

Способ формирования графеновых пленок

© Э.А. Ильичев, Е.П. Кириленко, Г.Н. Петрухин, Г.С. Рычков, О.А. Сахаров,
З.М. Хамдохов, Э.З. Хамдохов, Е.С. Чернявская, М.Л. Шупегин, А.А. Щекин

Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина,
124460 Зеленоград, Москва, Россия
e-mail: edil44@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.)

В настоящей статье предлагается и исследуется метод формирования графеновых пленок посредством термодиффузии атомов углерода из аморфной углеродной либо кремний-углеродной пленок наноразмерной толщины сквозь пленку катализатора, их накопления на границе раздела каталитический слой/барьерный слой с последующей организацией фазового перехода углеродная „квазжидкость“–графен. Одним из преимуществ такого способа изготовления пленок графена является возможность их формирования непосредственно на диэлектрическом слое и последующего вывешивания ее с помощью мембранных технологий над поверхностью подложки, что исключает необходимость в использовании сложных процедур отделения графеновой пленки от подложки.

Прогресс в микроэлектронике направлен на повышение функциональной сложности, быстродействия и надежности схем, и достигается как за счет уменьшения размеров их элементов, так и посредством использования новых физических принципов и материалов.

В частности, это происходит при разработках схем большой степени интеграции с проектными нормами 35 nm и менее. Несложно показать, что использование в таких случаях традиционных полупроводниковых материалов (кремния, арсенида галлия, нитрида галлия и др.) становится неэффективным, так как не обеспечивает жестких требований к однородности характеристик активных элементов полупроводниковых интегральных схем и предельной мощности, которую можно снять с кристалла. Графен благодаря высокой предельной концентрации носителей тока ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) может стать эффективным альтернативным материалом для электронных схем. Дополнительно этому способствуют такие уникальные свойства графеновых пленок, как высокая подвижность ($200\,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), инертность к агрессивным средам, механическая прочность ($\sim 1 \text{ TPa}$), радиационная ($\sim 10^8 \text{ rad}$) и термическая (до 500°C) стойкость.

Приборное использование графеновых пленок сдерживается отсутствием промышленной технологии их получения, следствием чего и является их дороговизна ($1000 \text{ \$}$ за пленку площадью $\sim 100 \mu\text{m}^2$).

В настоящей работе предлагается метод формирования графеновых пленок из твердой фазы, разработанный в результате анализа существующих способов получения графеновых пленок [1–3] и наших экспериментальных исследований. Суть метода заключается в организации процесса диффузии атомов углерода из аморфной углеродной либо кремний-углеродной пленок наноразмерной толщины [4,5] сквозь пленку катализатора и их накопления на границе раздела каталитический слой/барьерный слой с последующей организацией

фазового перехода „квазжидкость“ из атомов углерод–графен.

Одним из преимуществ такого способа изготовления пленок графена является возможность их формирования непосредственно на диэлектрическом слое (например, на SiO_2/Si -подложке) и последующего вывешивания ее с помощью мембранных технологий над поверхностью подложки. При этом исключается необходимость в использовании сложных процедур отделения графеновой пленки от подложки.

Наносить аморфную углеродную (АУ) либо аморфную кремний-углеродную (АКУ) пленки предлагается поверх каталитического слоя (Ni), который, в свою очередь, осаждается на подложку кремния, пассивируемую барьерными слоями Si_3N_4 либо $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Толщины пленок Ni и АУП составляют несколько десятков нанометров и определяются в результате детального анализа диффузионного и накопительного процессов, протекающих в обсуждаемой мультислойной структуре при ее высокотемпературной обработке.

Толщины слоев мультислойной гетероструктуры, включающей наноразмерный АУ (либо АКУ) слой — источники атомов углерода, а также каталитический и барьерный слои, выбираются из соображений оптимизации времен диффузии атомов углерода сквозь каталитический слой никеля и их накопления на гетерогранице Ni/Si₃N₄, а также из необходимости предотвращения развития упругих напряжений в слоях мультислойной структуры при ее термической обработке в диапазоне температур 500–1200°C. В частности, в наших экспериментах толщина углеродного аморфного слоя составляла ~ 20 –50 nm, толщина каталитического слоя Ni варьировалась в диапазоне 50–200 nm, а толщины барьерных (SiO₂ и Si₃N₄) слоев составляли соответственно 0.12 μm и 0.3 μm.

