

06:07

Самоформирующиеся латеральные гетероструктуры на основе графена с возможностью модуляции тока на 4–5 порядков

© И.В. Антонова^{1,2}, И.А. Котин¹, Н.А. Небогатикова¹,
В.Я. Принц¹

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск

² Новосибирский государственный университет,
E-mail: nadonebo@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 апреля 2015 г.

Реализован технологически простой подход к формированию латеральных гетероструктур на основе графена с тонкими потенциальными барьерами. Тонкие потенциальные барьеры возникали на границах доменов исходного графена на начальной стадии его химической модификации. Для формирования барьеров были использованы фторирование и гидрирование графена, а также взаимодействие графена с интеркалированными органическими молекулами. Каналы транзисторов из таких гетероструктур демонстрировали эффективное управление током (4–5 порядков) при изменении напряжения на затворе. Данный подход открывает новые возможности для создания приборных структур электроники и оптоэлектроники.

В последнее время значительный прогресс наблюдается в разработке широкого спектра гетероструктур на основе графена для различных приложений в электронике и оптоэлектронике [1–5]. Как известно, транзисторы на основе графена в традиционной планарной конфигурации имеют низкие значения отношения токов в открытом и закрытом состояниях I_{on}/I_{off} (менее 10) [6,7], что связано с отсутствием запрещенной зоны в графене. Применение гетероструктур для формирования транзисторов на основе графена позволяет преодолеть это ограничение и получить транзисторы, пригодные для применений и имеющие $I_{on}/I_{off} \geq 10^4$. Большая часть уже созданных структур представляет собой вертикальные гетероструктуры с использованием

графена и других монослойных материалов, таких как гексагональный нитрид бора — hBN [2,3], дихалькогениды переходных металлов ($NbSe_2$, MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , TaS_2 и др.) [4,5,8]. Впервые вертикальный транзистор был реализован в гетероструктурах с использованием hBN [2]. Такой транзистор включает в себя два слоя графена, разделенных туннельно-прозрачным слоем hBN . Введение слоя hBN увеличивает модуляцию тока в канале транзистора (графене) при приложении напряжения к кремниевой подложке, играющей роль затвора. В зависимости от толщины hBN отношение токов I_{on}/I_{off} удавалось менять от 10 до 10^4 . Самые высокие значения I_{on}/I_{off} наблюдались при толщине hBN 4–7 монослоев, однако такие структуры требовали высокого напряжения на затворе. Использование слоев WS_2 и MoS_2 в качестве разделительного слоя между двумя слоями графена позволило увеличить отношение токов I_{on}/I_{off} до 10^5 – 10^6 [2,9]. Однако теоретические исследования [10] показали, что перекрытие между электродами стока, истока и затвора в вертикальных гетероструктурах приводит к взаимной экранировке электрических полей, что ухудшает подпороговые характеристики транзисторов, их быстродействие и несколько уменьшает отношение I_{on}/I_{off} .

В данной работе рассмотрен и реализован технологически простой подход для создания транзистора с хорошим управлением по току ($I_{on}/I_{off} \sim 10^4$ – 10^5). В основе подхода лежит формирование на границах доменов графена тонких потенциальных барьеров из производных графена с широкой запрещенной зоной. Барьеры возникают при химической модификации поликристаллического графена или мультиграфена. В первую очередь химические взаимодействия возникают на границах доменов графена. Барьеры были реализованы путем фторирования, гидрирования графена и при взаимодействии слоев графена с интеркалированными органическими молекулами.

В качестве исходного материала были использованы образцы графена и мультиграфена толщиной до 5 nm, полученные путем электростатического расслоения высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) с переносом пленок графена и мультиграфена на подложки окисленного кремния с толщиной окисла SiO_2 300 nm. Также были использованы пленки графена и мультиграфена, выращенные методом осаждения из газовой фазы (CVD) [11]. Оба вида использованных графена и мультиграфена являются поликристаллическими пленками с размером доменов 3–10 μm .

