

06:07

## Локальное анодное окисление слоев графена на SiC

© П.А. Алексеев<sup>1</sup>, Б.Р. Бородин<sup>1</sup>, М.С. Дунаевский<sup>1</sup>,  
А.Н. Смирнов<sup>2</sup>, В.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, С.П. Лебедев<sup>1</sup>, А.А. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: prokher@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 января 2018 г.

Методом локального анодного окисления получены области оксида графена на SiC. Изменение свойств поверхности подтверждено методами атомно-силовой микроскопии и комбинационного рассеяния света. Получены экспериментальные данные о проводимости, потенциале и топографии окисленных областей. Показано, что окисление приводит к повышению поверхностного потенциала. Установлена связь между такими параметрами окисления, как скорость сканирования и напряжение на зонде. Методом локального анодного окисления выполнена литография графеновой наноленты (nanoribbon) шириной  $\sim 20$  nm, а также получено наносужение (nanoconstriction) шириной  $\sim 10$  nm.

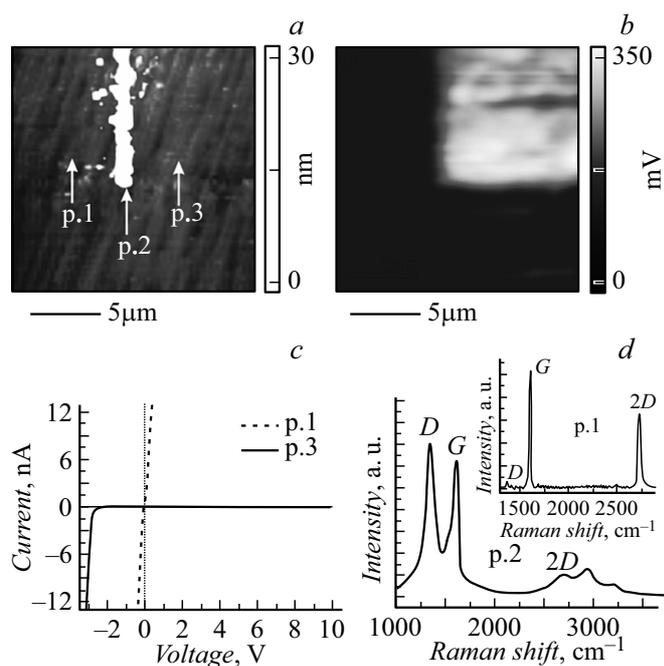
DOI: 10.21883/PJTF.2018.09.46063.17211

Графен — слой углерода, атомы которого образуют гексагональную двумерную кристаллическую решетку [1]. Графен является перспективным материалом для создания электронных и оптоэлектронных устройств нового поколения. Уже сейчас он применяется для создания тонкопленочных транзисторов [2], OLED-дисплеев [3] и многих других устройств. Экономически выгодными для многочисленных приложений являются большеразмерные пластины высококачественного однослойного графена. Наиболее распространенный подход, используемый для получения графена большой площади, — химическое осаждение из паровой фазы на тонкую металлическую фольгу с последующим его переносом на диэлектрическую подложку. Однако ориентация доменов в выращенном таким способом графене является случайной,

что снижает его транспортные характеристики. Высококачественный эпитаксиальный графен с регулярной ориентацией доменов может быть выращен методом термодеструкции полужолирующей монокристаллической подложки карбида кремния (SiC) [4,5]. Большим преимуществом такой технологии является отсутствие необходимости переноса выращенной пленки на подложку диэлектрика.

