

Методы получения и результаты исследования свойств графена

© Я.Б. Волкова, Е.В. Резчикова, В.А. Шахнов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Рассмотрены методы получения и структуризации графеновых пленок. Дано описание интегральной методики исследования графена, синтезированного путем однократного напуска ацетиленом методом CVD, определяющим топологию, количество слоев, внедрение химических примесей, дефектов структуры и поверхностных напряжений в графене. Приведены результаты исследований тестовых структур графена методом «полуконтактной» атомно-силовой микроскопии в сочетании с методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: графен, транзисторная структура на основе графена, атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), микроرامановское картирование, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), полиметилметакрилат (ПММА).

Введение. Долгое время было принято считать, что двумерные кристаллы не могут существовать из-за своей нестабильности. Но с открытием в 2004 г. А.К. Геймом и К.С. Новоселовым аллотропной модификации углерода — графена — это положение было опровергнуто. Носители заряда в графене ведут себя как фотоны или безмассовые квазичастицы с постоянной «эффективной» скоростью света (скоростью Ферми) $v_F \approx 10^6$ м/с [1]. Это позволяет утверждать, что графен является весьма перспективным материалом для построения высокочастотного полевого транзистора [2]. Помимо возможности создания СВЧ-транзистора с частотой порядка 100 ГГц...1 ТГц [2], графен перспективен в качестве элемента микро- и наносистемной техники, например в НЭМС в качестве мембраны, поскольку обладает прочностью на разрыв порядка ~ 55 ГПа [1].

Однако технология изготовления графена с такими характеристиками очень дорога и недостаточно отработана. Основным препятствием служит то, что значительная часть времени и усилий уходит на процесс «расслаивания» углерода и получение графеновых пленок в случае механического расщепления графена. Метод CVD-синтеза позволяет с большей эффективностью, производительностью и с использованием существующего оборудования и материалов получать графен [3]. Однако он также имеет ряд недостатков, которые и рассматриваются далее.

Тестовые образцы для исследований графеновых пленок изготавливались на базе Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН), г. Черноголовка, в Лаборатории высококачественных и совершенных пленок.

Некоторые особенности технологии получения графена. Методы получения графена можно разделить на две группы по механизму формирования: механические методы отщепления или отшелушивания слоев графена от высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и методы химического осаждения из газовой фазы. Впервые отдельные графитовые плоскости были выделены с помощью клейкой ленты в 2004 г.

Метод получения графена механическим отшелушиванием ВОПГ, разработанный А.К. Геймом и К.С. Новоселовым [1], довольно прост: с помощью клейкой ленты-посредника отслаивают слой графита, который переносят на подложку, после чего, используя оптический микроскоп, анализируют все перенесенные на подложку слои графита и выбирают из них наиболее прозрачный. Затем проводят измерения количества слоев с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [3]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя для получения однослойного графена с целью изучения его физико-механических свойств, но использовать его для получения опытных образцов с повторяемыми характеристиками и с заданной топологией, например транзисторных структур, не представляется возможным, не говоря уже о промышленной технологии.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) часто используется в полупроводниковой промышленности для производства тонких пленок высокой чистоты с высокой производительностью [3]. Любое химическое осаждение подразумевает либо катализ в классической его форме, либо автокатализ или же инициацию реакции внешним нехимическим воздействием.

В случае формирования графена упор делается на метод атомно-слоевого химического осаждения (ALCVD). Это высокотемпературный процесс, напрямую зависящий от диаграммы состояния вещества, используемого в качестве катализатора (чаще всего, это такие металлы, как Cu, Rh, Ni, Co). Также в качестве катализаторов находят применение диэлектрические материалы: Si_3N_4 , ZrO_2 , MgO, SiC и сапфир.

Принципиально метод ALCVD представляет собой эпитаксию углерода на поверхности катализатора. Модель формирования графенового слоя на никелевом катализаторе представлена на рис. 1.