В наших физико-технологических экспериментах нагрев мультислойной структуры осуществлялся в диапазоне температур 500–1200°C. Атомы углерода диффун-

дируют в поле градиента концентраций при указанных температурах из аморфной углеродной пленки сквозь каталитический слой никеля к гетерогранице Ni/Si₃N₄. Дошедшие до гетерограницы атомы углерода, посредством промежуточного образования связей C-Si, выпадают из процесса диффузии, что позволяет осуществлять их накопление до концентраций, близких к необходимым для реализации фазового перехода углеродная квазижидкость–углеродная твердая фаза. В наших экспериментах время накопления составляло ~ 10–20 min. Результатом последующего быстрого охлаждения термически обработанных мультиструктур является формирование на гетерогранице Ni/Si₃N₄ двумерной твердой углеродной фазы.

При подготовке к дальнейшему исследованию образцов, полученных представленным выше способом, каталитический слой (Ni) селективно удалялся, и проводилось исследование поверхности структуры.

Экспериментальные локальные исследования фазовых характеристик вещества поверхности, элементного состава и морфологии мультислойных гетероструктур, обработанных при различных температурно-временных параметрах технологического процесса формирования графеновых пленок, проводились с помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) [6], рентгеновского микроанализа (РМА) [7], растровой электронной (РЭМ) [8] и атомно-силовой (АСМ) [9] микроскопии.

Типичные результаты выполненных экспериментов приведены на рис. 1–4. Из представленных на рис. 1 (подложка Si/SiO₂(0.6 μm)/Si₃N₄(0.12 μm)/Ni(50 nm)/AU(50 nm)) спектров КР исходной гетероструктуры следует, что исходная кремний–углеродная пленка (так же как и углеродная пленка) содержит множество включений различных углеродных модификаций. Результаты РЭМ, спектров КР, сканирующей атомно-силовой микроскопии АСМ и локального рентгеновского микроанализа (РМА) позволяют считать, что исходная

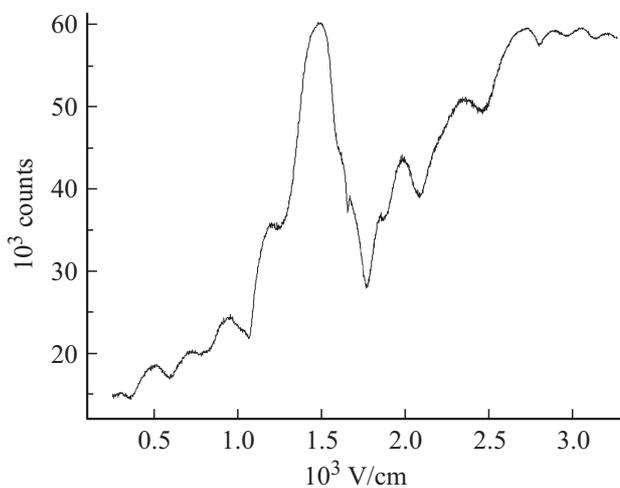


Рис. 1. Спектры КР исходной углеродной гетероструктуры.

