Электрический транспорт в графене с различными интерфейсными условиями

© А.В. Бутко^{1,2}, В.Ю. Бутко^{1,3}

18

 ¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия
³ Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, Санкт-Петербург, Россия
Е-mail: vladimirybutko@gmail.com

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2014 г.)

В интервале от комнатной температуры до температуры кипения азота исследовалось влияние интерфейса на электросопротивление химически осаженного из газовой фазы (CVD) графена. Сопротивление монослойного CVD-графена для случаев соприкосновения графена с подложками Si/SiO₂ и GaAs демонстрирует близкую к линейной металлическую температурную зависимость с практически совпадающим наклоном нормированных кривых. Данный наклон соответствует росту сопротивления графена на $\sim 8\%$ при нагреве от температуры кипения азота до комнатной. В этом же температурном интервале для четырехслойного графена наблюдается полупроводниковая температурная зависимость. Установлено, что напыление органического изолятора (парилена) на четырехслойный графен увеличивает наклон этой зависимости на $\sim 5\%$ и при комнатной температуре повышает сопротивление графена на $\sim 20\%$.

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 14-02-01212 и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН.

1. Введение

Графен обладает рядом уникальных свойств, включая высокую механическую жесткость, гибкость, чувствительность (химическую и биологическую) и высокую подвижность носителей заряда (до $250\,000\,\mathrm{cm}^2/(V\cdot s)$) [1]. Кроме того, высокая электропроводность в сочетании с прозрачностью является его важным преимуществом по сравнению с традиционными оптическими материалами. С учетом изложенного выше графен перспективен для создания нового поколения таких устройств, как большеформатные гибкие дисплеи, химические и биологические сенсоры, СВЧ-транзисторы, солнечные батареи и светодиоды.

Серьезной проблемой при использовании графена в электронике является сложность контроля его электрических свойств. Другой проблемой для широкого применения графена и родственных ему материалов является отсутствие простой технологии создания интегрированных электрических устройств в ситуации, в которой эти материалы использовались бы в поверхностном контакте с другими органическими или неорганическими структурами без значительного ухудшения электропроводности. С точки зрения решения этих проблем важное значение имеет исследование влияния на электропроводность графена его интерфейса с используемыми в электронике материалами. Особое внимание к таким исследованиям обусловлено тем, что графен, являющийся квазидвумерной системой, потенциально более чувствителен к состоянию поверхности, чем массивные материалы. В настоящее время установлено, что напыление неорганических материалов на графен может приводить к возникновению энергетической запрещенной зоны [2]. Физический механизм, ответственный за это явление, до сих пор не вполне понятен. Кроме того, большой теоретический интерес вызывают транспортные свойства графена на различных подложках [3,4]. Несмотря на важность влияния интерфейса на транспорт носителей заряда в графене, экспериментально это влияние исследовано слабо, особенно для химически осажденного из газовой фазы (CVD) графена, который является одним из наиболее перспективных для практического применения благодаря дешевизне и большой площади получаемых образцов. В силу изложенного выше задача настоящей работы состоит в исследовании влияния интерфейса на электросопротивление CVD-графена.

2. Экспериментальные методы

Условия синтеза и переноса слоев CVD-графена были аналогичными, описанным ранее в работах [5,6]. Измерения электрического сопротивления CVD-графена выполнялись четырехзондовым методом при постепенном погружении образца в жидкий азот. В качестве контактов на графене использовались золотые контактные площадки, полученные с помощью позитивной фотолитографии. Для исключения попадания остатков фотолитографииеских материалов на поверхность графена он переносился поверх уже сформированных контактных площа-

Рис. 1. Химические формулы парилена N (a) и парациклофана (b).



Рис. 2. Установка для напыления органического изолятора.

док. К первичным контактным площадкам с помощью серебряной пасты прикреплялись золотые контактные проволоки. Для исследования влияния интерфейса на электрический транспорт в графене использовались два способа.

В первом случае электрические свойства монослойного CVD-графена измерялись на двух различных подложках (Si/SiO₂ и GaAs). Выбор этих подложек был обусловлен в первую очередь важностью их использования в электронике и оптоэлектронике. Графен был расположен поверх золотых контактов толщиной ~ 100 nm с расстоянием между контактами ~ $20 \,\mu$ m. Идея этого способа заключалась в том, что при таком расстоянии между контактами графен обычно касается поверхности изолирующей подложки между контактами. В этом способе при создании интерфейса типа CVD-графен—неорганический изолятор удается избежать напыления неорганических изоляторов на поверхность графена, что могло бы привести к повреждению графена и уменьшению его электропроводности, не связанному с интерфейсом.