Процесс формирования графенового слоя характеризуется ростом по толщине и состоит в следующем. Атомы углерода, образовавшиеся в результате термического разложения углеводородов, соединяются с атомами катализатора. Возникают зародыши, которые начинают раз-

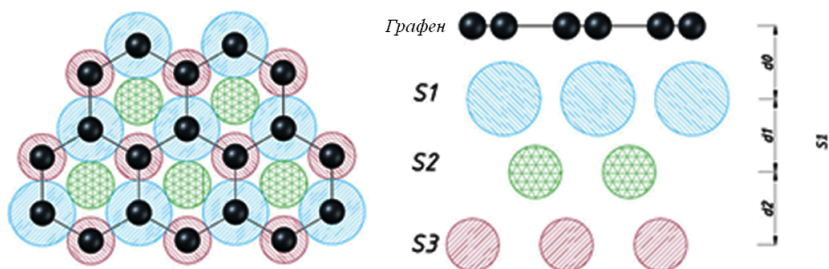


Рис. 1. Вид сверху и сбоку одного из возможных механизмов формирования графена на решетке Ni (111)

растаться на поверхности до тех пор, пока не столкнутся с границей разрастания другого зародыша, после чего начинается «наползание» одного слоя на другой. Место, где началось разрастание графенового слоя, называется центром роста.

На рис. 2 приведена схема экспериментальной установки для синтеза sp^2 -гибридизированного углерода. Подложки с катализатором помещают в камеру, представляющую собой кварцевую трубу, после чего осуществляют выращивание тонких графеновых пленок на никелевом катализаторе согласно маршруту, приведенному ниже:

- 1) в рабочем объеме достигается давление 10^{-4} Па;
- 2) температура рабочей зоны доводится до температуры синтеза графена ($850 \dots 1000$ °С);
- 3) в рабочую зону (контейнер) напускается ацетилен до давления 2 Па;
- 4) производится синтез графена от 5 с до 5 мин;
- 5) восстанавливается давление в контейнере 10^{-4} Па;
- 6) производится охлаждение контейнера.

Наиболее важными параметрами для проведения синтеза графена являются чистота вакуума в рабочей камере, термостабильность проведения процесса, скорость охлаждения контейнера по завершению процесса и чистота углеводорода.

Получение структурированных пленок графена. Одной из основных задач при использовании графена в микро- и наноэлектронной и микро- и наносистемной технике является осуществление возможности размещения функциональных слоев графена в требуемой области [3]. Идеальным вариантом было бы непосредственное формирование графена в требуемой зоне, например, в соответствии с местоположением катализатора. Однако на данном этапе развития технологии получения графена это не представля-

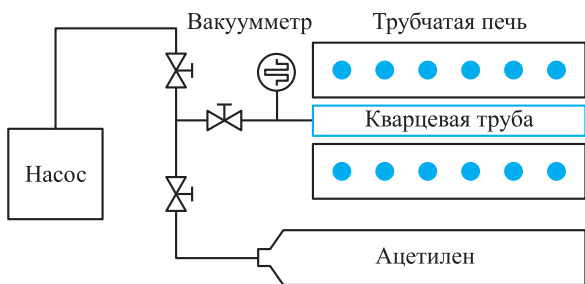


Рис. 2. Схема установки для осаждения углеродных пленок

ется возможным, особенно в случае использования неметаллических подложек в связи с высокотемпературным процессом синтеза графена. Поэтому были предложены и реализованы методы по усовершенствованию получения микро- и наноструктурированных графеновых пленок.

