

Я.Б. Волкова, Е.В. Резчикова, Шахнов В.А.
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Методы получения и результаты исследования свойств графена

Рассмотрены методы получения и структуризации графеновых пленок. Приведено описание интегральной методики исследования графена, синтезированного путем однократного напуска ацетилена 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 (АСМ) в сочетании с методом конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

E-mail: Volkova.Y.B@gmail.com ;

Ключевые слова: графен, транзисторная структура на основе графена, атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), микрорамановское 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 году А.К. Геймом и К.С. Новосёловым 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], что 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 нано- системной техники, к примеру 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 так же имеет ряд недостатков, которые и рассматриваются ниже.

Тестовые образцы для исследований графеновых пленок изготавливались на базе Института Проблем Технологии Микроэлектроники и Особочистых Материалов (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 слоёв графена от высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и методы химического осаждения из газовой фазы. Впервые были выделены отдельные графитовые плоскости с помощью клейкой ленты в 2004 году.

Метод получения графена механическим отшелушиванием ВОПГ, разработанный А.К. Геймом и К.С. Новосёловым [1], довольно прост: при помощи клейкой ленты-посредника отслаивается слой графита, который переносится на подложку, после чего при помощи оптического микроскопа анализируются все перенесенные на подложку слои графита и из них выбирается наиболее прозрачный, затем проводятся измерения количества слоев при помощи спектроскопии КРС [3]. Этот метод хорошо зарекомендовал себя для получения однослойного графена с целью изучения его физико-механических свойств, но использовать этот метод для получения опытных образцов с повторяемыми характеристиками и с заданной топологией, к примеру транзисторных структур, не представляется возможным, не говоря 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. Наиболее часто в качестве катализаторов указываются металлы, такие как: Cu, Rh, Ni, Co, также в качестве катализаторов находят применение диэлектрические материалы такие как: 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 рисунке 1.

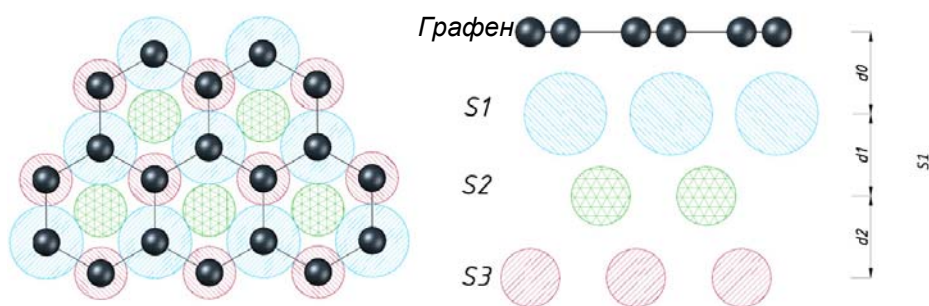


Рисунок 1 – Вид сверху и сбоку одного из возможных механизмов формирования графена на решетке Ni (111)

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 разрастаться 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 рисунке 2 приведена схема экспериментальной установки для синтеза sp^2 -гибридизированного углерода. Подложки с катализатором помещаются в камеру, представляющую из себя кварцевую трубу, после чего осуществляется выращивание тонких графеновых пленок на никелевом катализаторе согласно маршруту, приведенному в таблице 1.

