученного методом микромеханического отщепления от высокоориентированного пиролитического графена (ВОПГ) и пересаженного на подложку из SiO₂/Si с толщиной SiO₂ в 300 нм. Рамановские спектры графена измерялись на установке „Интегра спектра“ (НТ-МДТ, Россия) в которой в качестве источника света использовался лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм. При измерениях использовалась решетка Andor Spectra с 600 шт/мм. Из спектров, полученных в результате измерения, видно, что отношение интенсивностей G и $2D$ пиков I_G/I_{2D} составляет 0.85 для однослойного графена (рис. 1) и 1.05 для двухслойного графена (рис. 2).

Различие значений I_G/I_{2D} обусловлено межслоевым взаимодействием в двухслойном графене. Как видно из рамановского спектра, координаты максимумов G пика и $2D$ пика для однослойного графена соответственно равны $\omega_G = 1586 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{2D} = 2677 \text{ см}^{-1}$, а для двух-

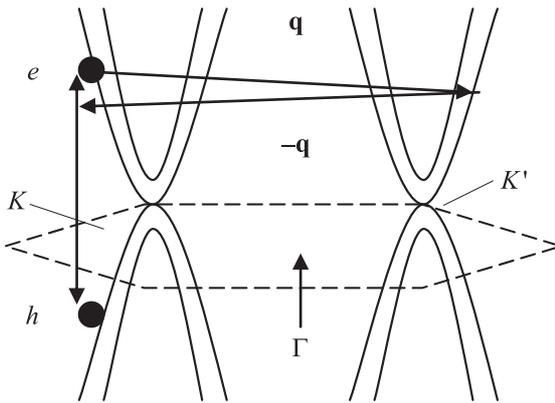


Рис. 3. Процесс двойного резонансного рассеяния света на графене. Показан один процесс из четырех [8–10]. K и K' — точки Дирана в соседних вершинах первой зоны Бриллюэна.

слоеного — $\omega_G = 1589 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{2D} \approx 2696 \text{ см}^{-1}$. Полоса $2D$ рамановского спектра двухслойного графена сдвинута в высокочастотную сторону по отношению к $2D$ пику однослойного графена, имеет более сложный профиль и большую полуширину. Полоса $2D$ двухслойного графена связана с рамановским процессом двойного резонансного рассеяния света (рис. 3), когда электрон из долины K поглощает энергию фотона лазерного излучения E_l с образованием дырки, далее электрон неупруго рассеивается из состояния \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' соседней долины K' и обратно в виртуальное состояние долины K с испусканием фононов с противоположными импульсами $\sim \pm \mathbf{q}$. Процесс завершается рекомбинацией электрона с дыркой, сопровождающейся испусканием фотона отраженного света с энергией $\sim (E_l - 2E_{ph})$ [9,10]. Возможны четыре процесса междолинного $K \leftrightarrow K'$ неупругого рассеяния света из-за расщепления валентной зоны π и зоны проводимости π^* на четыре подзоны $\pi_1, \pi_2, \pi_1^*, \pi_2^*$ в двухслойном графене. Потери энергии фотонов падающего света на возбуждение поперечных оптических колебаний атомов в плоскости графена визуализируются на рамановском спектре графена как $2D$ полоса, которая является огибающей перекрывающихся лоренцианов $2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A}, 2D_{2B}$, соответствующих четырем описанным процессам.

4. Обсуждение результатов

Для обнаружения лоренцианов $2D$ полосы рамановского спектра графена и идентификации их частотного положения, нами применены вейвлеты с нулевыми моментами—гауссов вейвлет „сомбреро“ („*gaus2*“) и „мексиканская шляпа“ („*mexh*“) [14]. Ниже приводятся результаты обработки рамановских спектров слоев однослойного и двухслойного графена, полученных методом микромеханического расщепления ВОПГ и перенесенных на подложки SiO_2/Si , вейвлетами „*mexh*“ и „*gaus2*“. На рис. 4 сверху приводится обрабатываемый

