

12,18

Транспортные свойства графена в области его интерфейса с водной поверхностью

© А.В. Бутко¹, В.Ю. Бутко^{1,2}, С.П. Лебедев^{1,3}, А.Н. Смирнов¹, В.Ю. Давыдов¹,
А.А. Лебедев¹, Ю.А. Кумзеров¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет — Научно-образовательный центр нанотехнологий,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimirybutko@gmail.com

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2015 г.)

Оптимизирован рост графена путем термического разложения карбида кремния при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$ в условиях вакуума $\sim 10^{-6}$ Торг. С использованием рамановской спектроскопии проведена оценка средней толщины полученного графена (2–4 монослоя) и продемонстрировано наличие высококачественных участков графена в исследуемых образцах. Установлено, что четырехконтактное сопротивление графена возрастает в области его интерфейса с водой примерно на 25%. Для интерфейса графена с водой в транзисторной геометрии при изменении напряжения между затвором и истоком обнаружен полевой эффект, соответствующий дырочному типу носителей заряда в графене.

Работа частично поддержана проектами РФФИ (14-02-01212) и РНФ (15-12-00027).

1. Введение

Графен, являющийся квазидвумерной системой, потенциально более чувствителен к состоянию поверхности, чем массивные материалы. Благодаря этому графен перспективен для создания нового поколения химических и биологических сенсоров. В этих и других электронных устройствах графен зачастую используется в поверхностном контакте с различными материалами, включая воду. Поэтому исследование влияния на электронный транспорт в графене его интерфейса, в особенности с водой, важно с точки зрения практических приложений. К настоящему времени установлено, что напыление неорганических материалов на графен может приводить к возникновению энергетической запрещенной зоны [1]. Физический механизм, ответственный за это явление, до сих пор не вполне понятен. Кроме того, большой интерес вызывают транспортные свойства графена с различными интерфейсными условиями [2–6]. Несмотря на важность влияния интерфейса с водой на транспорт носителей заряда в графене, это влияние исследовано недостаточно. В [7] описан рН-транзисторный сенсор на основе четырехслойного графена, полученного методом термического разложения карбида кремния, в котором исследуемая жидкость исполняет роль изолятора между поверхностью графена и затвором. Потенциал на затворе направляет ионы в исследуемой жидкости к интерфейсу с графеном, что приводит к изменению электрических свойств графена. Полевой транзистор был создан с помощью фотолитографии, и контакты находились на расстоянии 0.5 мкм. Исследователи регистрировали зависимость сопротивле-

ния графена от напряжения на затворе при различных значениях рН. При изменении рН раствора наблюдалось смещение точки Дирака (при увеличении рН раствора точка Дирака сдвигается в положительную сторону). Результаты данной работы подверглись сомнению в ряде публикаций [8,9]. Таким образом, дальнейшее исследование влияния заряженного и слабо заряженного интерфейса графена с поверхностью воды на его электрические свойства имеет важное практическое значение.

2. Экспериментальные методы

Графен, получаемый с помощью термического разложения карбида кремния, является одним из наиболее перспективных материалов для практических приложений благодаря возможности использования высококачественных образцов большой площади. В настоящей работе для роста графена подложка карбида кремния нагревалась до $\sim 1400^\circ\text{C}$ в условиях вакуума $\sim 10^{-6}$ Торг в течение 10–20 min. Диагностика графена выполнялась с использованием метода рамановской спектроскопии, который позволяет определять количество выращенных слоев и оценивать их структурное совершенство [10–12]. Исследования методом микрорамановской спектроскопии проводились при комнатной температуре в геометрии „обратного рассеяния“ на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, укомплектованной конфокальным микроскопом. При измерениях использовалась длина волны возбуждающего излучения 532 nm; мощность лазерного излучения на образце составляла ~ 2.0 mW в пятне диаметром ~ 1 μm.

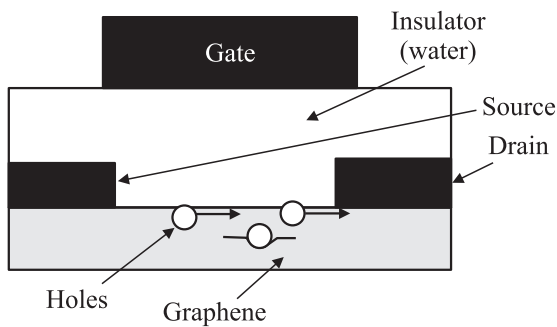


Рис. 1. Схема полевого транзистора.