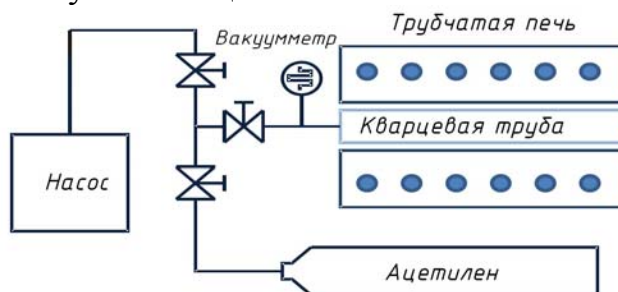


Рисунок 2. Схема установки для осаждения углеродных пленок

Таблица 1 – Маршрут выращивания графеновых пленок

1	В рабочем объеме достигается давление 10^{-4} Па
2	Температура рабочей зоны доводится до температуры синтеза графена (850 – 1000 °С)
3	В рабочую зону (контейнер) напускается ацетилен до давления 2 Па.
4	Производится синтез графена от 5 сек 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 нано-электронной и микро- и нано- системной 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 представляется 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 данной статье (рис. 3). На эскизах операций представлено следующее: 1 - подготовка кремниевой подложки; 2 - 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. 3 - синтез графена (SLG) на *Ni* катализаторе методом CVD, способом однократного напуска ацетилена, согласно маршруту, описанному в таблице 1. 4 - нанесение методом центрифугирования электронного резиста полиметилметакрилата (ПММА). 5 - 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. 6 - отделение определенных четко структурированных областей графена методом литографии сфокусированным ионным пучком (FIB), размером 9×9мкм. 7 - экспонирование сфокусированным электронным пучком ПММА вне отделённых сфокусированным ионным пучком областей. 8 - плазмо-химическое травление или реактивное ионное травление экспонированной электронным пучком области вместе со слоем графена.

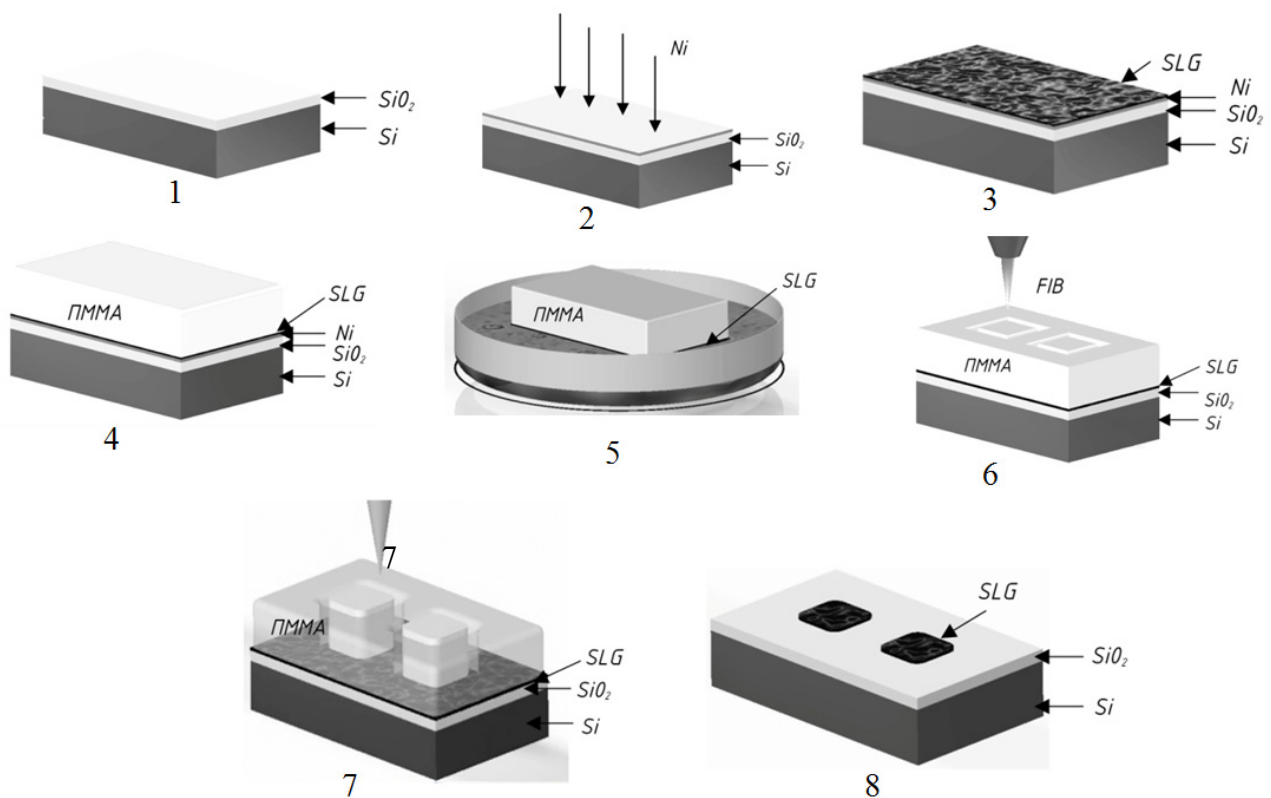


Рисунок 3 – Изготовление структурированных пленок графена

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 комбинационного рассеяния света (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 комбинационного рассеяния света (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.