сигнал — рамановский спектр однослойного графена, а снизу — результат интегрального вейвлет преобразования сигнала $C(a, b)$. В средней части рис. 4 приводится спектрограмма анализируемого сигнала, светлые крылья по бокам центральных расширяющихся полос двух пиков соответствуют отрицательным полям вейвлетов „сомбреро“. На нижней части рис. 4 также видна форма вейвлета. Максимумы пиков $C(a, b)$ соответствуют максимумам пиков G и $2D$. Из рис. 4 видно, что $2D$ пик однослойного графена состоит из одного лоренцева пика. Значение масштабного коэффициента a определяет частоту вейвлет-преобразования $f_a \sim 1/a$. Из известного соотношения $f_a \Delta x \sim 1$, аналога соотношения неопределенности для вейвлетов, можно оценить область локализации искомого пика вдоль оси частот (ω), обозначенной на приведенных графиках как „*space b(N)*“

$$\Delta x \sim 1/f_a \sim a. \quad (6)$$

Величину локализации при $a = 1$ в грубом приближении можно оценить по протяженности или компактной области определения вейвлета. С ростом значения масштабного коэффициента a ширина пиков на спектрограмме линейно расширяется пропорционально a согласно соотношению (6).

При $a > 1$ для грубой оценки ширины лоренцевых пиков можно использовать формулу $\Delta\omega \sim a \cdot \Delta\omega$ ($\Delta\omega$ — значение центральной части вейвлета). При $a = 1$ для вейвлета „*mexh*“ $\Delta\omega = 3.2$, а для вейвлета „*gaus2*“ $\Delta\omega = 2.5$. Для однослойного графена выбор параметра a можно произвести по равенству площади $2D$ пика рамановского спектра и значения выражения (5). При $a \sim 7$ полуширина пика $2D$ пика составит $7.0 \cdot 2.5 \approx 18 \text{ см}^{-1}$ для вейвлета „*gaus2*“, а экспериментальное значение, определяемое из рамановского спектра, составляет $\sim 21 \text{ см}^{-1}$. Линейное разрешение

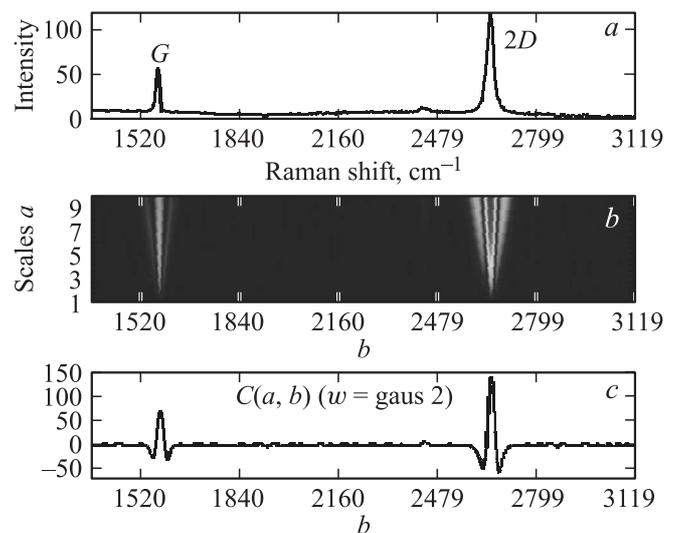


Рис. 4. a — рамановский спектр однослойного графена, b — спектрограмма монослоя графена, c — вейвлет-коэффициент $C(a, b)$ при $a = 5$.

суперпозиции вейвлетов при $a = 1$ составляет $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Отношение высот пиков на нижнем графике $C(a, b)$ составляет $I_{2D}/I_G \approx 0.41$, что близко к значению отношения интенсивностей пиков $I_{2D}/I_G \approx 0.39$, вычисленному из рамановского спектра.

На рис. 5 и 6 приведены результаты обработки 2D полосы для двухслойного графена, снятой с применением решетки Andor Spectra 1600 шт/мм с разрешением в 0.6 см^{-1} , вейвлетами „mexh“ и „gaus2“. Применение интегрального вейвлет-преобразования к анализируемому сигналу — 2D полосы — позволяет обнаружить наличие четырех лоренцианов. Максимумы пиков $C(a, b)$ соответствуют максимумам пиков $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$,