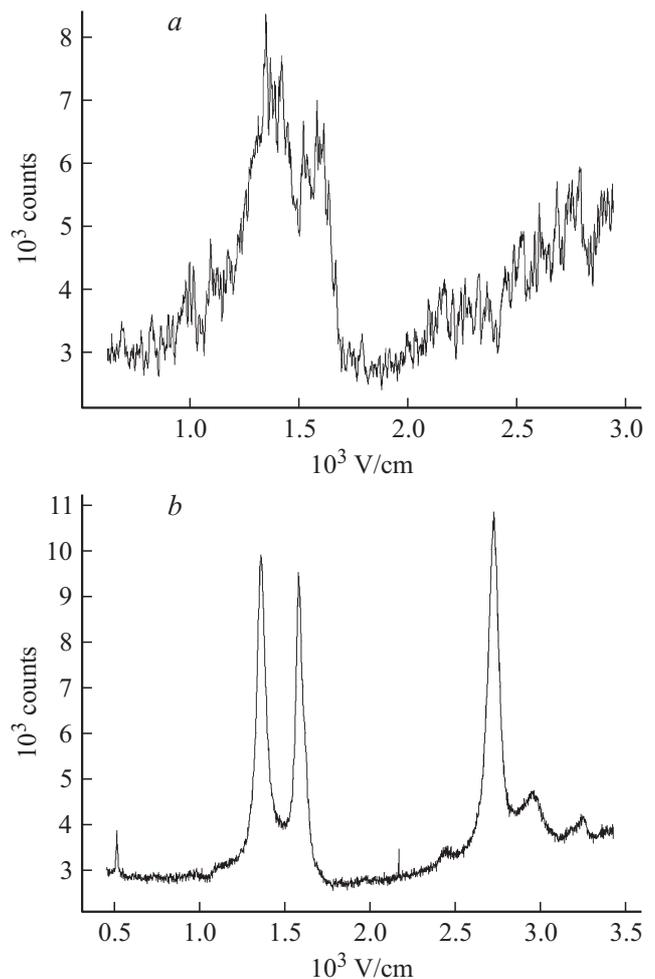


Рис. 2. *a* — спектры КР гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 800^\circ\text{C}$, *b* — спектры КР гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$.

углеродная пленка является аморфной и содержит различные аллотропные модификации углерода.

В частности, на ее аморфность указывают не только данные АСМ (зерно исходной пленки не превышает 5 nm) и практическая неразрешенность пиков основных линий переходов в спектрах КР, свойственных графиту, графену либо алмазу, но и „колоколообразный“ вид спектральной кривой в диапазоне значений волнового числа свыше 1700 cm^{-1} (рис. 1).

Из результатов наших физико-технологических экспериментов следует также, что нагрев в условиях вакуума (10^{-5} Torr) обсуждаемых гетероструктур и их термическая обработка при температурах, меньших 800°C , не приводит к образованию графеновой фазы (рис. 2, *a*).

Если же температурная обработка (нагрев, выдержка и последующее быстрое охлаждение) структуры проводится при температурах, близких к $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$, то, как следует из результатов рамановской спектроскопии, на границе каталитический слой/барьерный слой происходит формирование графеновой пленки. На это

указывают (рис. 2, *b*) как появление в спектрах КР ярко выраженных пиков *G* и *2D*, так и характерная значительность величины отношения амплитуд пиков *G* и *2D* [10]. Наличие пиков малой интенсивности в области значений волнового числа $2200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ указывает на возможное включение в графеновые пленки примесей других аллотропных углеродных форм, либо на наличие мультислойных графеновых включений. Наличие интенсивной линии *D* перехода указывает на присутствие sp^3 -гибридизаций.

Из представленных на рис. 3, *a* и рис. 3, *b* РЭМ изображения и РМА спектров исходной гетероструктуры следует почти атомарная гладкость углеродных и кремний-углеродных пленок и присутствие в поверхностном слое структуры никеля, углерода и кремния.

РЭМ изображение (рис. 4, *a, b*) поверхности гетероструктуры, обработанной при температуре 1100°C , и РМА спектры (рис. 4, *c*) ее локальных областей позволяют утверждать о значительных изменениях, наблю-