Во втором эксперименте использовалось напыление органического изолятора (парилена) на верхнюю (свободную) поверхность четырехслойного CVD-графена (4 является примерной средней оценкой числа атомных слоев в данных образцах графена). Измерения электропроводности графена проводились до и после напыления. Парилен является химически стабильным и биосовместимым полимерным диэлектриком. Его напыление на родственные графену органические материалы практически не приводит к ухудшению в них подвижности носителей заряда [7,8]. Важность изучения влияния напыления парилена на транспортные свойства графена определяется также возможностью использования парилена для создания полевых транзисторов на графене [9,10] и других родственных ему материалах [11–13]. Расстояние между золотыми контактными площадками составляло $\sim 6\,\mu{\rm m}$. На рис. 1, *а* показана химическая формула парилена N. Парилен N(поли-*n*-ксилилен) получается из парациклофана, называемого димерной формой парилена, путем нагрева парациклофана до 600-700°С. На рис. 1, b показана химическая формула парациклофана. На рис. 2 схематично изображена установка для напыления органического изолятора. Напыление проводилось в вакууме $\sim 10^{-2}$ Ра. Димерная форма парилена предварительно нагревалась в первой печке до ~ 200°С. Далее газообразный димер превращался в мономер при температуре ~ 700°С во второй печке. Выходя из второй печки и охлаждаясь, парилен напылялся в виде тонкой полимерной пленки на поверхность графена.

3. Результаты

Ha рис. З показаны измеренные зависимости нормированного электросопротивления монослойного CVD-графена на двух подложках (нормировка выполнена относительно величины электросопротивления графена при комнатной температуре). Абсолютная величина сопротивления монослойного CVD-графена "на квадрат" была равна $\sim 1 \, \mathrm{k}\Omega \sim 0.04 R_Q$, где $R_Q = h/(e)^2$ — квантовое сопротивление, являющееся предельной величиной сопротивления в графене [14] и играющее особую роль в других двумерных системах [15]. Из рис. 3 видно, что электрическое сопротивление монослойного CVDграфена в исследованном температурном диапазоне демонстрирует близкую к линейной металлическую температурную зависимость, практически совпадающую для обоих типов подложек.

На рис. 4, а и b показаны результаты измерений электросопротивления четырехслойного CVD-графена до и после напыления парилена. Нормировка на рис. 4, b выполнена относительно величины электросопротивления



Рис. 3. Нормированное электрическое сопротивление монослойного графена на двух разных подложках.



Рис. 4. Электрическое сопротивление (a) и нормированное электрическое сопротивление (b) четырехслойного графена до (1) и после (2) напыления органического полимера (парилена).

при температуре ~ 140 К. Видно, что для четырехслойного графена наблюдается полупроводниковая температурная зависимость. Увеличение электросопротивления четырехслойного графена при комнатной температуре после напыления парилена составляет приблизительно 20%. На рис. 4, *b* после напыления парилена наблюдается слабое (~ 5%) увеличение наклона полупроводниковой температурной зависимости нормированного электросопротивления.

4. Заключение

Показано, что электросопротивление CVD-графена слабо зависит от типа неорганического материала, находящегося в интерфейсном контакте с графеном. Продемонстрировано, что париленовый интерфейс увеличивает сопротивление, но слабо влияет на полупроводниковую температурную зависимость сопротивления четырехслойного CVD-графена. Наблюдаемый рост сопротивления графена при замене свободной поверхности графена интерфейсом графен—органический полимер может быть связан с влиянием такого интерфейса на π -орбитали графена.

Авторы благодарны А.В. Бабичеву, Ю.А. Кумзерову, А.Ю. Егорову, В.Э. Гасумянцу и Е.В. Никитиной за помощь.

Список литературы

- M. Orlita, C. Faugeras, P. Plochocka, P. Neugebauer, G. Martinez, D.K. Maude, A.-L. Barra, M. Sprinkle, C. Berger, W.A. de Heer, M. Potemski. Phys. Rev. Lett. 101, 267601 (2008).
- [2] Y. Zhang, T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, F. Wang. Nature **459**, 820 (2009).
- [3] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. ФТТ 57, 200 (2015).
- [4] С.Ю. Давыдов. ФТТ 56, 816 (2014).
- [5] A.V. Babichev, V.E. Gasumyants, V.Y. Butko. J. Appl. Phys. 113, 076 101 (2013).
- [6] А.В. Бабичев, В.Ю. Бутко, М.С. Соболев, Е.В. Никитина, Н.В. Крыжановская, А.Ю. Егоров. ФТП 46, 815 (2012).
- [7] V.Y. Butko, J.C. Lashley, A.P. Ramirez. Phys. Rev. B 72, 081 312 (2005).
- [8] V.Y. Butko, W. So, D.V. Lang, X. Chi, J.C. Lashley, A.P. Ramirez. Physica B 404, 5221 (2009).
- [9] S.S. Sabri, P.L. Levesque, C.M. Aguirre, J. Guillemette, R. Martel, T. Szkopek. Appl. Phys. Lett. 95, 242 104 (2009).
- [10] G. Mordi, S. Jandhyala, C. Floresca, S. McDonnell, M.J. Kim, R.M. Wallace, L. Colombo, J. Kim. Appl. Phys. Lett. 100, 193 117 (2012).
- [11] V. Podzorov, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson. Appl. Phys. Lett. 82, 1739 (2003).
- [12] V.Y. Butko, X. Chi, D.V. Lang, A.P. Ramirez. Appl. Phys. Lett. 83, 4773 (2003).
- [13] V.Y. Butko, X. Chi, A.P. Ramirez. Solid State Commun. 128, 431 (2003).
- [14] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. Nature 438, 197 (2005).
- [15] V.Y. Butko, P.W. Adams. Nature 409, 161 (2001).