Рассмотрим более подробно маршрут изготовления тестовых образцов графена, исследуемых в настоящей статье (рис. 3). На эскизах операций представлено следующее:

а) подготовка кремниевой подложки;

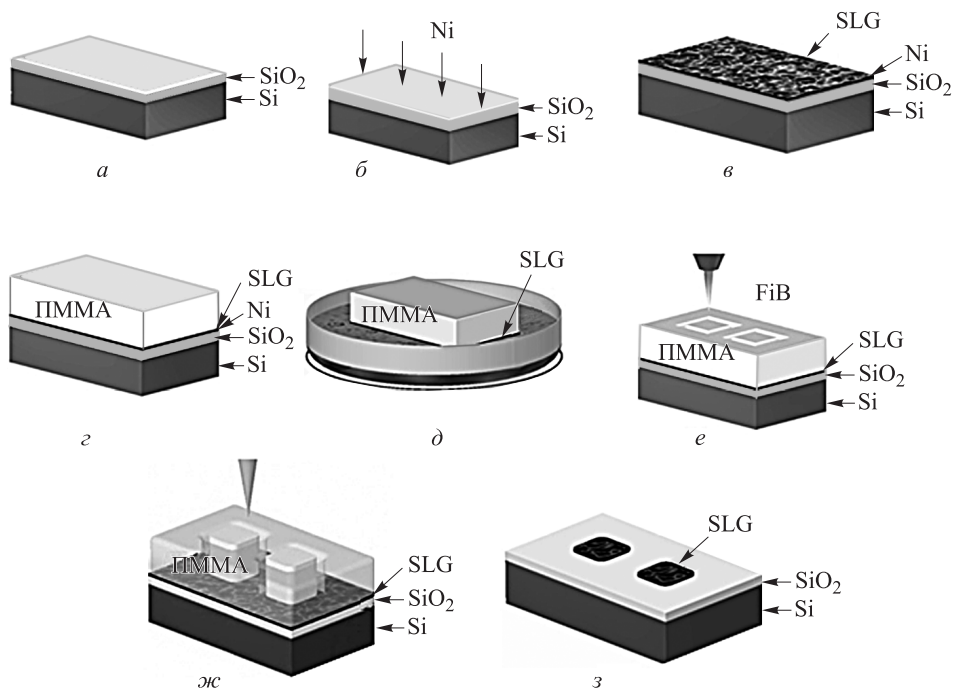


Рис. 3. Изготовление структурированных пленок графена

б) нанесение металлической тонкой пленки — катализатора — Ni-методом лазерной абляции с возможностью модуляции лазерного излучения для подтравливания поверхности формируемой тонкой пленки. В общем случае выбор метода распыления зависит от выбранного материала-катализатора. Важно обеспечить равномерную тонкую пленку без кластерных включений распыляемого материала;

в) синтез графена (SLG) на Ni-катализаторе методом CVD, способом однократного напуска ацетилена согласно маршруту, описанному в табл. 1;

г) нанесение методом центрифугирования электронного резиста полиметилметакрилата (ПММА);

д) жидкостное травление Ni-катализатора в растворе хлорного железа. На этом этапе происходит отделение графенового слоя, прикрепленного к ПММА, от кремниевой подложки. После этого полученная структура промывается в деионизованной воде и переносится на новую кремниевую подложку;

е) отделение определенных четко структурированных областей графена методом литографии сфокусированным ионным пучком (FIB) размером 9×9 мкм;

ж) экспонирование сфокусированным электронным пучком ПММА вне отделенных сфокусированным ионным пучком областей;

з) плазмохимическое травление или реактивное ионное травление экспонированной электронным пучком области вместе со слоем графена.

В результате получают четко структурированные области графена, находящиеся под неэкспонированным электронным пучком резистом, отделенные от всего листа графена сфокусированным ионным пучком. После этого необходимо провести анализ полученных структурированных областей для исследования их топологии: количества слоев графена, внедрения химических примесей, дефектов структуры и поверхностных напряжений в графене, поскольку все эти параметры определяют функциональные свойства графена.

Интегральная методика исследования графена. Известно, что спектроскопия КРС является инструментальным и информативным методом для исследования графена [4]. В настоящей работе графеновые структуры, сформированные на подложках окисленного кремния, исследовались с помощью методики, совмещающей в себе два метода измерений микро- и наноструктурированных объектов: метод конфокальной микроскопии КРС и «полуконтактный» метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Выбранная на образце область исследуется специальным кантилевером, разработанным под метод зондового усиления КРС (TERS) [5], и одновременно эта же область контролируется конфокальной микроскопией КРС. С учетом того, что зарегистрировать

область усиления, вызванного зондовым взаимодействием, не представляется возможным, данный подход можно принять как интегральную методику исследования графена. Такая методика позволяет оценить топологию сформированной графеновой структуры: количество слоев графена, присутствие химических примесей, дефекты структуры графена.