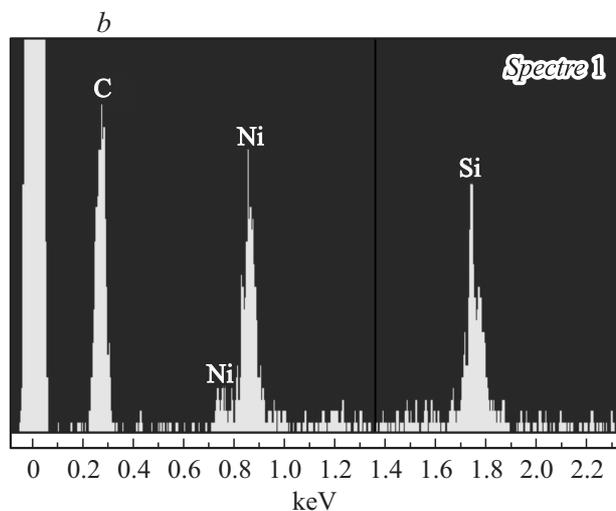
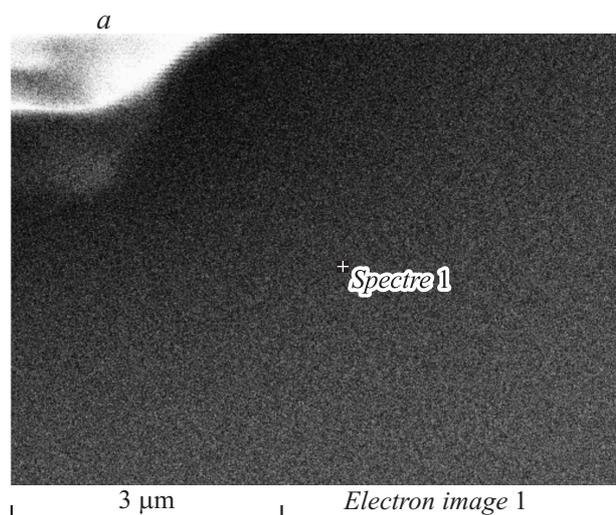


Рис. 3. *a* — РЭМ изображение исходной гетероструктуры, *b* — спектры РМА исходной гетероструктуры.

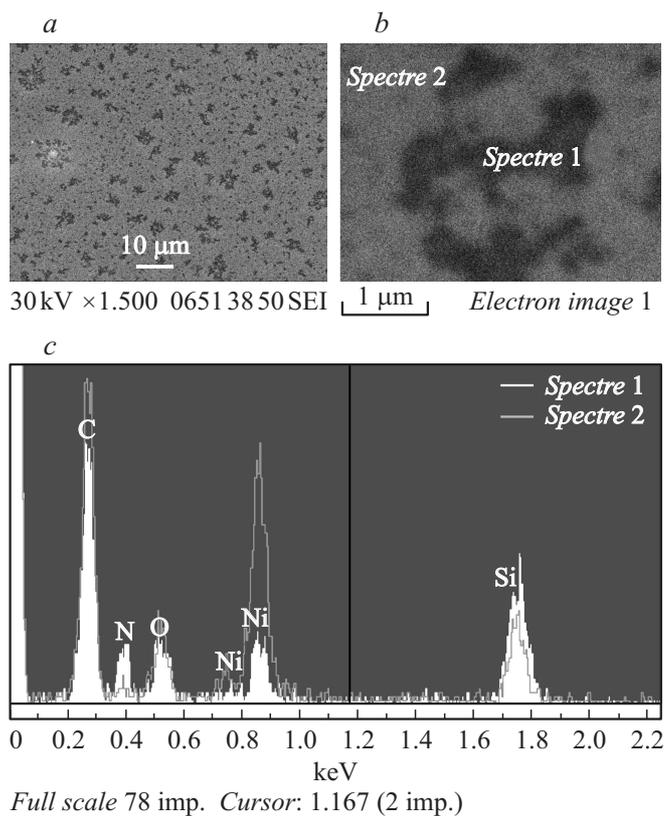


Рис. 4. *a* — РЭМ изображение гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$, *b* — фрагмент РЭМ изображения поверхности гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$, *c* — спектры РМА гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$.

даемых при высокотемпературном отжиге, не только в морфологии пленки, но и в ее фазовом составе.

Заметим, из рис. 3 и 4 следует, что по окончании технологических процедур формирования графеновых пленок на поверхности мультислойной структуры помимо углеродной пленки присутствуют остатки пленки никеля. При этом пространственно совмещенные РЭМ изображения и РМА спектры (рис. 4, *a-c*) позволяют утверждать, что в обработанных при высокой температуре гетероструктурах никель расположен поверх углеродной пленки. На это указывает значимо большая интенсивность углеродных пиков в местах отсутствия никеля, что подтверждает реализацию изложенной выше модели формирования графеновой пленки, предполагающей каталитически облегченную диффузию атомов углерода сквозь пленку Ni, и накопление атомов углерода на гетерогранице Ni/Si₃N₄ до концентраций, достаточных для образования пленки графена.