Для проведения электрических измерений контакты к графену изготавливались с использованием серебряной пасты и контактных золотых проволок. Типичное расстояние между контактами было порядка 1 мм. Серебряные контактные площадки изолировались от воды при помощи GE Varnish. Измерения были автоматизированы и проводились в реальном времени с помощью программы, написанной нами на языке Lab VIEW. Измерения осуществлялись вольтметрами АКІР В7-78/1. Использовались два способа электрических измерений свойств графена. При первом способе временная зависимость электрического сопротивления графена при его контакте с водой измерялась четырехзондовым методом. Программа записывала значения всех параметров измерения 1 раз в секунду. При втором способе использовалась схема полевых транзисторных измерений, схожая со схемой для измерений на монокристаллах органических полупроводников [13–15] (рис. 1). Эта схема используется здесь для определения влияния заряженного интерфейса на сопротивление графена. В настоящей работе в отличие от упомянутой схемы дистиллированная вода исполняет роль затворного изолятора. Сток и исток были изолированы от воды нанесением на них органического диэлектрика (GE Varnish). Вода добавлялась на поверхность графена при напряжении затвор–исток равном 0.4 V. Напряжение затвор–исток менялось от 0.4 до 1.6 V с интервалом 0.2 V. Измерялось сопротивление графена при изменении потенциала затвора за счет полевого эффекта.

3. Результаты

В работе оптимизирован рост графена путем термического разложения карбида кремния при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$ в условиях вакуума $\sim 10^{-6}$ Торр. На рис. 2 представлены типичные рамановские спектры исследованных образцов. Линия G в спектре соответствует рассеянию света в Г-точке зоны Бриллюэна на дважды вырожденном оптическом фоне симметрии E_{2g} , порожденном планарными колебаниями атомов углерода в плоскости слоев. Линия 2D обусловлена резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой

энергией, но противоположным направлением импульса, разрешенным в рамановском процессе правилом отбора по квазиимпульсу [10]. Оценка диапазона толщин слоев графена, полученная из отношения интенсивности линии 2D к интенсивности линии G [11], дает среднюю величину 2–4 монослоя. Появление линии D в рамановских спектрах графена объясняется резонансным рассеянием на оптическом фоне вблизи K-точки зоны Бриллюэна с участием дефекта [12]. Низкая интенсивность этой линии в спектрах, представленных на рис. 2, указывает на хорошее качество выращенных образцов.

На образец графена, полученного методом термического разложения карбида кремния, наносилась дистиллированная вода и четырехконтактным методом прово-

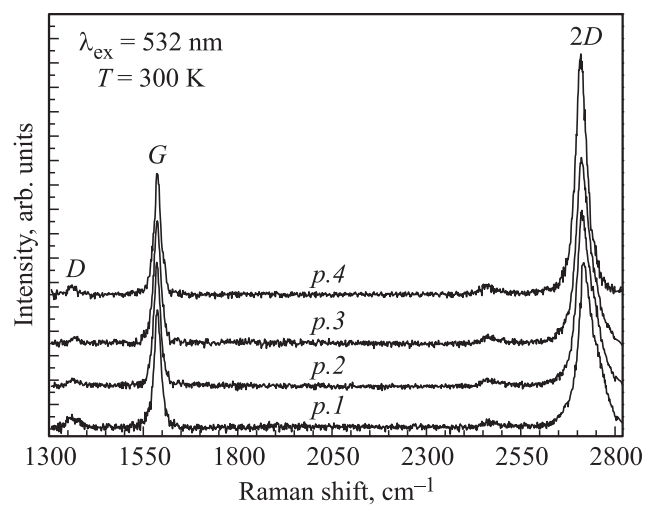


Рис. 2. Типичные рамановские спектры исследованных образцов графена (p.1–p.4). Спектры получены из исходных после вычитания спектра второго порядка подложки SiC. Все спектры нормированы на максимальную интенсивность линии G.

