

Сравнение разных способов переноса графена и мультиграфена, выращенных методом химического газофазного осаждения, на изолирующую подложку SiO₂/Si

© И.В. Антонова[†], С.В. Голод⁺, Р.А. Соотс⁺, А.И. Комонов⁺, В.А. Селезнев⁺,
М.А. Сергеев⁺, В.А. Володин⁺, В.Я. Принц⁺

[†] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

⁺ Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 12 сентября 2013 г. Принята к печати 27 сентября 2013 г.)

Целью работы было сравнение результатов переноса слоев графена и мультиграфена толщиной до 5 нм, выращенных методом химического газофазного осаждения при пониженном давлении (CVD), на подложку SiO₂/Si с использованием четырех различных полимерных пленок. Выбранные способы переноса основывались на наиболее перспективных литературных вариантах: использование полиметил метакрилата, полидиметилсилоксана, термоскотча и поликарбоната. Показано, что наиболее перспективным способом переноса (минимальное сопротивление и максимальная подвижность носителей) является использование тонких пленок поликарбоната с растворением их в хлороформе. В этом случае стабильно получались следующие результаты: сопротивление графена и мультиграфена составляло 250–900 Ом/□, а подвижность носителей 900–2500 см²/В·с.

1. Введение

С момента открытия графен как материал толщиной в один атом привлекает большое внимание благодаря надеждам на новые физические явления, появлению новых функциональных возможностей и новых конструктивных решений при создании приборов на его основе. Исследования графена в значительной мере оправдали эти надежды (см., например, [1]). Однако при переходе к реальному применению графена неожиданно оказалось, что во многих случаях приборные структуры на основе мультиграфена толщиной несколько нанометров имеют даже более интересные свойства, чем собственно графен [2–4]. Поэтому представляет интерес получение не только графена, но и слоев мультиграфена толщиной несколько нанометров. Применение метода CVD (химического газофазного осаждения) для получения графена и мультиграфена на медных подложках в настоящее время позволяет выращивать как обычные поликристаллические пленки [5,6], так и отдельные крупные домены графена размером до 5 мм [7] или крупные домены, встроенные в поликристаллическую матрицу [8]. Дальнейшее использование графена требует его переноса с металлической подложки на диэлектрическую. Нужно отметить, что именно способ переноса в значительной мере определяет параметры полученных слоев. В настоящее время предложено несколько разных способов переноса, которые со временем совершенствуются для получения в результате химически более чистого графена [9–12]. В данной работе были найдены режимы CVD применительно к росту поликристаллического графена и мультиграфена на медных подложках и проведено сравнение способов переноса выращенных

пленок на диэлектрическую подложку SiO₂/Si с толщиной SiO₂ 300 нм, обеспечивающих наиболее высокую подвижность носителей. Проведено сравнение таких способов переноса как использование полиметил метакрилата (ПММА), полидиметилсилоксана (ПДМС), термоскотча (скотч, адгезия которого меняется при нагреве) и поликарбоната (поли(бифенол-А карбонат)). Показано, что наиболее перспективный способ переноса (минимальное сопротивление и максимальная подвижность носителей) основан на использовании тонких пленок поликарбоната. В этом случае были получены пленки с удельным листовым сопротивлением 600–950 Ом/□ и подвижностью носителей 1000–2500 см²/В·с. Предложена схема, позволяющая переносить относительно большие площади графена или мультиграфена на подложки SiO₂/Si, которая включает в себя такие технологические шаги, как электрохимическое отделение пленки поликарбоната с графеном от медной подложки, прижим пленки к новой подложке с использованием оборудования штамповой литографии и последующее растворение поликарбоната в хлороформе.