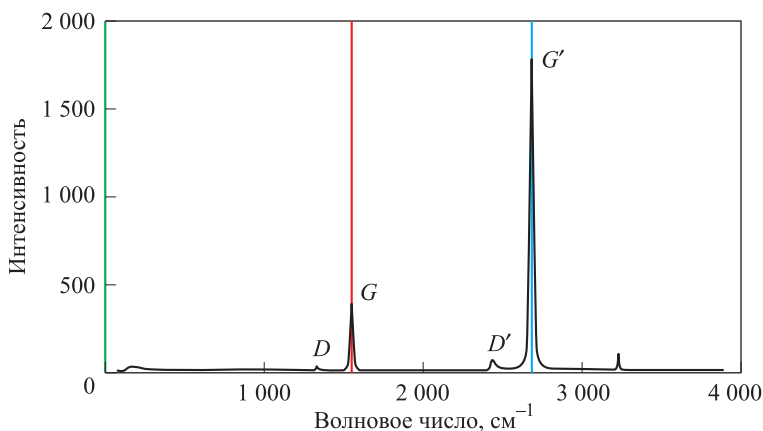


Рис. 4. Спектральная характеристика графена

График на рис. 4 представляет спектральную характеристику КРС монослоя графена, полученного методом CVD. Спектральную характеристику графена определяют следующие спектральные линии:

G (1580 см^{-1}) — спектральная линия первого порядка, весьма чувствительная к деформации в атомарной структуре, может использоваться, чтобы исследовать любые изменения в геометрии структуры графена, в частности такое, как напряжение, индуцированное воздействиями одного слоя графена на другой в нескольких слоях графена [4];

G' (2666 см^{-1}) — спектральная линия второго порядка (обертон G). Процесс второго порядка, определяющий зависимость любых возмущений в электронной и/или фононной структуре графена [4].

Отношение пиков $G'/G > 2$ указывает на монослойность графена. В случае, когда отношение $G'/G < 1$, по форме пика G' можно судить о количестве слоев в полученном мультиграфене;

D (1335 см^{-1}), D' (2400 см^{-1}) и $D + D'$ — спектральные линии, определяющие деформации, разупорядоченности и дефекты в кристаллической структуре. Незначительная интенсивность пиков говорит о хорошем качестве графена [4]. В таблице приведены пики спектральной характеристики графена, показанной на рис. 4.

Пики спектральной характеристики графена

| Пик | FWHM | Волновое число | Интенсивность | Отношение |
|------|----------|----------------|------------------|-----------------------|
| D | 20,29467 | 1335,22 | $I = 168,34542$ | $\frac{G'}{G} = 5,09$ |
| G | 26,66735 | 1580,83 | $I = 451,17734$ | |
| G' | 87,10869 | 2666,57 | $I = 16465,0334$ | |

Основываясь на выделенных пиках, можно построить микрорама-новские карты распределения G и G' пиков по поверхности исследуемой области образца, характеризующие распределение количества слоев графена по всей площади сформированной структуры, изготовленной согласно маршруту, описанному ранее.

Две методики — АСМ и конфокальная микроскопия КРС — согласованно используются в один и тот же момент времени, производя одновременно анализ одной и той же области образца. Важной особенностью анализа является интегральная оценка получаемой углеродной структуры, позволяющая увязать топологические характеристики структуры и функциональные свойства углеродного материала графена.