График на рисунке 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.

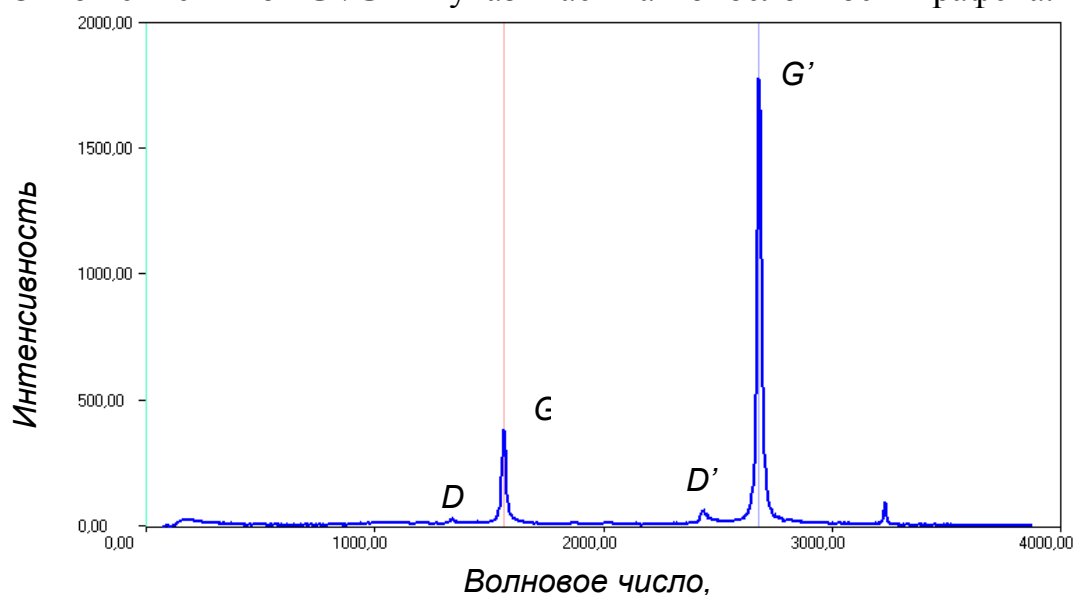


Рисунок 4 – Спектральная характеристика графена

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 2 приведены пики спектральной характеристики графена, показанной на рисунке 4.

Таблица 2. Пики спектральной характеристики графена

№	Пик	FWHM	Волновое число	Интенсивность	Отношение
1	D	20,29467	1335,22	I=168,34542	$\frac{G'}{G} = 5,09$
2	G	26,66735	1580,83	I=451,17734	
3	G'	87,10869	2666,57	I=16465,0334	

Основываясь на выделенных пиках, можно построить микрорамановские карты распределения G и G' пиков по поверхности исследуемой области образца, характеризующие распределение количество 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 проводились на исследовательском измерительном комплексе SmartSPM&Raman компании AIST_NT, схема регистрации сигналов приведена на рисунке 5. При проведении исследований использовался $\times 100$ объектив с числовой апертурой: $NA = 0,7$, фокусным расстоянием: $f=200$, позволяющий разместить зонд с системой регистрации СЗМ изображения над образцом и обеспечивающий разрешение в 400нм.