2. Экспериментальные методы, использованные в работе

В качестве подложек для роста использовалась медная фольга фирмы Alfa Aesar толщиной 25 мкм, чистотой 99.999%. Перед процессом роста фольга проходила химическую обработку в 5%-м растворе HCl:H₂O для снятия окисла и предварительный отжиг при температуре 1000–1050°C в течение 20–40 мин в атмосфере Ar + H₂. Содержание H₂ в газовой смеси составляло 10%. Этот отжиг заметно уменьшал поверхностный рельеф медной фольги и приводил к формированию доменов (монокристаллических блоков) в медной фольге.

[†] E-mail: antonova@isp.nsc.ru

Измерения рельефа поверхности с использованием метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) дали значения ~ 10 нм на квадрате площадью 5 мкм^2 , а размер блоков достигал $10\text{--}150 \text{ мкм}$.

Выращивание графена и мультиграфена проводилось методом CVD при температурах 1000 и 1050°C , давлении 7.2 Торр , скорость общего потока газов (Ar , H_2 , CH_4) составила 50 л/ч . Для роста графеновых пленок была использована газовая смесь с содержанием объемных долей газов $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Ar} = 1:1.3:4$. Основным варьируемым параметром было время роста, оно менялось в интервале от 5 до 20 мин. При переносе графена на подложку SiO_2/Si для обеспечения хорошей адгезии использовалось оборудование штамповой нанолитографии Eitreб Nanoimprinter Obducat.

Измерения методом комбинационного рассеяния света (КРС) проводились при комнатной температуре с использованием возбуждающего излучения с длиной волны 514.5 нм (2.41 эВ) аргонового ионного лазера. Мощность лазерного пучка контролировалась, для того чтобы избежать отжига образцов лазером, и составляла $2\text{--}3 \text{ мВт}$.

Для измерения вольт-амперных характеристик использовался пикоамметр Keithley (модель 6485), а к пленкам создавались два контакта из серебряной пасты и дополнительный контакт к кремниевой подложке. Для характеристики выращенных пленок рассчитывалось объемное удельное сопротивление ρ (в $\text{Ом}\cdot\text{см}$) и слоевое удельное сопротивление $\rho^* = RW/L$ (в $\text{Ом}/\square$), где R — измеренное сопротивление выращенной пленки, W и L — ширина и длина пленки. Из передаточных вольт-амперных характеристик полевого транзистора, затвором которого служила кремниевая подложка, рассчитывались значения подвижностей носителей (μ) по хорошо известной формуле для линейного участка характеристик $I_{DS}(V_G)$ аналогично тому, как это делается для обычных полупроводниковых полевых транзисторов,

$$\mu = \frac{L}{C_g W V_{DS}} \frac{\Delta I_{DS}}{\Delta V_G}, \quad (1)$$

где C_g — удельная емкость подзатворного диэлектрика, V_{DS} — напряжение между стоком и истоком, ΔI_{DS} , ΔV_G — соответственно изменение тока стока и напряжения на затворе.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Выращивание графена и мультиграфена методом химического газофазного осаждения

Спектры КРС пленок мультиграфена на медных подложках, выращенных в течение разного времени роста, представлены на рис. 1, *a*. Изгиб базовой линии связан с окислением медной подложки. Нужно обратить внимание на отсутствие в спектрах пика D (1350 см^{-1}), связанного с дефектами. Положение и ширина пиков