Химическая обработка графена или мультиграфена проводилась тремя способами:

1. Обработка в водном растворе плавиковой кислоты (HF) либо в парах этого же раствора [12] в течение нескольких минут. В результате обработки формировались мультибарьерные слои с сеткой из фторированного графена.

2. Гидрирование графена путем интеркаляции N-метилпирролидона (NMP) в мультиграфен и отжига структур при температурах 190–250°C. В результате гидрирования формировалась вертикальная сверхрешетка гидрированного графена и монослоев NMP [13].

3. Интеркаляция NMP и последующий отжиг при более низких температурах 100–170°C. Сопротивление мультиграфена увеличивалось на 6–7 порядков. Полученные высокоомные слои обладали хорошей стабильностью. После химической очистки верхнего слоя графена в HF происходило восстановление его проводимости, наблюдалась высокая подвижность носителей ($17\,000\text{--}42\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) [14].

Для изучения свойств созданных структур применялись следующие экспериментальные методики: атомно-силовая микроскопия (АСМ, SolverPRO NT-MDT), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, микроскоп JEOLJSM-7800F), а также проводились измерения вольт-амперных характеристик в диодном и транзисторном режимах с использованием кремниевой подложки в качестве затвора.

Вольт-амперные характеристики, полученные при нулевом напряжении на затворе, были линейными и по ним рассчитывались значения удельного сопротивления. Для оценки подвижности измерялись вольт-амперные характеристики в транзисторном режиме ($U_{ds} \sim 50\text{--}200\text{ mV}$) с использованием в качестве затвора кремниевой подложки [12]. Из этих характеристик определялось отношение токов в открытом и закрытом состояниях I_{on}/I_{off} и значения подвижности носителей.

Во всех случаях химической модификации поликристаллического графена или мультиграфена реакции в первую очередь начинались на границах доменов, позволяя создавать тонкие потенциальные барьеры из соединений углерода с большой шириной запрещенной зоны. На рис. 1 представлены изображения поверхности мультиграфена, обработанного в водном растворе плавиковой кислоты. На них четко видно появление на поверхности сетки (высота рельефа 4–6 nm), представляющей собой области фторографена [12]. Сравнение данных