Для создания приборов на основе графена, как правило, используется фото- или электронная литография. Большинство литографических методик подразумевает нанесение и удаление резиста с поверхности графена. Однако электронная структура графена крайне чувствительна к структурным дефектам и поверхностным адсорбатам, которые снижают подвижность носителей заряда [6]. Альтернативным методом литографии, исключающим использование резиста, является локальное анодное окисление (ЛАО) [7,8]. В данном методе под зондом атомно-силового микроскопа при приложении электрического напряжения происходит диссоциация поверхностной водной пленки с последующим окислением слоя графена. Окисление происходит только в области формирования водного мениска при контакте зонда с поверхностью, и электронная структура графена на остальных участках поверхности не нарушается. Возможность локального анодного окисления графена на SiC была показана в работе [8]. Следует отметить, что электронные свойства оксида графена (GO) на SiC остаются практически неизученными. Кроме того, в большинстве подобных работ с ЛАО авторы используют малые электрические напряжения и, как следствие, малые скорости зонда, что затрудняет литографию на образцах большой площади. Установка, применяемая в настоящей работе, позволяет прикладывать напряжения до  $-50$  V, поэтому открывается возможность исследования различных режимов окисления при варьировании напряжения и скорости зонда. Целью работы является исследование методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), кельвин-зонд-микроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС) режимов окисления графена, электронных и структурных свойств пленок GO.

Эксперимент проводился на микроскопе Ntegra Aura (NT-MDT) с использованием DCP (NT-MDT) проводящих зондов с диаметром острия 100 nm. Образец представлял собой монослойный графен высокого качества с небольшой долей ( $\sim 10\%$ ) включений двухслойных островков с субмикронными размерами, полученный методом термодеструкции в аргоне Si-границы подложки 6H-SiC (0001) [5]. При измерении



**Рис. 1.** Топография (a), распределение поверхностного потенциала (b) после воздействия, вольт-амперные характеристики, измеренные в точках p. 1 и p. 3 (c), и спектр КРС, полученный в точке p. 2 (d). На вставке показан спектр, полученный в точке p. 1.

вольт-амперных характеристик (ВАХ), а также при ЛАО электрическое напряжение прикладывалось между АСМ-зондом (первый электрод) и прижимным контактом к поверхности образца (второй электрод). Уровень влажности контролировался с помощью встроенной в микроскоп системы. Измерения спектров КРС проводились при комнатной температуре в геометрии „обратного рассеяния“ на спектрометрической установке Horiba Jobin Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом, что позволяло получать информацию из области графеновой пленки диаметром  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Для возбуждения спектров КРС использовался Nd:YAG-лазер ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).

На рис. 1 представлено АСМ-изображение топографии (*a*) и карта распределения поверхностного потенциала (*b*) участка поверхности с окисленной областью в правом верхнем квадранте (р. 3). Окисление проводилось при напряжении  $-30\text{ V}$  и скорости зонда  $1.5\text{ }\mu\text{m/s}$  в контактном режиме с силой нажима  $60\text{ nN}$  при относительной влажности 45%. При окислении быстрая ось сканирования была горизонтальной, поэтому на границе области окисления на рис. 1, *a* образовалась вертикальная полоса (р. 2). Возникновение данной полосы обусловлено частичным переносом оксида графена на край области, в которой производилось окисление. На карте распределения поверхностного потенциала видно, что область, подвергшаяся воздействию, имеет четкие границы и ее потенциал на  $350\text{ mV}$  выше, чем потенциал невозмущенных областей. Известно, что поверхностный потенциал SiC без слоя графена также на  $350\text{ mV}$  выше, чем потенциал SiC с монослоем графена. Таким образом, окисление графена приводит к снижению экранировки потенциала SiC под ним.

На рис. 1, *c* представлены ВАХ, измеренные при контакте зонда с невозмущенной и окисленной поверхностью в точках р. 1 и р. 3 соответственно. ВАХ, полученная при контакте зонда с графеном (р. 1), имеет линейный вид, характерный для омического контакта с сопротивлением  $30\text{ M}\Omega$ . При этом ВАХ, измеренная при контакте зонда с окисленной поверхностью (р. 3), имеет выпрямляющий (диодный) вид, типичный для барьера Шоттки с полупроводником *n*-типа. Отметим, что в широком диапазоне напряжений окисленная область является изолирующей относительно невозмущенной поверхности.