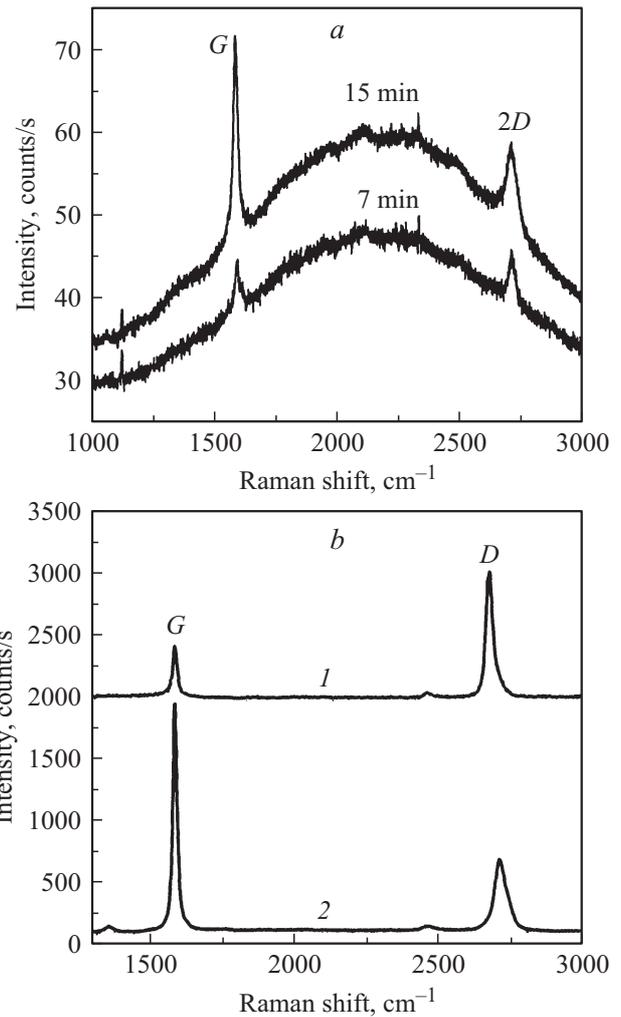


Рис. 1. *a* — спектры КРС слоев мультиграфена на медной подложке; время роста указано. *b* — спектры КРС графена (1) и мультиграфена толщиной $2\text{--}3 \text{ нм}$ по данным АСМ (2), перенесенных на подложку SiO_2/Si (толщина SiO_2 300 нм) с использованием поликарбоната; температура роста 1000°C , время роста 7 (1) и 10 мин (2).

свидетельствуют о хорошем качестве выращенной пленки мультиграфена. Дополнительное окисление мультиграфена на медной подложке при ультрафиолетовой подсветке [13] позволило визуализировать границы доменов. Характерный размер доменов составил $3\text{--}10 \text{ мкм}$.

3.2. Перенос мультиграфена на подложку SiO_2/Si

Более детальная диагностика выращенных пленок возможна только после переноса их на изолирующую подложку SiO_2/Si . Очевидно, что технология переноса во многом будет определять свойства перенесенных пленок, поэтому были опробованы наиболее интересные и перспективные подходы, известные из литературы, на основании которых был разработан свой оригинальный способ переноса. Обычно для переноса используют

различные полимерные пленки, которые наносят на выращенный графен. Затем медная подложка травливается, либо отделяется с помощью электрохимического процесса. Наконец, полимерная пленка с графеном помещается на желаемую подложку и пленка тем или иным способом удаляется с графена. Основная проблема переноса — получить относительно чистый графен без органических загрязнений, остающихся на поверхности после химических обработок по удалению использованного полимера. Такие полимерные частицы на поверхности, как правило, сказываются негативно, уменьшается подвижность носителей в графене. Сравнение результатов переноса и параметров графена для разных полимерных пленок позволило выбрать полимер, наиболее перспективный для переноса графена.