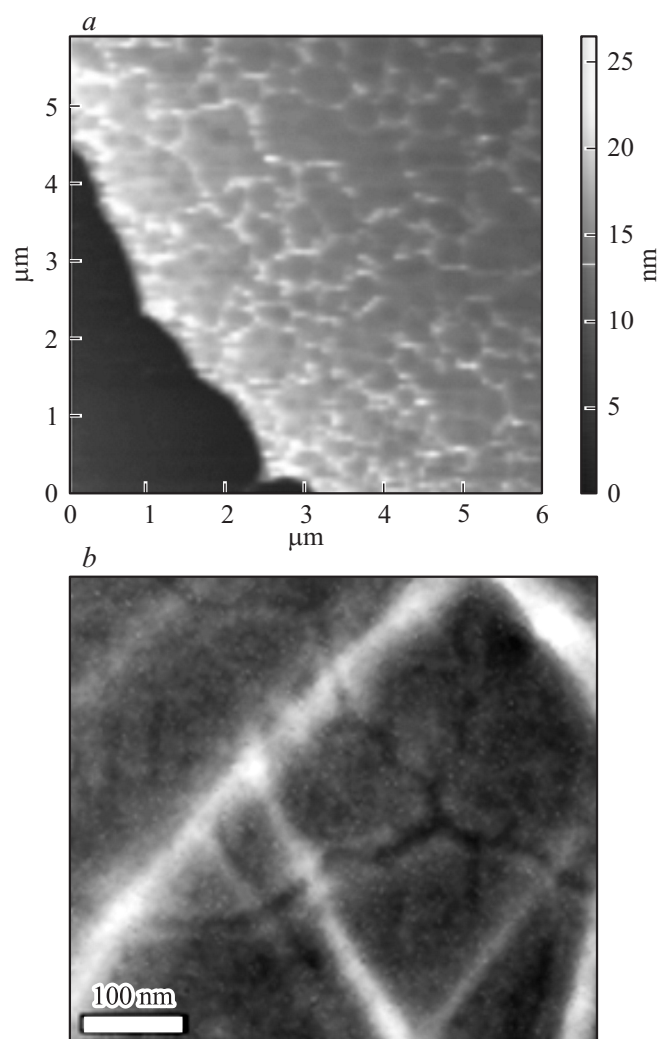


Рис. 1. Изображения поверхности фторированного графена (степень фторирования $\sim 20\%$), полученные методами АСМ (*a*) и СЭМ (*b*). На изображении поверхности видны границы доменов (темные линии) и светлые фторированные области вдоль них. Несколько прямых светлых полос связаны со складками графена.

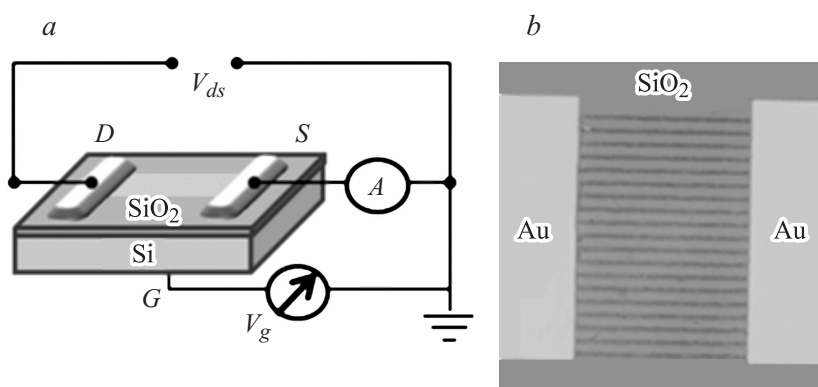


Рис. 2. *a* — схема проведения измерений переходных характеристик транзисторных структур с использованием подложки в качестве затвора. *b* — оптическое изображение поверхности тестовой структуры для проведения интеркаляции в мультиграфен, ширина полосок мультиграфена — $10\ \mu\text{m}$, толщина пленки — $4\ \text{nm}$.

АСМ и СЭМ позволяет утверждать, что фторирование начинается на границах доменов, где появляются гофрированные области, вызванные несоответствием решеток графена и фторографена. Фторирование увеличивает постоянную решетки на $\sim 1\%$, приводя к деформации именно фторированных областей. Данные АСМ позволили оценить ширину фторированных барьеров ($\sim 5\text{--}15\ \text{nm}$) для относительно коротких обработок. Полученные структуры обладают тонкими барьерами фторографена ($E_g \sim 3\ \text{eV}$). Схема проведения измерений переходных характеристик транзисторных структур с использованием подложки в качестве затвора представлена на рис. 2, *a*.

Интеркаляция NMP и последующий отжиг при $190\text{--}250^\circ\text{C}$ приводят к неоднородной модификации поверхности. Сначала на поверхности появляются отдельные области гидрированного графена, а затем из этих областей формируется сетка. Для интеркаляции NMP использовались пленки с каналами определенной толщины (рис. 2, *b*). Максимальная степень гидрирования графена наблюдалась для отжига 225°C .

Аналогичные транзисторные структуры, но уже с одним каналом, были созданы на высокоомных подложках с восстановленным слоем