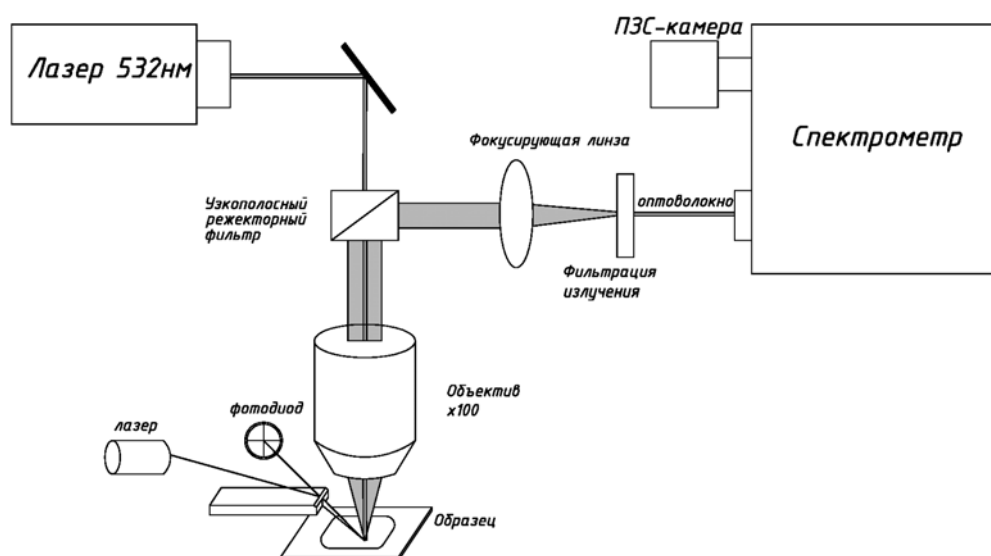


Рисунок 5 – Схема регистрации в измерительном комплексе SmartSPM&Raman

Использование TERS кантилевера позволяет увеличить разрешающую способность за счет усечения рассеиваемого лазерного излучения, поэтому в данной системе можно обеспечить разрешение порядка 200нм. 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.

Для проведения измерений был выбран режим со временем накопления сигнала в каждой точке равным 1с, с длиной волны возбуждающего излучения 532нм, 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 рисунке 6. Она получена с использованием светофильтра, поскольку в прямом отраженном свете графеновые структуры оптически прозрачны.

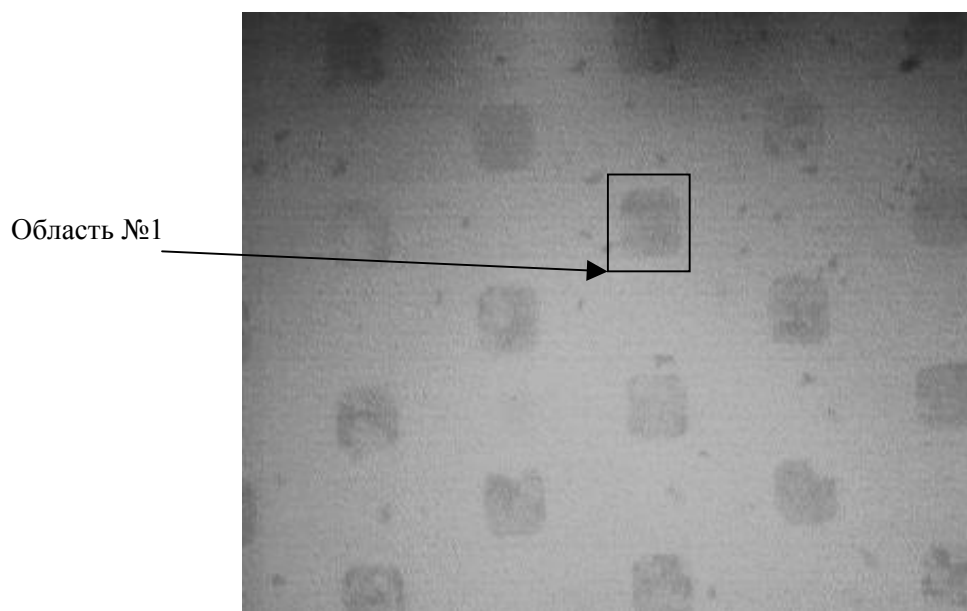


Рисунок 6 – Микрофотография образца тестовых структур 100×100мкм

На рисунке 7 приведено изображение области №1, выделенной на микрофотографии, полученное методом «полуконтактной» атомно – силовой микроскопии (АСМ). На рисунке 8 приведено более детальное АСМ изображение меньшей области сканирования 4×4 мкм. Использование этого метода микроскопии позволяет четко охарактеризовать геометрию сформированной графеновой структуры.

Свойства структуры таковы: измеренные латеральные размеры структурированных областей составляют $D = \Phi \sim 9,1 \mu\text{м}$, радиус скругления углов $\sim 0,4 \mu\text{м}$, толщина графенового слоя составляет $\sim 4 \text{нм}$, что говорит о том, что полученный графен является мультиграфеном, количество слоев графена 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.