Действительно полученные спектры КР поверхности гетероструктуры, обработанной при 1100°C (рис. 5, *a, b*), позволяют заключить, что в условиях эксперимента реализуется фазовый переход углеродная квазижидкость-графеновая фаза.

Качество графеновой пленки, помимо зависимости от температуры процесса ее формирования, зависит от исходных толщин слоев катализатора и аморфной пленки-источника углерода. На это указывают результаты физико-технологических исследований пленок Si/SiO₂(0.6 μm)/Si₃N₄(0.12 μm)/Ni/ АУП(30 nm) одинаковой архитектуры, но содержащих каталитический слой никеля различной толщины (для первого образца ~ 60 nm, для второго ~ 200 nm).

Эксперименты проводились в одинаковых технологических условиях (давление 10⁻⁵ Torr, время отжига ~ 10 min при температурах, близких к 1100°C). Полученные спектры КР для гетероструктур со слоями никеля различной толщины говорят о предпочтительности использования более толстого каталитического слоя Ni. Это непосредственно следует из представленных на рис. 5, *a, b* спектров комбинационного рассеяния, где в спектрах КР структур с более толстыми слоями никеля (рис. 5, *b*) ярче выражены пики *G* и *2D*. В частности, на

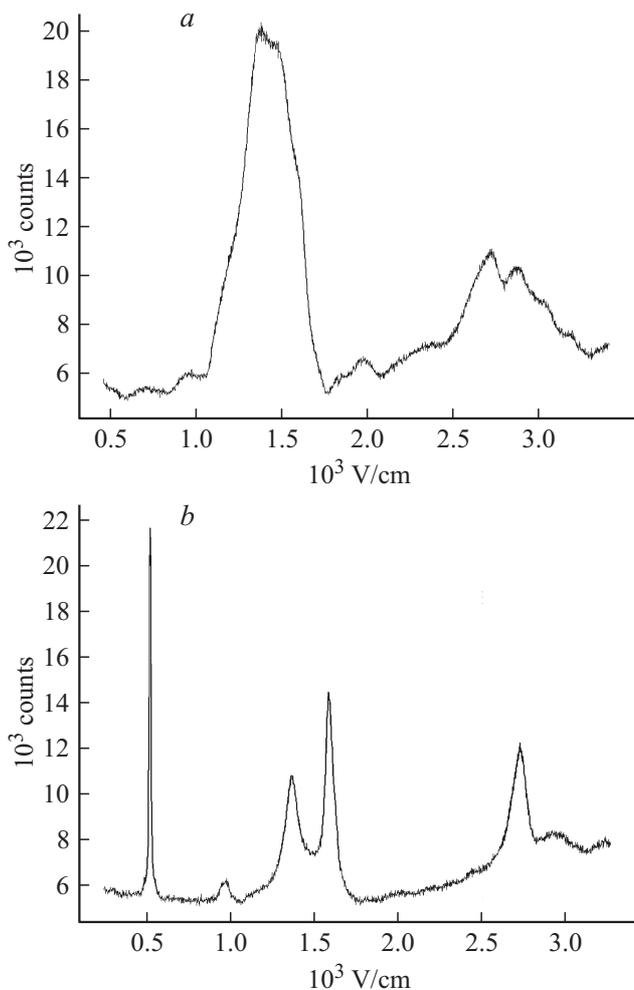


Рис. 5. *a* — спектр КР поверхности гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$ (толщина слоя Ni — 60 nm), *b* — спектр КР поверхности гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$ (толщина слоя Ni — 200 nm).

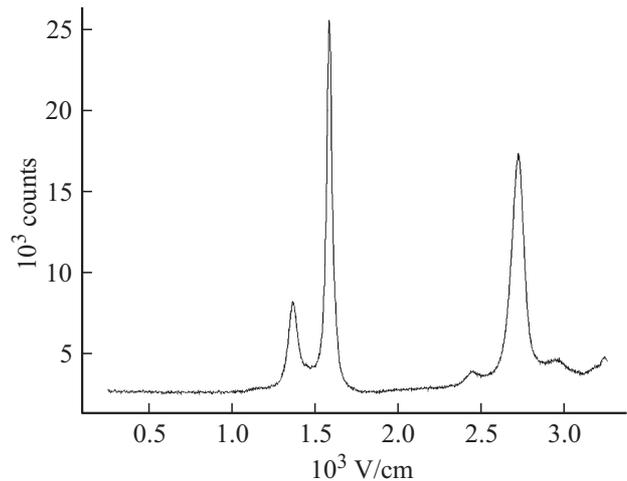


Рис. 6. Спектры КР поверхности „обращенной“ гетероструктуры, термически обработанной при $T \approx 1100^\circ\text{C}$.