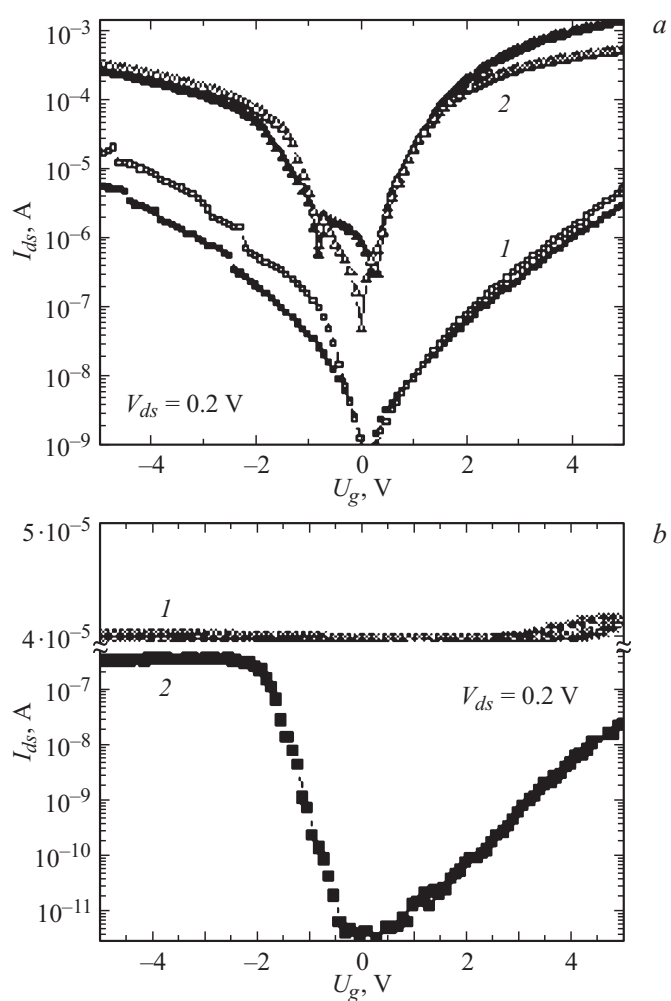


Рис. 3. Зависимости тока I_{ds} от напряжения на затворе V_g для разных транзисторных структур из слоев химически модифицированного графена и мультиграфена, измеренные при двух направлениях развертки напряжения. *a* — сверхрешетки графен — NMP толщиной 4 nm, отожженные при 160°C до (1) и после (2) очистки верхнего слоя. *b* — мультиграфен толщиной 4 nm до (1) и после (2) частичного фторирования его в водном растворе плавиковой кислоты (степень фторирования около 20%).

графена. Во всех случаях для измерения транзисторных характеристик кремниевая подложка использовалась в качестве затвора, а SiO_2 , на котором располагался графен, служил подзатворным диэлектриком.

Измеренные транзисторные (передаточные) характеристики для некоторых структур представлены на рис. 3. Результаты расчета сопротивления канала, подвижностей носителей до и после химической модификации и другие характеристики структур приведены также в таблице. Из сравнения данных для разных видов модифицированного графена видно, что максимальный эффект ($I_{on}/I_{off} \sim 10^5$) был получен для частично фторированных структур. Нужно отметить, что в исходных пленках (до проведения их модификации тем или иным способом) изменение тока при варьировании напряжения на затворе (кремниевой подложке) составляло не более 2–3 раз для графена и еще меньше для мультиграфена. Для примера на рис. 3, *b* (кривая *I*) приведена передаточная характеристика мультиграфена толщиной 4 nm.

Наиболее интересный результат, полученный при измерении передаточных характеристик, — обнаружение примерно одинакового эффекта во всех случаях модификации графена ($I_{on}/I_{off} \sim 10^4$). Даже в случае получения высокоомных слоев после интеркаляции NMP (рис. 3, *a* кривая *I*) величина отношения I_{on}/I_{off} практически достигает 10^4 . Хотелось бы отметить еще один экспериментальный факт — относительно высокие подвижности носителей в химически модифицированном графене несмотря на формирование потенциальных барьеров (см. таблицу). Исключения составляют структуры с барьерами из гидрированного графена с максимальной степенью гидрирования (отжиг 225°C), когда наблюдается значительное увеличение сопротивления слоя из-за значительной степени гидрирования поверхности (порядка 60% [13]).