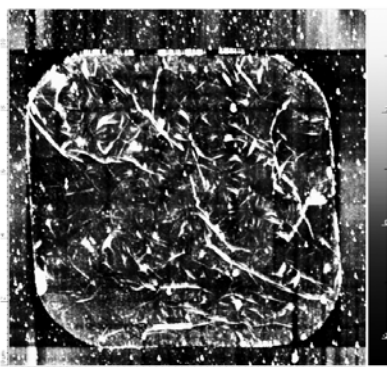


Рисунок 7 – АСМ изображение тестовой структуры 11×11 мкм



Рисунок 8– АСМ изображение тестовой структуры 4×4 мкм

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

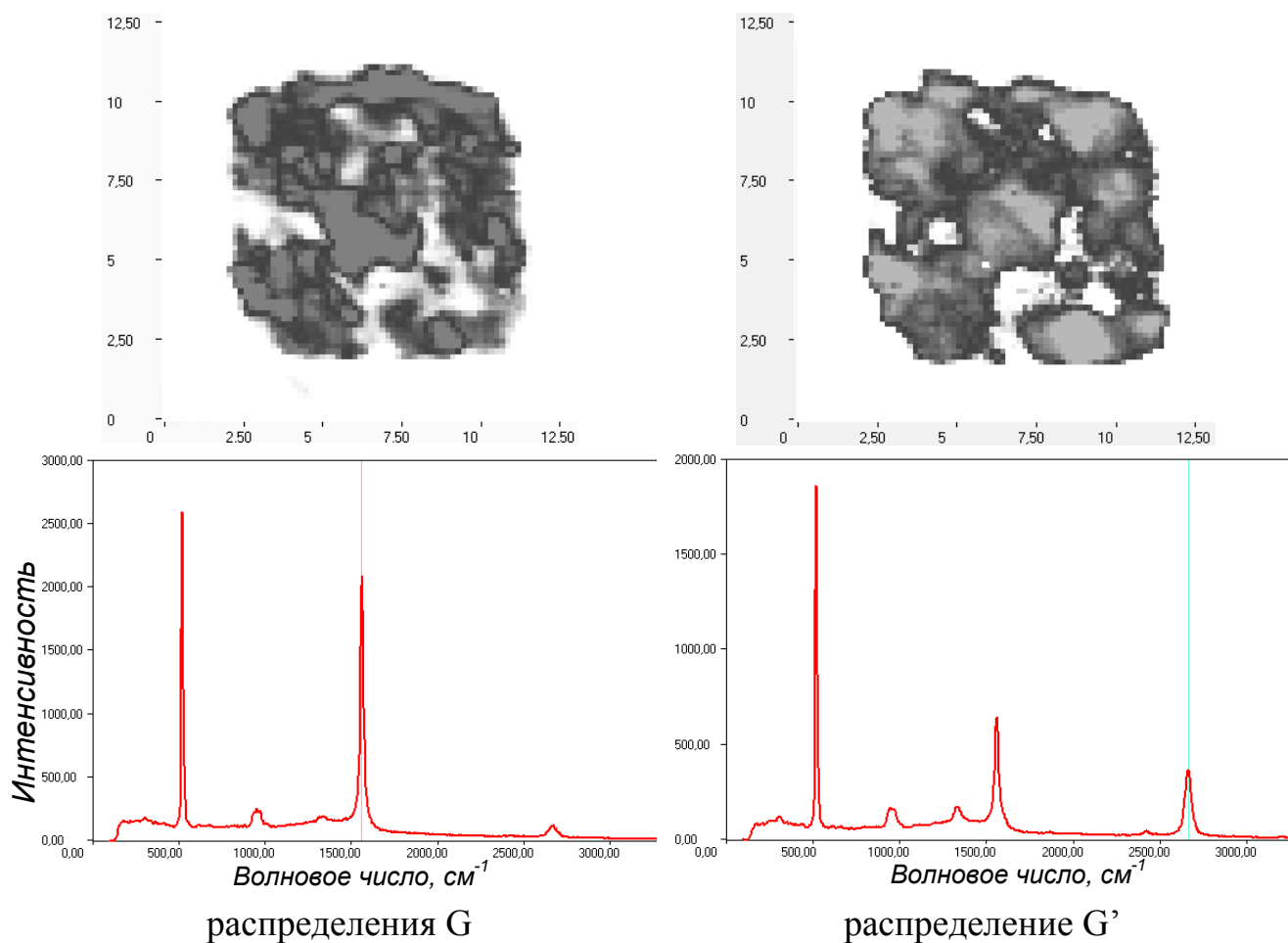


Рисунок 9 – Микрорамановские карты распределения G и G' спектральных линий КРС, соответственно