Измерения проводили на исследовательском измерительном комплексе SmartSPM & Raman компании AIST-NT, схема регистрации сигналов приведена на рис. 5. При проведении исследований использовался объектив $\times 100$ с числовой апертурой $NA = 0,7$, фокусным расстоя-

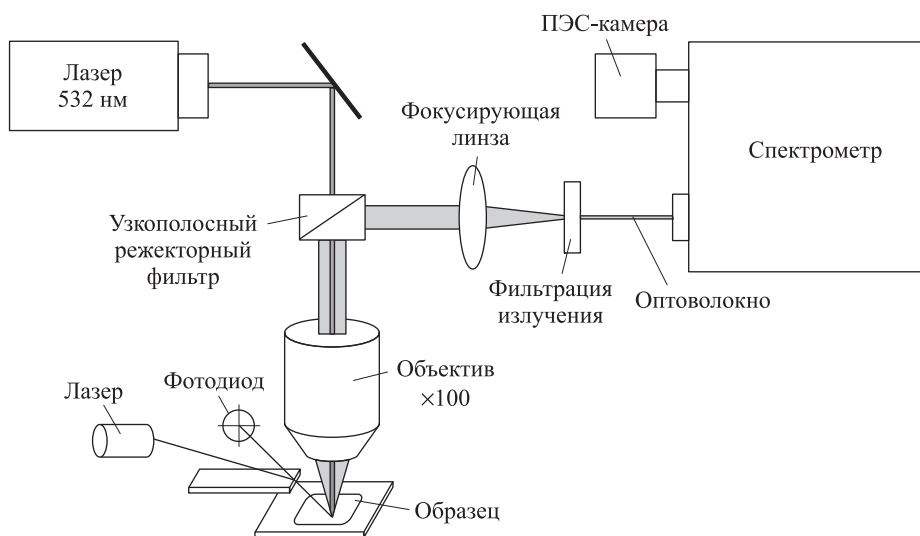
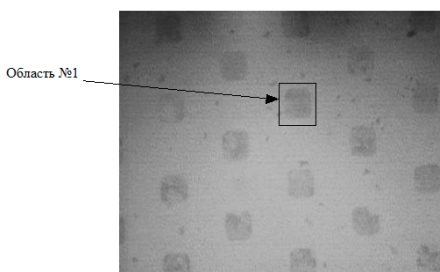


Рис. 5. Схема регистрации в измерительном комплексе SmartSPM & Raman

нием $f=200$, позволяющий разместить зонд с системой регистрации СЗМ изображения над образцом и обеспечивающий разрешение в 400 нм.

Использование TERS кантилевера позволяет увеличить разрешающую способность за счет усечения рассеиваемого лазерного излучения, поэтому в данной системе можно обеспечить разрешение порядка 200 нм. Конфокальность оптической части измерительного комплекса достигается за счет оптоволокну, выступающего в качестве пин-холла, расположенного после системы фильтрации излучения. Полученные спектральные характеристики КРС регистрировались на ПЗС-камере.

Рис. 6. Микрофотография образца тестовых структур 100×100 мкм



Для проведения измерений был выбран режим со временем накопления сигнала в каждой точке, равным 1 с, с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью $\sim 3,5$ мВт на дифракционной решетке 600/600 линий.

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований была изучена серия структурированных пленок графена, полученных согласно технологии, описанной в статье. Микрофотография исследованных структур приведена на рис. 6. Она получена с использованием светофильтра, поскольку в прямом отраженном свете графеновые структуры оптически прозрачны.

На рис. 7 приведено изображение области № 1, выделенной на микрофотографии, полученное методом «полуконтактной» АСМ. На рис. 8 приведено более детальное АСМ-изображение меньшей области сканирования 4×4 мкм. Использо-