Авторы теоретических исследований [15] показали сильную (более 4 порядков) модуляцию тока напряжением на затворе в канале транзистора с тонким потенциальным барьером. Они показали, что ток через канал транзистора при наличии барьера состоит из двух компонентов: туннелирование через барьер и переброс носителей над барьером (ток термоэлектронной эмиссии). Напряжение на затворе обеспечивает модуляцию высоты потенциальных барьеров, и это приводит к управлению током. Однако реализация тонкого барьера от 4 до 10 nm является относительно сложной задачей с технологической точки зрения. Предложенный нами подход с химической модификацией

Параметры исходных и модифицированных слоев графена и мультиграфена

Описание слоев	ρ , $k\Omega/\square$	μ , $cm^2/(V \cdot s)$	I_{on}/I_{off}
Исходные немодифицированные слои			
Графен	0.9–1.5	1500–2500	~ 3
Мультиграфен	0.6–1	1200–1800	< 2
Мультибарьерные системы			
Графен / фторографен	1.5–2.0	2700–3500	$\sim 10^4$
Мультиграфен / фторографен	1–1.5	2500–3000	$\sim 10^3$
Графен / гидрированный графен 190	500	2000–12000	$\sim 10^4$
Графен / гидрированный графен 220	$2 \cdot 10^6$	100–200	$\sim 10^4$
Графен / гидрированный графен 250	$3 \cdot 10^5$	1000–3000	$\sim 10^3$
Графен на высокоомной подложке	0.2–0.9	17000–41000	$\sim 10^4$

границ доменов графена и формированием мультибарьерной системы демонстрирует хорошие перспективы использования данного материала для транзисторов, электронных ключей и других электронных устройств, где требуется эффективное управление тока.

Таким образом, показано, что создание нанометровых латеральных потенциальных барьеров путем химической модификации графена позволяет решить проблему управления током в графене и мультиграфене. Самоформирующиеся латеральные барьерные системы были реализованы на примерах фторирования, гидрирования графена и при взаимодействии графена с интеркалированными органическими молекулами. Для формирования слоев с потенциальными барьерами проводилась обработка материала в соответствующих химических растворах, после чего экспериментально наблюдалось модулирование тока в канале напряжением на затворе в пределах 4–5 порядков. Методы химической модификации во всех случаях являются достаточно простыми, дешевыми и технологичными и могут быть использованы для создания массивов приборных структур, где требуется эффективное управление током.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 1201353183. Авторы благодарны С.В. Голоду за предоставление графена, выращенного методом CVD.

Список литературы

- [1] Geim K., Grigorieva I.V. // Nature. 2013. V. 499. P. 419.
- [2] Britnell L., Gorbachev R.V., Jalil R. et al. // Science. 2012. V. 335. P. 947.
- [3] Britnell L., Gorbachev R.V., Jalil R. et al. // Nano lett. 2012. V. 12. P. 1707.
- [4] Haigh S.J., Gholinia A., Jalil R. et al. Nature Materials. // 2012. V. 11. P. 764.
- [5] Britnell L., Ribeiro R.M., Eckmann A. et al. // Science. 2013. V. 340. P. 1311.
- [6] Farmer D.B., Valdes-Garcia A., Dimitrakopoulos C., Avouris P. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 143 503.
- [7] Lu C.-C., Lin Y.-C., Yeh C.-H. et al. // ACS NANO. 2012. V. 6. P. 4469.
- [8] Roy T., Tosun M., Kang J.S. et al. // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 6259.
- [9] Georgiou T., Jalil R., Belle B.D. et al. // Nat. Nanotechnol. 2013. V. 8. P. 100.
- [10] Fiori G., Bruzzone S., Iannaccone G. // IEEE Trans. Elect. Dev. 2013. V. 60. P. 268.
- [11] Антонова И.В., Голод С.В., Соотс Р.А. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 827.
- [12] Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Volodin V.A., Prinz V.Y. // Physica. E. 2013. V. 52. P. 106.
- [13] Котин И.А., Антонова И.В., Соотс Р.А. и др. // Российские нанотехнологии. Т. 8. С. 26.
- [14] Kotin I.A., Antonova I.V., Komonov A.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. P. 285 303.
- [15] Logoteta D., Fiori G., Iannaccone G. // Scientific Reports. 2014. V. 4. P. 6607.