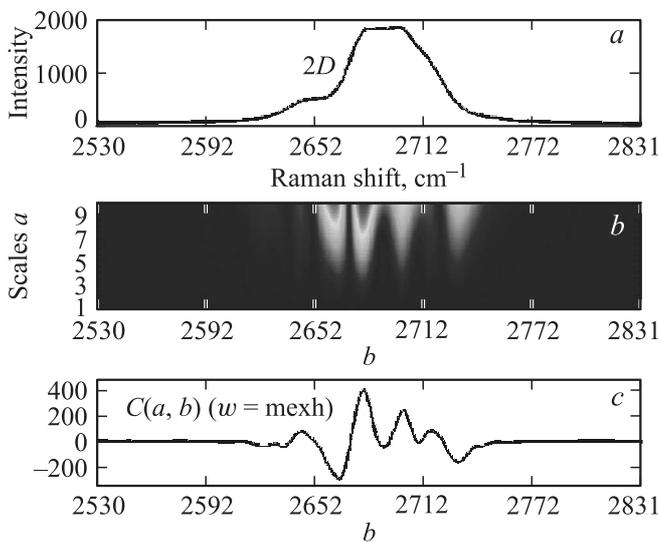


Рис. 5. *a* — рамановский спектр двухслойного графена, *b* — спектрограмма двухслойного графена, *c* — вейвлет-коэффициент $C(a, b)$ при $a = 5$.

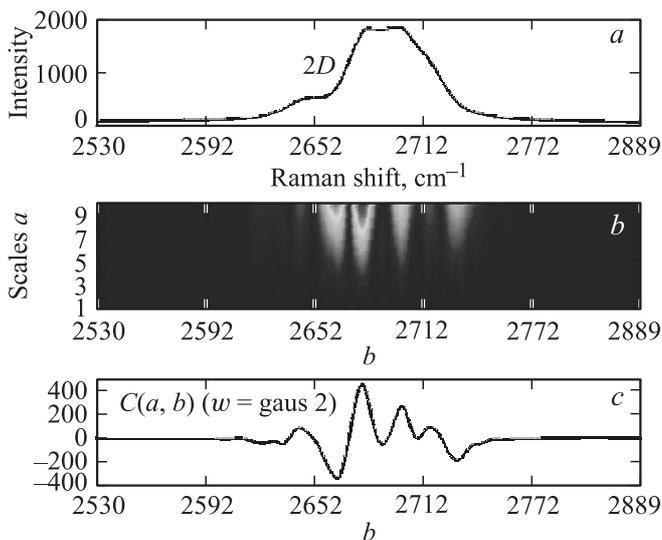


Рис. 6. *a* — рамановский спектр двухслойного графена, *b* — спектрограмма двухслойного графена, *c* — вейвлет-коэффициент $C(a, b)$ при $a = 7.5$.

Координаты максимумов лоренцианов 2D полосы рамановского спектра двухслойного графена

Лоренцевы пики 2D полосы	Положения максимумов ω (см^{-1})		
	Данные [11]	Результаты применения	
		вейвлет „mexh“	вейвлет „gaus2“
$2D_{1A}$	2650	2646.2	2646.2
$2D_{1B}$	2680	2680.0	2680.6
$2D_{2A}$	2703	2701.0	2701.0
$2D_{2B}$	2720	2719.0	2718.4

$2D_{2B}$, приведенных в порядке их расположений вдоль оси частот слева направо. Как видно из этих рисунков, интенсивности пиков $2D_{1A}$ и $2D_{2A}$ больше чем интенсивности $2D_{1B}$ и $2D_{2B}$ пиков, что подтверждает данные литературы [8–10].

Сравнение результатов теоретических значений положений максимумов пиков $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$ дает хорошее совпадение с данными, полученными из вейвлет-преобразования 2D полосы (таблица). Погрешность определения положений пиков $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$ графена составляет (см. таблицу) 0.14%, 0.02%, 0.07%, 0.06%. Интегральное вейвлет-преобразование также применено к анализу 2D полосы трехслойного графена, полученного методом микромеханического отщепления от ВОПГ и пересаженного на подложку SiO_2/Si . В данной работе для трехслойного графена получено шесть лоренцианов.