На рис. 1, *d* представлен спектр КРС, полученный в точке скопления продуктов взаимодействия зонда с поверхностью (р. 2). В спектре наблюдаются широкие полосы  $D(\sim 1345\text{ cm}^{-1})$ ,  $G(\sim 1603\text{ cm}^{-1})$  и  $2D(\sim 2692\text{ cm}^{-1})$  [5]. Такой вид спектра является типичным для оксида графена [9]. По сравнению со спектром КРС исходного неокисленного графенового слоя (он приведен на вставке к рис. 1, *d*) для спектра ГО характерно значительное уширение  $G$ -полосы и существенное увеличение интенсивности  $D$ -полосы. Известно, что отношение интегральных интенсивностей пиков ( $I_D/I_G$ ) является мерой степени беспорядка и обратно пропорционально среднему размеру  $sp^2$ -кластеров [10,11]. Увеличение этого параметра в спектре ГО указывает на его большую дефектность и уменьшение размера  $sp^2$ -кластеров в нем по сравнению с неокисленным слоем. Кроме того, интенсивность  $2D$ -полосы в ГО

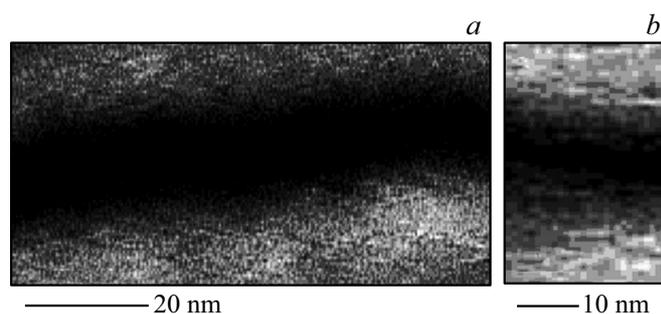
подавлена из-за снижения количества бездефектных атомов с  $sp^2$ -электронной структурой. В спектре КРС GO в области высоких частот кроме 2D-полосы наблюдается еще несколько полос ( $\sim 2931$  и  $\sim 3188 \text{ cm}^{-1}$ ), которые связаны с особенностями его электронной структуры [9]. Таким образом, анализ спектра КРС позволяет сделать вывод о модификации поверхности графена, ведущей к образованию оксида графена.

Влажность оказывает сильное влияние на процесс окисления. Чем выше уровень влажности, тем при меньшем значении напряжения на зонде происходит окисление. Однако высокий уровень влажности ( $\sim 60\%$ ) приводит к ухудшению локальности процесса. Окисление уже не происходит в области под зондом, а распространяется на области с адсорбированной водой вокруг зонда, размер которых может достигать несколько микрометров.

После подтверждения формирования оксида графена при ЛАО были проведены исследования режимов окисления (напряжение на зонде и скорость сканирования) при относительной влажности 45%. Наиболее эффективным был режим  $-15 \text{ V}$  и  $1 \mu\text{m/s}$ , так как в нем сочетаются умеренное напряжение на зонде, достаточная для быстрой обработки больших площадей скорость зонда и равномерное окисление поверхности. Отметим, что при увеличении скорости сканирования на  $1 \mu\text{m/s}$  необходимо изменять напряжение на зонде на  $-5 \text{ V}$  (например,  $2 \mu\text{m/s}$ ,  $-20 \text{ V}$  и т.д.).

Данные о режимах окисления позволили перейти к экспериментам по получению минимального разрешения литографии. Для этого были использованы зонды с меньшим радиусом острия (NT-MDT: NA\_FM/W2C  $\sim 20\text{--}30 \text{ nm}$ ). Был проведен эксперимент по получению графеновой наноленты, а также наносужения области графена как можно меньшей ширины. Недавно в работе [12] авторы продемонстрировали рекордное наносужение шириной  $10 \text{ nm}$ , достигнутое на монослое графена, полученном методом механического отшелушивания графита и перенесенном на подложку  $\text{SiO}_2$ .

