

08.2;04.1

Получение тонких пленок графита на диэлектрической подложке с помощью гетероэпитаксиального синтеза

© И.А. Сорокин^{1,2}, Д.В. Колодко^{1,2}, В.А. Лузанов¹, Е.Г. Шустин¹¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: iasorokin@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 28 февраля 2020 г.

Принято к публикации 2 марта 2020 г.

Представлены результаты отработки методики получения тонких графитовых пленок на диэлектрической подложке методом отжига структуры $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ni}(111)/\text{ta-C}$. Методика основана на каталитическом разложении углеводородов на поверхности монокристаллической пленки металла-катализатора на диэлектрической подложке и последующей диффузии и кристаллизации углерода между металлической пленкой и подложкой. После химического травления металлической пленки получается тонкая графитовая пленка с низкой плотностью дефектов кристаллической структуры на диэлектрической подложке.

Ключевые слова: графен, гетероэпитаксия, металл-катализатор, синтез, никель, диэлектрическая подложка.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.10.49431.18160

Графен из-за его уникальных физико-химических свойств представляет собой перспективный функциональный материал, в частности, для применения в нанoeлектронике и фотонике. Наиболее привлекательными свойствами графена являются высокая подвижность носителей заряда, регулируемая ширина запрещенной зоны, высокая электро- и теплопроводность, зависимость электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединенных радикалов различной природы. Основные свойства и приложения — как уже реализованные, так и потенциальные — представлены, например, в обзорах [1–3].

Пленки графена обычно получают методом синтеза при крекинге газообразных углеводородов на поверхности металла-катализатора CVD- или PECVD-способом. В работах [4–8] описан альтернативный метод: синтез графена осуществляется при растворении и диффузии углерода из твердых углеродных или углеводородных покрытий в металл-катализаторе при отжиге и его кристаллизации при остывании. Данный способ имеет явное преимущество, состоящее в том, что графен, получающийся на интерфейсе металл–никель, после химического травления металла оказывается на диэлектрической подложке.

Настоящая работа продолжает описанные в [8] исследования по разработке способа получения наноразмерных пленок графита (одно- и многослойного графена) с минимальной плотностью структурных дефектов.

Одной из наиболее подходящих поверхностей для осуществления гетероэпитаксиального синтеза графена является поверхность монокристалла никеля (111), имеющая необходимую симметрию кристалла, а также минимальное рассогласование постоянной решетки со

структурой монокристалла графена. Для формирования монокристаллических пленок никеля на сапфире мы использовали технологию, описанную ранее в [9].

В качестве подложки для получения пленок Ni(111) использовались монокристаллы сапфира (0001) размером 5×5 mm. Выбор материала подложки обусловлен близостью постоянных кристаллических решеток сапфира и никеля (0.216 и 0.215 nm соответственно) [10,11], определяющей возможность гетероэпитаксиального синтеза никелевой пленки на сапфире. Также сапфир обладает высокой теплопроводностью ($34.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), что важно в процессах отжига.

Гетероэпитаксиальные пленки никеля толщиной 400 nm осаждались на сапфир методом магнетронного распыления. Полученные пленки Ni(111) имеют высокую степень совершенства кристаллической структуры (с полушириной кривой качания $< 0.3^\circ$). Рентгеноструктурный анализ полученных слоев проводился с помощью автоматизированного двухкристального рентгеновского дифрактометра ДРОН-3, работающего по схеме Брэгга–Брентано.

Для осуществления эпитаксиального синтеза графена методом отжига необходимо обеспечить минимальную концентрацию неупорядоченных границ зерен и дефектов поверхности подложки, на которую производится осаждение углеродных пленок. Подобные дефекты являются активными каталитическими центрами зарождения графена [12,13], что приводит к формированию неоднородных поликристаллических пленок. Метод [9] позволяет минимизировать двойникование никеля, типичное для формирования монокристаллов металлов с кубической гранцентрированной решеткой на сапфировых подложках [9,14].