рис. 5, *a* основные линии переходов менее разрешимы; практически неразрешимы и переходы, связанные со вторыми гармониками, находящиеся в диапазоне значений волнового числа выше 2000 cm⁻¹.

Дополнительные исследования проводились для гетероструктур с тем же набором наноразмерных слоев, однако в которых слой никеля был нанесен поверх аморфной углеродной пленки, расположенной в свою очередь непосредственно на слое нитрида кремния („обращенные“ гетероструктуры):

Si подложка/SiO₂(0.6 μm)/Si₃N₄(0.12 μm)/
АУП(20 nm)/Ni(500 nm).

Результаты рамановской спектроскопии поверхности таких „обращенных“ гетероструктур после их обработки позволяют судить, что и в этом случае формируется графеновая пленка. На это, в частности, указывает соотношение пиков *2D* и *G* в спектре КР (пик *2D* почти в 3 раза больше *G*, (рис. 6)).

Все это, с учетом ранее изложенного, позволяет рассчитывать на возможность в рамках обсуждаемого подхода формировать мультислойные гетероструктуры C/Ni/C/... , что с привлечением МЭМС, микроэлектронной и сверхпроводящей технологий может представлять известный интерес для электронной компонентной базы микроволновой электроники и наноэлектроники.

Заключение

Результаты комплексных физико-технологических исследований показывают, что предложенный и обсужденный в настоящей работе метод позволяет формировать на твердых подложках графеновые пленки. Осуществляется это посредством нагрева исходной гетероструктуры

до температуры, несколько большей значения температуры фазового перехода квазижидкости из атомов углерода, накопленных на гетерогранице Ni/Si₃N₄, в твердую углеродную фазу. Указанный фазовый переход реализуется при быстром охлаждении термообработанных гетероструктур вследствие гистерезисной характеристики зависимости предельной растворимости от температуры. Результатом фазового перехода является образование пленки графена.

Однако полученные пленки, так же как и графеновые пленки в известных способах-аналогах, имеют пока значительную развитость поверхности, местами с нарушенной „сплошностью“, что говорит о необходимости дальнейшей оптимизации технологии и архитектуры гетероструктуры. Преимуществом предложенного метода перед способами-аналогами является его технологичность, воспроизводимость и дешевизна. Возможность формирования в рамках обсуждаемого метода многослойных гетероструктур C/Ni/C/Ni... на подложках большого диаметра, с привлечением МЭМС и микроэлектронных технологий, может представлять интерес для развития новой электронной компонентной базы микроволновой электроники и наноэлектроники.

Список литературы

- [1] *Rollings E., Gweon G.-H., Zhou S.Y. et al. // J. Phys. and Chem. of Sol. 2006. Vol. 67. P. 2172–2177.*
- [2] *Varchon F., Feng R., Hass J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99. P. 126 805.*
- [3] *Ismach A., Druzgalsk C., Penwell S. // Nano Lett. 2010. 10 (5), P. 1542–1548.*
- [4] *Власенко В.А., Беляев С.Н., Ефимов А.Г., Ильичев Э.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 15. С. 105–110.*
- [5] *Пыткин Б.Н., Шупегин М.Л. Способ получения алмазоподобных покрытий. Патент РФ № 2111292 от 20.05.1998.*
- [6] *Smith E., Dent G. // John Wiley & Sons, LTD, 2005.*
- [7] *Гоулдстейн Дж., Ньюберри Д., Эчлин П., Джой Д., Фиорри Ч., Лифшиц Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. М.: Мир. 1984. Т. 1.*
- [8] *Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. М.: Металлургия, 1985.*
- [9] *Meyer G., Amer N.M. // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. P. 1045.*
- [10] *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Hofmann M. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2008. Vol. 366. N 1863. P. 28.*