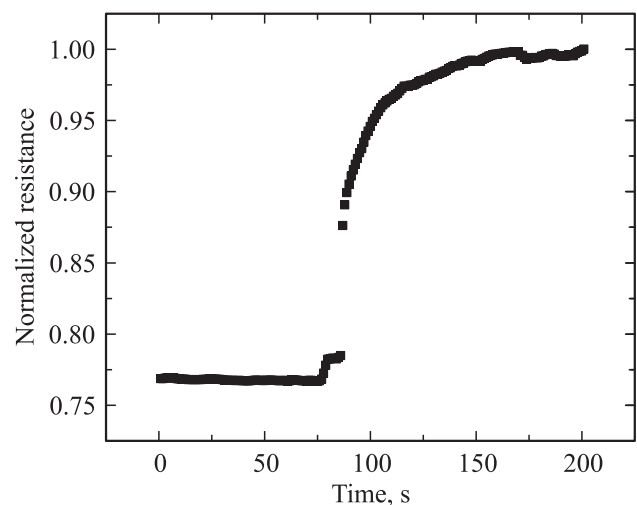


Рис. 3. Зависимость четырехконтактного сопротивления графена от времени при добавлении воды примерно на 80-й секунде измерений.

дилься измерения сопротивления графена. Из рис. 3 видно, что в области интерфейса графена с водой его сопротивление вырастает примерно на 20–25%. Рис. 4 показывает, что после удаления воды с поверхности графена салфеткой сопротивление уменьшается, достигая насыщения вблизи исходных значений. Измеренное увеличение сопротивления графена при замене его свободной поверхности на интерфейс с водой близко к аналогичному значению (~ 15%), полученному при нанесении органического диэлектрика (парилена) на поверхность четырехслойного графена, осажденного из газовой фазы (CVD-графена) [2]. Таким образом, для исследованных систем сопротивление графена возрастает при замене свободной поверхности на слабо заряженный интерфейс.

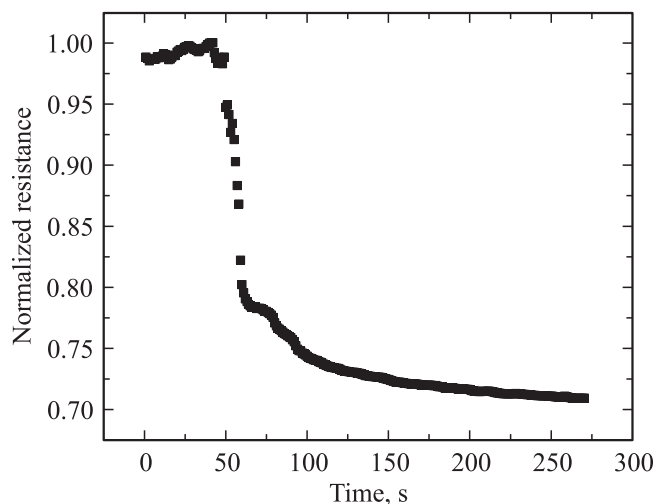


Рис. 4. Зависимость четырехконтактного сопротивления графена от времени при высушивании воды на его поверхности, начатом примерно на 45-й секунде измерений.

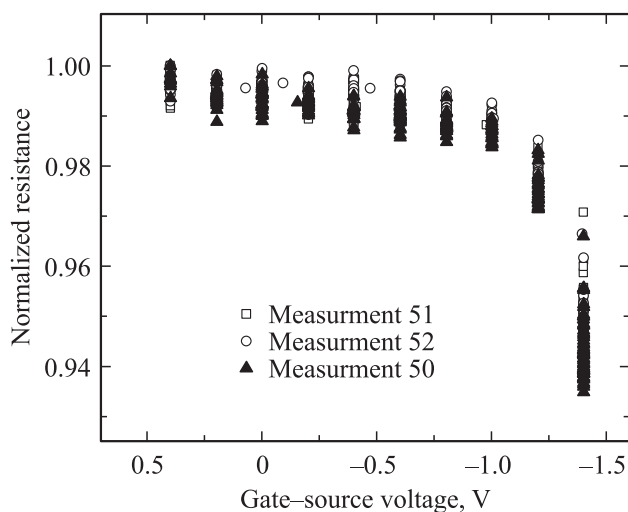


Рис. 5. Зависимость сопротивления графена от напряжения между затвором и истоком при контакте с водой для трех аналогичных измерений на одном образце.