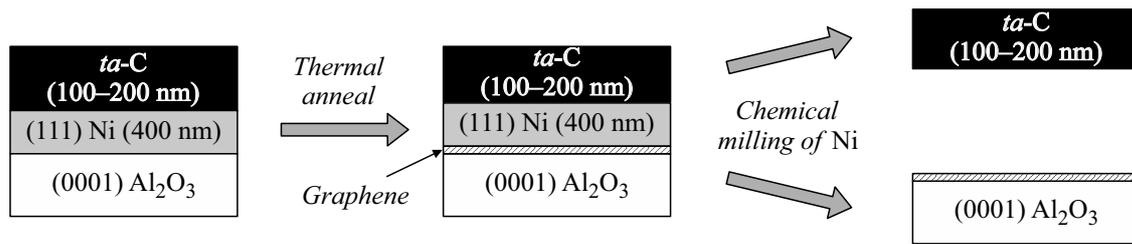


Рис. 1. Схема цикла получения наноразмерной пленки графита на сапфировой подложке.

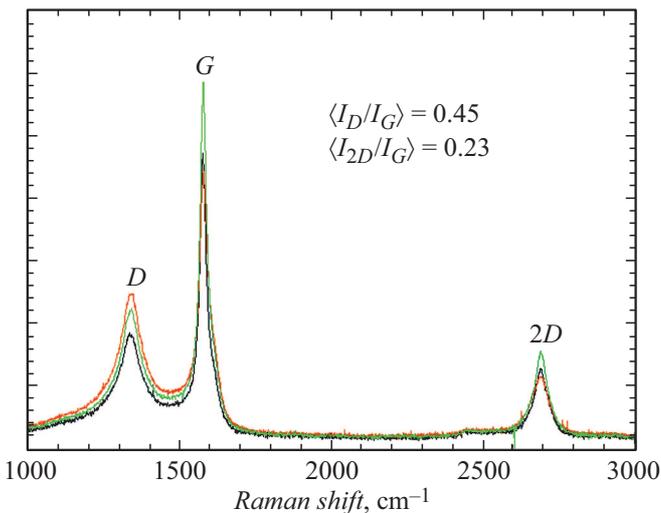


Рис. 2. СКР поверхности углеродной пленки на сапфировой подложке. Отжиг: 700°C, 3 h.

Полученные образцы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ отжигались в атмосфере водорода (давление 1 Pa, температура 400°C) в вакуумной камере для восстановления поверхности никеля. Далее проводилось плазмохимическое осаждение нанокристаллического графита или алмазоподобного углерода — *ta-C* (тетраэдрический аморфный углерод) — в разряде с полым катодом [15]. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон с добавлением пропана. Толщина углеродной пленки варьировалась в интервале 100–200 nm. Форма спектров комбинационного рассеяния (СКР) [15] соответствует спектру нанокристаллического графита [16]. Среднее значение соотношения $\langle I_D/I_G \rangle$ составило 0.9. Однородность толщины, морфологии и кристаллической структуры пленки была подтверждена с помощью измерений СКР и метода атомно-силовой микроскопии [15].

Отжиг полученных образцов проводился в вакуумном стенде на базе высоковакуумного поста Pfeiffer Vacuum HiCube 80. На рис. 1 представлена схема получения тонкой графитовой пленки на диэлектрической подложке.

Вакуумная камера стенда откачивалась до предельного остаточного вакуума (10^{-5} Pa). Далее вольфрамовым нагревателем в керамической оболочке производился нагрев образца до необходимой температуры. Контроль

температуры осуществлялся встроенной термопарой *K*-типа. После отжига образец остывал со скоростью $< 1^\circ\text{C/s}$ при предельном остаточном давлении в камере.

При отжиге происходит растворение материала углеродной пленки и диффузия углерода к поверхности никеля. Одновременно с этим происходит кристаллизация углерода между никелем и сапфиром по всей площади подложки с формированием графитовой структуры.

Толщина получаемых при этом пленок графита может контролироваться условиями отжига: температурой (растворимостью углерода в никеле), количеством исходного углерода [5] и временем (количеством диффундировавшего углерода) [4,6,7]. После отжига металлический слой химически стравливался с помощью водного раствора хлорного железа. При растворении никеля одновременно удаляется напыленный на него углерод. На поверхности сапфира остается сформированная при отжиге и остывании пленка углерода.

Кристаллическая структура получаемых углеродных пленок между металлом и сапфиром исследовалась сквозь сапфир с помощью рамановского микроскопа РамМикс M532 (ООО „ИнСпектр“, Черноголовка, Россия), включающего в себя рамановский спектрометр EpSpectr R532 (длина волны лазера 532 nm, спектральный диапазон $150\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) и микроскоп Olympus CX-41 с оптической системой, адаптированной под измерения на пропускание и отражение. Изучение динамики растворения углерода в никеле и формирования тонких слоев проводилось в рамках последовательных измерений СКР после каждого цикла отжига образцов.