В качестве полимерных пленок для переноса графена использовались полиметилметакрилат (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), термоскотч (скотч, адгезия которого меняется при нагреве) и поликарбонат (поли(бифенол-А карбонат)). В случае ПММА и поликарбоната полимерная пленка наносилась на поверхность медной фольги с выращенным слоем графена или мультиграфена из жидкой фазы путем центрифугирования. Затем медь отделялась от графена с нанесенной полимерной пленкой в результате электролиза воды, при этом медь использовалась в качестве катода. В процессе электролиза на границе графен–медь происходило образование водорода и расслоение катода на медь и графен на промежуточной пленке [14]. Отделенную медь можно повторно использовать для роста графена. Использованный нами раствор для электролиза (водный раствор персульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) позволяет проводить данный процесс деликатно и прецизионно. После травления пленку с графеном промывали в воде. Следующим шагом было обеспечение хорошей адгезии полимерной пленки с графеном на поверхности к подложке SiO_2/Si . Данная проблема решалась путем использования оборудования штамповой нанолитографии. Прижим осуществлялся при температуре 60°C , давлении 60 атм в течение 20 мин. Такой способ обеспечивал практически полный перенос выращенного графена на новую изолирующую подложку. Удаление ПММА осуществлялось путем отжига при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение 1–2 ч в атмосфере аргона с водородом, что, по данным работы [9], приводит к наиболее чистой поверхности графена. Пленка поликарбоната удалялась в хлороформе, так же с последующим отжигом при температуре 250°C в течение 1 ч в атмосфере аргона с водородом [12]. В остальных случаях (термоскотч или ПДМС) были использованы готовые пленки, которые наносились на поверхность и прижимались для обеспечения хорошей адгезии. ПДМС удалялся механически, а затем для удаления органических следов на поверхности графена проводился отжиг при 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона с водородом [10]. Термоскотч удалялся при температуре 130°C , а загрязнения, созданные скотчем, убирались обработкой в ацетоне с последующим отжигом при температуре 250 или 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона с водородом [11].

Измерения спектров КРС после переноса на подложку SiO_2/Si (рис. 1, *b*) показали, что получены достаточно хорошие пленки графена и мультиграфена, так как пик *D* в спектрах и после переноса практически отсутствует. Сравнение спектров КРС для слоев графена и мультиграфена, перенесенных разными способами, показало, что в случае использования ПДМС и ПММА даже после отжига при температуре 400°C в спектрах КРС присутствуют линии, связанные с загрязнением пленок органическими частицами, хотя амплитуда линий незначительна. В случае использования термоскотча интенсивность линий, связанных с органическими загрязнениями, была несколько ниже, чем в случае ПДМС и ПММА. Только при использовании поликарбоната эти линии отсутствовали в спектрах КРС (см. рис. 1, *b*).

На рис. 2 приведены изображения графена, перенесенного на подложку SiO_2/Si , полученные с помощью