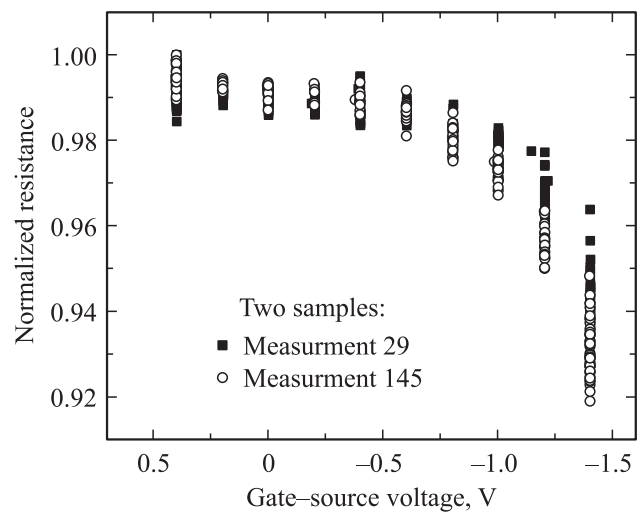


Рис. 6. Зависимость сопротивления графена от напряжения между затвором и истоком при контакте с водой для двух аналогичных образцов.

Из рис. 5 видно, что при изменении напряжения между затвором и истоком наблюдается изменение сопротивления графена (полевой эффект). Полевой эффект в этих структурах связан с возможностью управления напряжением с помощью величины электрического заряда на интерфейсе графена с водой. Рис. 5 демонстрирует, что полученная зависимость повторяется для трех различных измерений на одном образце графена. Из рис. 6 видно, что зависимость сопротивления графена от напряжения между затвором и истоком повторяется для двух различных образцов.

Обнаруженный полевой эффект соответствует дырочному типу носителей заряда в графене в отличие от электронного типа носителей заряда, характерного для монослойного графена, выращенного схожим методом [16]. Обнаруженное различие типа носителей заряда, возможно, частично обусловлено дырочным допированием графена при его взаимодействии с молекулами воды [17].

4. Заключение

Продемонстрировано, что интерфейс графена с водой увеличивает четырехконтактное сопротивление четырехслойного графена, полученного термическим разложением карбида кремния. Наблюдаемый рост сопротивления графена при замене его свободной поверхности интерфейсом графен–вода может быть связан с влиянием такого интерфейса на π -орбитали графена. Обнаружен полевой эффект, знак которого демонстрирует, что дырки являются основным типом носителей заряда в полученном графене.

Авторы благодарны А.А. Сысоевой и А.В. Фокину за помощь.

Список литературы

- [1] 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).
- [2] А.В. Бутко, В.Ю. Бутко. *ФТТ* **57**, 1031 (2015).
- [3] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **56**, 816 (2014).
- [4] A.V. Babichev, V.E. Gasumyants, V.Y. Butko. *J. Appl. Phys.* **113**, 076 101 (2013).
- [5] А.В. Бабичев, В.Ю. Бутко, М.С. Соколов, Е.В. Никитина, Н.В. Крыжановская, А.Ю. Егоров. *ФТП* **46**, 815 (2012).
- [6] J.L. Achtyl, I.V. Vlassiouk, P.F. Fulvio, S.M. Mahurin, S. Dai, F.M. Geiger. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 979 (2013).
- [7] P.K. Ang, W. Chen, A.T. Shen Wee, K.P. Loh. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14 392 (2008).
- [8] W. Fu, C. Nef, O. Knopfmacher, A. Tarasov, M. Weiss, M. Calame, C. Schonenberger. *Nano Lett.* **11**, 3597 (2011).
- [9] M.H. Lee, B.J. Kim, K.H. Lee, I.S. Shin, W. Huh, J.H. Cho, M.S. Kang. *Nanoscale* **7**, 7540 (2015).
- [10] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187 401 (2006).
- [11] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong. *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [12] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cancado, A. Jorio, R. Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276 (2007).
- [13] V. Podzorov, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1739 (2003).
- [14] V.Y. Butko, X. Chi, D.V. Lang, A.P. Ramirez. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4773 (2003).
- [15] V.Y. Butko, X. Chi, A.P. Ramirez. *Solid State Commun.* **128**, 431 (2003).
- [16] L.H. Hess, M.V. Hauf, M. Seifert, F. Speck, T. Seyller, M. Stutzmann, I.D. Sharp, J.A. Garrido. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 033 503 (2011).
- [17] T. Feng, D. Xie, G. Li, J. Xu, H. Zhao, T. Ren, H. Zhu. *Carbon* **78**, 250 (2014).