Спектральный анализ показал, что соотношение пиков G'/G свидетельствует о том, что графеновая плёнка состоит из областей с двумя и более слоями. Микрорамановская карта распределения G' указывает, что в большей мере сформированная структура состоит из 2LGслоев 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), позволил 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 ИПТМ РАН г. Черноголовка, ведущего научного сотрудника, к.т.н. Матвеева В. Н. и старшего научного сотрудника к.ф.-м.н. Кононенко О.В. за предоставление образцов и технической информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov and A. K. Geim: "The electronic properties of graphene"/ Department of Physics and Astronomy, University of Manchester, Manchester, M13 9PL, United Kingdom - 14 January 2009 – 54
2. Sergey Mikhailov: "Physics and applications of graphene experiments"/ ISBN 978-953-307-217-3, Hard cover, 540 pages, Publisher: InTech, Chapters published April 19, 2011.
3. Francesco Bonaccorso¹, Antonio Lombardo¹, Tawfique Hasan¹, Zhipei Sun¹, Luigi Colombo², and Andrea C. Ferrari¹: "Production and processing of graphene and 2d crystals"/¹Cambridge University, Engineering Department, 9 JJ Thomson Avenue, Cambridge CB3 0FA, UK, ²Texas Instruments Incorporated, 13121 TI Boulevard, Dallas, Texas 75243, USA, Materials Today dec 2012 v15 #12 P.563-589
4. R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus: "Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes"/ Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139-4307, USA Available online: 01 Jul 2011, <http://www.tandfonline.com/loi/tadp20>
5. AFM-Raman and nano-Raman (TERS) [Электронный ресурс] URL:<http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-spectrometers/afm-raman-and-nano-raman-TERS/> [дата обращения 04.05.2013]
6. Thomas Dieing, Olaf Hollricher, Jan Toporski: "Confocal Raman Microscopy"/ Springer Berlin Heidelberg, 2011 - 306
7. O. V. Kononenko, V. N. Matveev, E. E. Vdovin, M. V. Shestakov, A. N. Baranov, "Low-pressure no-flow CVD synthesis of graphene films", PHYSICS, CHEMISTRY AND APPLICATION OF NANOSTRUCTURES, Proceedings of International Conference Nanomeeting – 2013, p.397, 2013г.

Obtaining and properties research methods of the graphene

Methods for the obtainment and structuring of graphene films are implemented and proposed. An integrated research methodology graphene synthesized by single inlet acetylene by CVD, defining the topology, number of layers, the occurrence (presence) of chemical impurities, structural defects and surface stress in grapheme is described. Testing structures of grapheme are investigated by "semicontact" atomic force microscopy (AFM) in combination with confocal microscopy of Raman scattering (RS). The survey was conducted by measuring complex SmartSPM & Raman produced by AIST-NT Zelenograd.

Сведения об авторах.



ФИО: Волкова Яна

Магистрант каф. ИУ4

Место обучения: МГТУ им. Н.Э. Баумана

Должность: магистрант

Область научных интересов: наноинженерия, нанотехнология

Число опубликованных научных работ: 2



ФИО: Резчикова Елена Викентьевна

Ученая степень канд. техн. наук, доцент

Место работы: МГТУ им. Н.Э. Баумана

Должность: доцент каф. ИУ-4

Область научных интересов: наноинженерия, информационные технологии, защита интеллектуальной собственности

Число опубликованных научных работ: 30



ФИО: Шахнов Вадим Анатольевич

Ученая степень: чл.-корр. РАН, докт. техн. наук, профессор

Место работы: МГТУ им. Н.Э. Баумана

Должность: заведующий кафедрой ИУ-4

Область научных интересов: наноинженерия, информационные технологии, проектирование электронных средств

Число опубликованных научных работ: 203.