Отжиг образцов $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ni}(111)/\text{ta-C}$ проводился при температурах 600–800°C в течение 1–8 h. Нижний порог температуры обусловлен температурой распада карбида никеля, возникновение которого на поверхности металла при более низкой температуре является препятствием для диффузии углерода сквозь никель [17]. Измерение СКР сквозь сапфир показало, что в промежутке между никелем и сапфиром формируется графитовая пленка. На рис. 2 представлены примеры СКР, измеренные в нескольких точках одного образца после стравливания металлической пленки.

Сигнал СКР практически не меняется в рамках одного образца. Полученные соотношения пиков СКР углерода ($\langle I_D/I_G \rangle = 0.45$, $\langle I_{2D}/I_G \rangle = 0.23$) свидетельствуют о наличии графитовой пленки с толщиной, существенно

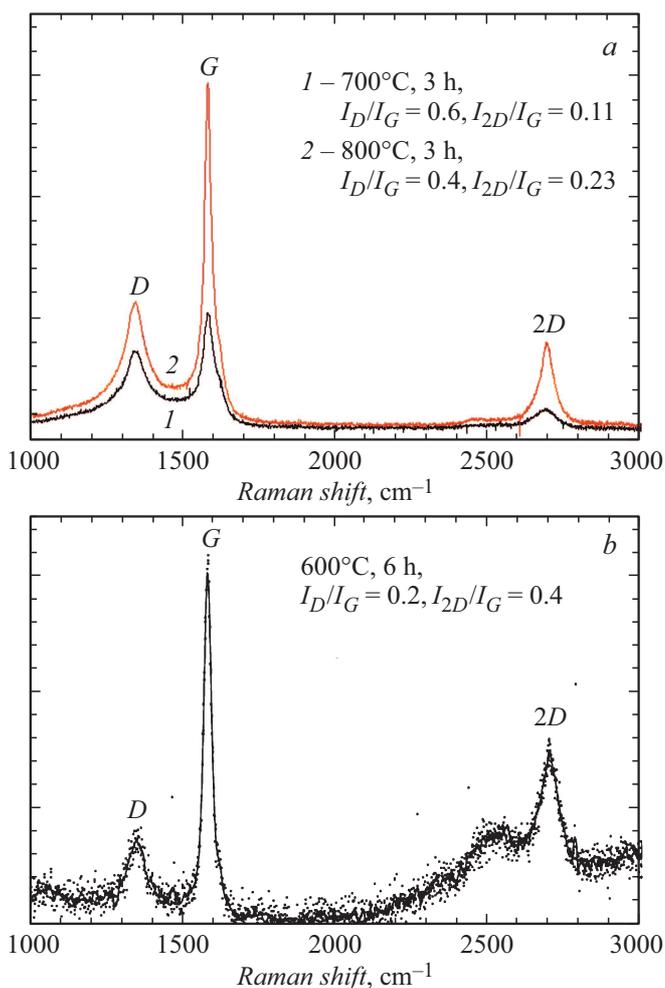


Рис. 3. СКР поверхности тонкой углеродной пленки на диэлектрической подложке для различных температур отжига: *a* — 700 и 800°C, *b* — 600°C.

превышающей один атомарный слой. На рис. 3, *a* представлены СКР графитовых пленок для двух температур отжига при одинаковой длительности отжига.

При увеличении температуры отжига при одинаковом времени экспозиции интенсивность пиков возрастает из-за незначительного увеличения растворимости углерода в никеле (с $3 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ для 700°C до $4 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ для 800°C). Отношение I_D/I_G , характеризующее плотность дефектов кристаллической структуры пленки, уменьшается (с 0.6 до 0.4), I_{2D}/I_G растет (с 0.11 до 0.23). Последующие отжики при меньшей температуре (600°C) способствуют формированию графита со все более совершенной кристаллической структурой (рис. 3, *b*), как и в [8], где I_D/I_G и I_{2D}/I_G достигают 0.06 и 0.27 соответственно.