Детектирование окисленных областей и зазора между ними с линейным размером в десятки нанометров, как правило, выполняется с помощью измерения силы трения зонда о поверхность, поскольку трение между зондом и оксидом графена больше трения между зондом и графеном [10]. На рис. 2 представлены карты распределения силы трения участка поверхности, на котором методом ЛАО формировались



**Рис. 2.** Графеновая нанолента (ширина  $\sim 20$  nm) (*a*) и графеновое наносужение (ширина  $\sim 10$  nm) (*b*) между двумя окисленными областями.

узкая неокисленная графеновая нанолента шириной 20 nm (рис. 2, *a*) и наносужение шириной 10 nm (рис. 2, *b*), что сопоставимо с лучшими результатами, полученными на отшелушенном графене. Светлые области на изображении соответствуют окисленному графену, темные — неокисленному. В результате серии экспериментов были определены оптимальные параметры литографии, обеспечивающие наибольшее разрешение. Данная литография проводилась в контактном режиме при относительной влажности воздуха  $\sim 45\%$ , напряжении  $-6$  V, скорости зонда  $0.2 \mu\text{m/s}$  и времени воздействия на точку 10 ms.

Таким образом, в работе исследовано влияние параметров (электрического напряжения и скорости сканирования) на окисление монослоев графена. Определены параметры, обеспечивающие воспроизводимое формирование оксида графена. Получены экспериментальные данные о проводимости, потенциале, топографии и кристаллической структуре окисленных областей. Результаты работы позволяют говорить о локальном анодном окислении графена на SiC как о методе нанолитографии с разрешением 10 nm, который может быть использован для создания устройств на основе тонких слоев графена.

Работа П.А. Алексеева и Б.Р. Бородин поддержана грантом Президента РФ МК-5852.2018.2. Работа С.П. Лебедева поддержана стипендией Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (СП-3472.2016.4).

**Список литературы**

- [1] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // *Science*. 2004. V. 306. P. 666–669.
- [2] *Lin Y.-M., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A., Small J.P., Farmer D.B., Avouris P.* // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 422–426.
- [3] *Han T.-H., Lee Y., Choi M.-R., Woo S.-H., Bae S.-H., Hong B.H., Ahn J.-H., Lee T.-W.* // *Nature Photon.* 2012. V. 6. P. 105–110.
- [4] *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T.* // *Nature Mater.* 2009. V. 8. P. 203–207.
- [5] *Давыдов В.Ю., Усачёв Д.Ю., Лебедев С.П., Смирнов А.Н., Левицкий В.С., Елисеев И.А., Алексеев П.А., Дунаевский М.С., Вилков О.Ю., Рыбкин А.Г., Лебедев А.А.* // *ФТП*. 2017. Т. 51. В. 8. С. 1116–1124.
- [6] *Song H.S., Li S.L., Miyazaki H., Sato S., Hayashi K., Yamada A., Yokoyama N., Tsukagoshi K.* // *Sci. Rep.* 2012. V. 2. P. 337.
- [7] *Masubuchi S., Ono M., Yoshida K., Hirakawa K., Machida T.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 082107.
- [8] *Colangelo F., Piazza V., Coletti C., Roddaro S., Beltram F., Pingue P.* // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. P. 105709.
- [9] *Arul R., Oosterbeek R.N., Robertson J., Xu G., Jin J., Simpson M.C.* // *Carbon*. 2016. V. 99. P. 423–431.
- [10] *Beams R., Cañado L.G., Novotny L.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2015. V. 27. P. 083002.
- [11] *Cañado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhães-Paniago R., Pimenta M.A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 163106.
- [12] *Arai M., Masubuchi S., Nose K., Mitsuda Y., Machida T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. P. 04DJ06.