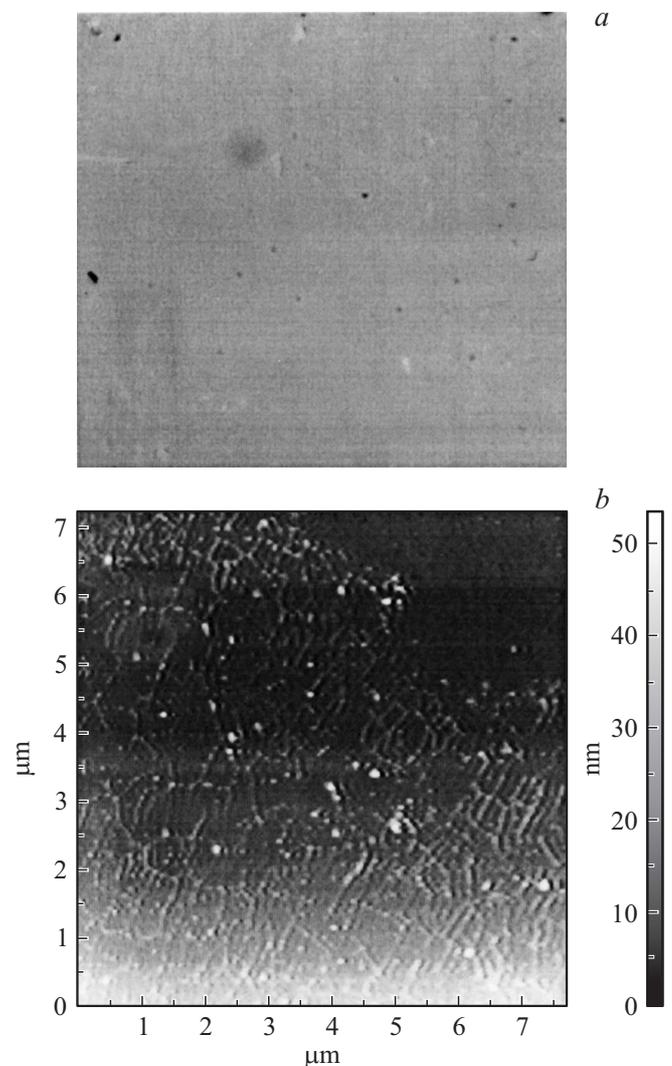


Рис. 2. *a* — оптическое изображение графена, перенесенного на подложку SiO_2/Si с помощью поликарбоната; размер изображения 250×250 мкм, более светлые области — дефекты (дырки) в пленке. *b* — изображение графена, перенесенного на подложку SiO_2/Si , полученное методом АСМ.

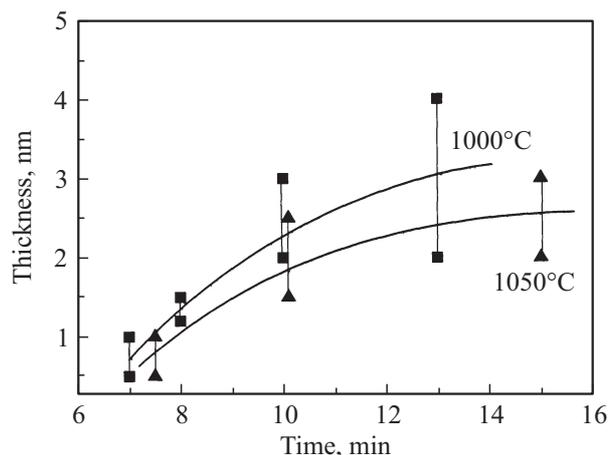


Рис. 3. Толщина выращенной пленки мультиграфена в зависимости от температуры и времени роста. Разброс толщины приведен с учетом статистики по нескольким выращенным образцам.

оптического микроскопа и АСМ. Изображения, получаемые с помощью АСМ, были практически одинаковы для всех способов переноса. Однако в случае использования термоскотча на поверхности в оптическом микроскопе были видны крупные (микрометровые) капли клеящего полимера, которые нам не удалось удалить с поверхности дополнительными обработками в различных растворителях.

Зависимости толщины выращенного слоя мультиграфена по данным АСМ от времени роста для двух температур роста представлены на рис. 3. Меньшие толщины слоев, полученные при более высокой температуре, предположительно связаны с более интенсивным испарением меди. Скорее всего, испарение меди сказывается на начальной стадии роста, вызывая замедленное формирование зародышей графена. Так, в работе [15] было показано, что подавление испарения меди приводило к уменьшению концентрации зародышей и увеличению времени формирования зародышей.

3.3. Сравнение электрических свойств перенесенных слоев

Результаты исследования электрических свойств слоев толщиной 2–3 нм, перенесенных с использованием

Удельное сопротивление пленок мультиграфена толщиной 2–3 нм, перенесенных на SiO₂/Si с использованием разных полимерных пленок

Полимер	Заключительный отжиг в Ar + H ₂	ρ^* , кОм/□	μ , см ² /В · с
ПДМС	400°C, 1 ч	7–19	20–30
ПММА	400°C, 2 ч	5–10	100–120
Термоскотч	250°C, 1 ч	2–12	400–500
Поликарбонат	250°C, 1 ч	0.2–0.9	900–2500

разных полимерных пленок, приведены в таблице и на рис. 4 и 5. Слоевое сопротивление перенесенных пленок определялось из вольт-амперных характеристик, измеренных на двух контактах к пленке, а подвижность носителей — из передаточных транзисторных характеристик с использованием подложки в качестве затвора. Видно, что лучшие результаты (минимальное сопротивление и максимальная подвижность) получены при использовании для переноса пленок поликарбоната, в этом случае температура заключительного отжига была минимальной.