ва-

ва-

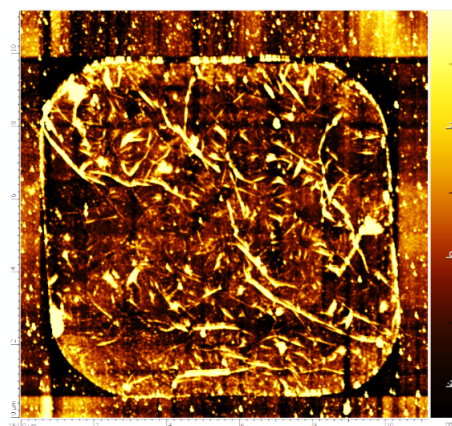


Рис. 7. АСМ-изображение тестовой структуры 11×11 мкм

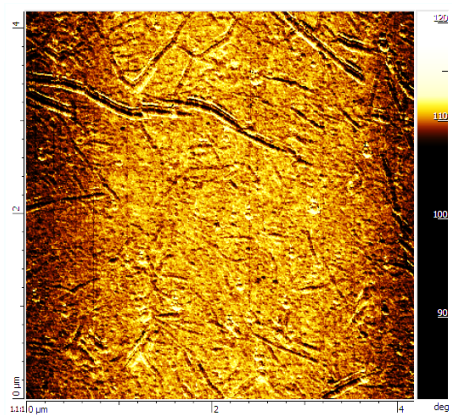


Рис. 8. АСМ-изображение тестовой структуры 4×4 мкм

ние данного метода микроскопии позволяет четко охарактеризовать геометрию сформированной графеновой структуры.

Свойства структуры таковы: измеренные латеральные размеры структурированных областей $D = \text{Ш} \sim 9,1$ мкм, радиус скругления углов $\sim 0,4$ мкм, толщина графенового слоя ~ 4 нм. Это говорит о том, что полученный графен является мультиграфеном, количество его слоев варьируется от 2LG до 3LG. В частности, АСМ-анализ топологии дал информацию о наличии и распределении «складок» в графеновой пленке, которые возникают в процессе переноса графена.

К этому добавляется детальная оценка количества слоев графена, степень присутствия химических примесей, дефектов в структуре графена, полученная по конфокальному изображению распределенных по поверхности спектров КРС, приведенных на рис. 9. Такое изображение носит название микрорамановской карты.

Построены две микрорамановские карты по интенсивности распределения G и G' пиков соответственно. На приведенных картах видны области, где нет выраженных G и G' , но, согласно АСМ-анализу, графеновая пленка присутствует в данной области. Это связано с потерей интенсивности КРС сигнала измерения. Хотя в данных областях располагается графен, но интенсивность сигнала крайне мала