5. Заключение

За счет механизма двойного резонансного рамановского рассеяния света и расщепления зонной структуры на четыре подзоны 2D полоса двухслойного графена состоит из четырех лоренцевых пиков $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$. Рамановская спектроскопия не визуализирует эти пики в отдельности и не идентифицирует их положения вдоль оси рамановского сдвига. Для количественного определения числа лоренцианов 2D полосы применяется известный подход, основанный на численном подборе и наполнении 2D полосы рамановского спектра лоренцианами. В этой работе применено интегральное вейвлет-преобразование, которое позволило визуально обнаружить лоренцианы в составе 2D полосы, определить их число и положения для двухслойного графена. Чешуйки однослойного и двухслойного графена были получены методом микромеханического отщепления от ВОПГ и перенесены на подложки SiO_2/Si . Полоса 2D двухслойного графена имеет более сложный профиль и широкий набор фоновых частот чем 2D пик однослойного графена. Для сравнения 2D полосы двухслойного графена с 2D пиком однослойного графена интегральное вейвлет-преобразование применено к рамановскому спектру однослойного графена. В результате примене-

ния интегрального вейвлет преобразования обнаружены четыре лоренциана для двухслойного графена, определены координаты их максимумов вдоль оси рамановского сдвига. Полученные данные совпали с данными численных расчетов, известных из литературы. Интенсивности двух центральных пиков $2D_{1A}$, $2D_{2A}$ больше чем интенсивности остальных двух крайних пиков $2D_{1B}$, $2D_{2B}$, что совпадает с данными литературы. Отличие наших данных от результатов численных расчетов состоит в том, что интенсивность пика $2D_{1A}$ заметно больше чем интенсивность пика $2D_{2A}$. Показана возможность оценки ширины лоренцианов для однослойного графена. Для случая трехслойного графена нами обнаружено шесть лоренцевых пиков. Новизна работы состоит в том, что показана возможность количественного определения числа слоев мультиграфена путем визуального обнаружения и определения числа лоренцианов на основе применения интегрального вейвлет-преобразования. Определение положений лоренцианов позволит уточнить параметры зонной структуры мультиграфена.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306** (5696), 666 (2004).
- [2] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102** (30), 10451 (2005).
- [3] K. Geim. *Science*, **324**, 1530 (2009).
- [4] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim. *Nature*, **438**, 201 (2005).
- [5] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrar, J.N. Coleman. *Nat. Nanotech.*, **3**, 563 (2008).
- [6] A.N. Sidorov, M.M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P.J. Ouseph, R.W. Cohn, G.U. Sumanasekera. *Nanotech.*, **18**, 135301 (2007).
- [7] A. Gruneis, C. Attacalite, A. Rubio, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Buchner, T. Pichler. *Phys. Rev. B*, **78**, 205425 (2008).
- [8] C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 1495(2000).
- [9] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
- [10] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Physics Reports*, **473**, 51 (2009).
- [11] M. Okato, R. Matsunaga, K. Matsuda, Satoru Masubuchi, Tomoki Machida, Yoshihiko Kanemitsu. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 151916 (2011).
- [12] Н.М. Астафьева. *УФН*, **166** (11), 1145 (1996).
- [13] К. Чуи. *Введение в вейвлет* (М., Мир, 2001) гл. 3, с. 109.
- [14] Н.К. Смоленцев. *Основы теории вейвлетов. Вейвлеты в МАТЛАБ* (М., ДМК Пресс, 2005) ч. 2, гл. 3, с. 175.

Редактор А.Н. Смирнов

Wavelet transform application to the problem of detection and location of bilayer graphene's Raman spectrum 2D band Lorentzians

T.E. Timofeeva, C.A. Smagulova, V.I. Popov

North-Eastern Federal University,
677000 Yakutsk, Russia

Abstract The possibility of quantifying of the number of graphene layers is shown by applying the integral wavelet transform. Continuous wavelet-transform is applied to the processing of Raman spectrum 2D bands of a single layer graphene and a bilayer graphene obtained by micromechanical cleavage and transferred onto a substrate SiO₂/Si. Hidden Lorentzian peaks of 2D band have been found and located, their number has been determined as a result of wavelet transform. Lorentzian peaks coordinates resulting from the continuous wavelet transform coincide with the literature data. The number of detected Lorentzians confirms the origin theory of these peaks due to double resonance process and the bilayer graphene band structure.