Далее рассмотрим более подробно свойства графена и мультиграфена, полученных в случае использования для переноса пленок поликарбоната. Удельное сопротивление слоев мультиграфена составляет $\rho^* = 250–900$ Ом/□, что соответствует зна-

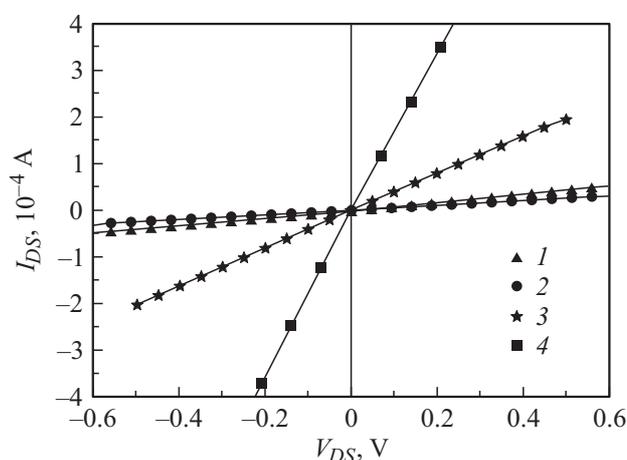


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образцов мультиграфена, перенесенных на подложку SiO₂/Si с помощью ПММА (1), ПДМС (2), термоскотча (3) и поликарбоната (4).

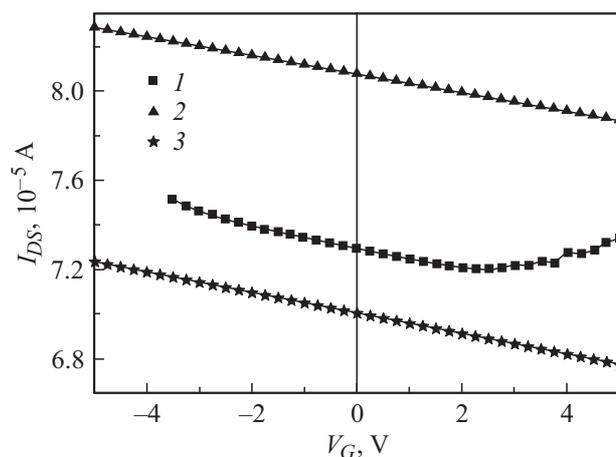


Рис. 5. Передаточные вольт-амперные характеристики (зависимость тока стока I_{DS} от напряжения на затворе V_G) для нескольких структур, перенесенных с использованием поликарбоната. В качестве затвора использована кремниевая подложка. Напряжение сток–исток 0.2 В. W/L: 1 — 0.1, 2 — 1, 3 — 0.2.

чениям объемного удельного сопротивления $\rho = (0.5-1.2) \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Передаточные характеристики, измеренные в транзисторном режиме для тех же структур, представлены на рис. 5. Уровень легирования пленок в процессе их переноса, определенный из сдвига точки Дирака ΔV_G на передаточных характеристиках, составил $(2-6) \cdot 10^{11}$ см⁻². Сдвиг точки Дирака вправо соответствует p -типу проводимости. Подвижность носителей в этих пленках, определенная из формулы (1), дала значения 1000–2500 см²/В·с. Полученные значения удельного сопротивления и подвижности соответствуют поликристаллическим слоям мультиграфена хорошего качества.