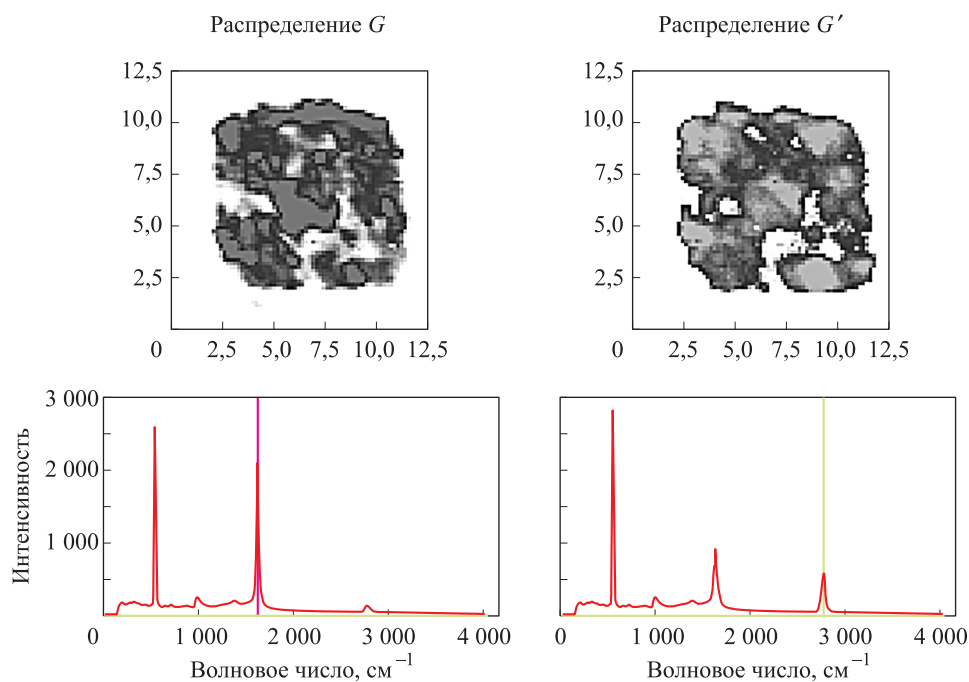


Рис. 9. Микрорамановские карты распределения G и G' спектральных линий КРС соответственно

для его анализа, что связано с деформацией кристаллической структуры в виде «складки» либо наличием на поверхности загрязнений (возможно, остатков ПММА).

Спектральный анализ показал: соотношение пиков G'/G свидетельствует о том, что графеновая пленка состоит из областей с двумя и более слоями. Микрорамановская карта распределения G' указывает, что в большей мере сформированная структура состоит из 2LG слоев графена. На всех спектрах присутствуют D -, D' - и $D + D'$ -пики, свидетельствующие о наличии деформаций в кристаллической структуре графеновой пленки, а также механических напряжений. В спектре присутствует характерный пик кремния, являющегося материалом подложки, что свидетельствует о прозрачности участков графеновой пленки. Это подтверждает перспективность данной технологии и приближает к созданию монослойных пленок графена.

Выводы. Результаты интегральной оценки, объединяющей в себе метод конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и «полуконтактный» метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволили детально исследовать полученные углеродные структуры с точки зрения топологических характеристик. Измеренные латеральные размеры структур графена, полученных путем комбинации литографии сфокусированным ионным пучком и электронной литографии, отличаются от заданных на 1,2%. У полученных структурированных пленок графена практически не возникают механические напряжения и деформации по периметру кромки графена.

Предложенный и реализованный маршрут изготовления структурированных графеновых пленок позволяет размещать функциональные слои графена в требуемой области. Но в процессе переноса в графеновой пленке могут появляться дефекты в виде «складок», которые приводят к деформации кристаллической структуры графена в целом.

Авторы благодарят заведующего Лабораторией высококачественных и совершенных пленок Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН), г. Черноголовка, ведущего научного сотрудника, канд. техн. наук Матвеева В.Н. и старшего научного сотрудника канд. физ.-мат. наук Кононенко О.В. за предоставление образцов и технической информации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Novoselov K.S., Geim A.K. *The electronic properties of graphene*. Department of Physics and Astronomy, University of Manchester, Manchester, M13 9PL, United Kingdom, 14 January 2009, 54 p.

- [2] Mikhailov S. Physics and applications of graphene experiments. *InTech*, 2011.
- [3] Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Sun Zh., Colombo L., Ferrari A.C. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials Today*, 2012, vol. 15, no 12, pp. 563–589.
- [4] Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. *Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes*. <http://www.tandfonline.com/loi/tadp20>
- [5] *AFM-Raman and nano-Raman (TERS)*. [Электрон. ресурс] URL: <http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/afm-raman-and-nano-raman-TERS>

Статья поступила в редакцию 16.07.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Волкова Я.Б., Резчикова Е.В., Шахнов В.А. Методы получения и результаты исследования свойств графена. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6, URL: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/807.html>

Волкова Яна Борисовна — магистрант кафедры «Конструирование и производство электронной аппаратуры» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Область научных интересов: нанотехнология, нанотехнология. Автор двух научных работ. e-mail: Volkova.Y.B@gmail.com

Резчикова Елена Викентьевна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Конструирование и производство электронной аппаратуры» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Области научных интересов: нанотехнология, информационные технологии, защита интеллектуальной собственности. Автор 30 опубликованных научных работ.

Шахнов Вадим Анатольевич — чл.-корр. РАН, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Конструирование и производство электронной аппаратуры» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Области научных интересов: нанотехнология, информационные технологии, проектирование электронных средств. Автор 203 научных работ.