Таким образом, в работе апробирована методика получения тонких графитовых пленок на диэлектрической подложке методом отжига структуры $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Ni}(111)/\text{ta-C}$. Методика основана на каталитическом разложении углеводородов на поверхности мо-

нокристалла металла-катализатора и последующей диффузии и кристаллизации углерода на обратной стороне металлической пленки. После химического травления металлической пленки получается тонкая графитовая пленка с низкой плотностью дефектов кристаллической структуры на диэлектрической подложке. Поверхность полученных углеродных пленок с толщиной, существенно превышающей один атомарный слой, равномерна в рамках используемых образцов ($5 \times 5 \text{ мм}$). Варьирование температуры и времени отжига, а также исходного количества углерода в дальнейшем позволит контролировать количество участвующего в формировании атомарных слоев углерода.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 18-38-00884, 19-07-00432).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wu Y., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A., Farmer D.B., Zhu Y., Bol A.A., Dimitrakopoulos Ch., Zhu W., Xia F., Avouris Ph., Lin Y.-M. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 6. P. 3062–3067. DOI: 10.1021/nl300904k
- [2] Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., Suna Zh., Colomboa L., Ferraria A.C. // *Mater. Today.* 2012. V. 15. N 12. P. 564–589. DOI: 10.1016/S1369-7021(13)70014-2
- [3] Randviir E.P., Brownson D.A.C., Banks C.E. // *Mater. Today.* 2014. V. 17. N 9. P. 426–432. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.06.001
- [4] Peng Z., Yan Z., Sun Z., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. N 10. P. 8241–8247. DOI: 10.1021/nn202923y
- [5] Zheng M., Takei K., Hsia B., Fang H., Zhang X., Ferralis N., Ko H., Chueh Y.-L., Zhang Y., Maboudian R., Javey A. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. N 6. P. 063110. DOI: 10.1063/1.3318263
- [6] Xu M., Fujita D., Sagisaka K., Watanabe E., Hanagata N. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. N 2. P. 1522–1528. DOI: 10.1021/nn103428k
- [7] Sun Z., Yan Z., Yao J., Beitler E., Zhu Y., Tour J.M. // *Nature.* 2011. V. 471. N 7336. P. 124. DOI: 10.1038/nature09804
- [8] Шустин Е.Г., Исаев Н.В., Лузанов В.А., Темиряева М.П. // *ЖТФ.* 2017. Т. 87. В. 7. С. 1053–1056. DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44677.2006 [Пер. версия: 10.1134/S1063784217070210].
- [9] Luzanov V.A., Kotelyanskii I.M., Shustin E.G. // *J. Commun. Technol. Electron.* 2017. V. 62. N 7. P. 820–821. DOI: 10.1134/S1064226917060134
- [10] Rahman M., Boggs Z., Neff D., Norton M. // *Langmuir.* 2018. V. 34. N 49. P. 15014–15020. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01851

- [11] *Nakanishi S., Horiguchi T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981. V. 20. N 3. P. L214–L216. DOI: 10.1143/jjap.20.L214
- [12] *Ismach A., Chou H., Ferrer D.A., Wu Y., McDonnell S., Floresca H.C., Covacevich A., Pope C., Piner R., Kim M.J., Wallace R.M., Colombo L., Ruoff R.S.* // *ACS Nano.* 2012. V. 6. N 7. P. 6378–6385. DOI: 10.1021/nn301940k
- [13] *Baraton L., He Z.B., Lee C.S., Cojocaru C.S., Châtelet M., Maurice J.-L., Lee Y.H., Pribat D.* // *Europhys. Lett.* 2011. V. 96. N 4. P. 46003. DOI: 10.1209/0295-5075/96/46003
- [14] *Фомин Л.А., Маликов И.В., Винниченко В.Ю., Калач К.М., Пяткин С.В., Михайлов Г.М.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2008. № 2. С. 27–32 [Пер. версия: 10.1007/s11700-008-1015-z].
- [15] *Сорокин И.А., Колодко Д.В., Шустин Е.Г.* // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. В. 8. С. 1191–1194. DOI: 10.21883/ЖТФ.2018.08.46307.2629 [Пер. версия: 10.1134/S1063784218080194].
- [16] *Chu P.K., Li L.* // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 96. N 2-3. P. 253–277. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.048
- [17] *Lahiri J., Miller T.S., Ross A.J., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M.* // *New J. Phys.* 2011. V. 13. P. 025001 (1–19). DOI: 10.1088/1367-2630/13/2/025001