Уменьшение времени роста до 7 мин позволило уменьшить и толщину выращиваемой пленки по данным АСМ до одного монослоя (толщина пленки составляет 0.5 нм). На рис. 1, *b* приведены спектры КРС для графена, перенесенного на подложку SiO₂/Si. Ширина линии $2D$ для графена составляет 38 см⁻¹. Это типичное значение для графена, полученного методом CVD [16]. Слоевое сопротивление ρ^* пленок графена после отжига при 250°C (1 ч в атмосфере Ar + H₂), как и следовало ожидать, получилось более высокое, чем для мультиграфена: $\rho^* = 600-900$ Ом/□. Подвижность носителей составила 900–1300 см²/В·с.

4. Обсуждение

Режимы переноса и отжига с использованием пленок ПДМС, ПММА, поликарбоната и термоскотча были выбраны в литературе как режимы, обеспечивающие получение наиболее чистого графена [9–12]. Переносимые пленки были выращены при одних и тех же условиях. Кроме того, была набрана статистика, рост и перенос в одних и тех же условиях был повторен несколько раз. Это позволило провести сравнение различных полимерных пленок, использованных для переноса графена и мультиграфена. Данные КРС и АСМ для разных вариантов показали, что использование поликарбоната дает наиболее чистый графен после процедуры переноса. Сравнение сопротивления и подвижности носителей также показывает, что использование поликарбоната приводит к стабильно более высоким результатам: к минимальному сопротивлению и максимальной подвижности носителей.

В целом полученная подвижность носителей в случае использования для переноса поликарбоната достаточно высокая (900–2500 см²/В·с), особенно с учетом того, что мы выращивали поликристаллические пленки с размером зерна до 10 мкм. Для получения более высоких значений подвижности в таких пленках следует использовать в качестве подложек не SiO₂/Si, а слои гексагонального нитрида бора [17,18] или гибридные подложки, предложенные нами в работе [2]. Гибридные подложки получают из пленок мультиграфена путем интеркаляции N -метилпирролидона, с последующим отжигом при температурах 140–150°C и очисткой верхнего слоя

графена в парах плавиковой кислоты. В этом случае подвижность носителей, определенная из транзисторных характеристик, составляла 17 000–40 000 см²/В·с (сравнимо со значениями, полученными при использовании подложек из гексагонального нитрида бора).

5. Заключение

Таким образом, варьируя время роста при использовании метода CVD, мы получили поликристаллические пленки графена и мультиграфена толщиной до 5 нм с размерами доменов до 10 мкм. Было проведено сравнение результатов переноса графена с использованием 4 различных полимерных пленок (ПДМС, ПММА, поликарбоната и термоскотча) на подложку SiO₂/Si. Использование поликарбоната приводило к стабильно более высоким результатам, а именно к минимальному сопротивлению (250–900 Ом/□) и максимальной подвижности носителей (900–2500 см²/В·с). Использование других пленок для переноса графена приводило к заметно более низкой подвижности носителей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-02-01275 и 11-02-00722) и Министерства науки и образования РФ (соглашение № 8028).

Список литературы

- [1] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal. *Progr. Mater. Sci.*, **56**, 1178 (2011).
- [2] I.A. Kotin, I.V. Antonova, A.I. Komonov, V.A. Seleznev, R.A. Soots, V.Ya. Prinz. *J. Phys. D*, **46**, 285 303 (2013).
- [3] I. Antonova, S. Mutilin, V. Seleznev, R. Soots, V. Volodin, V. Prinz. *Nanotechnology*, **22**, 285 502 (2011).
- [4] I.V. Antonova, I.A. Kotin, R.A. Soots, V.A. Volodin, V.Ya. Prinz. *Nanotechnology*, **23**, 315 601 (2012).
- [5] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee. *Carbon*, **49**, 4122 (2011).
- [6] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezumi, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, D. Hobar. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 023 112 (2013).
- [7] H. Zhou, W.J. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan. *Nature Commun.*, **4**, 2096 (2013).
- [8] N. Petrone, C.R. Dean, I. Meric, A.M. van der Zande, P.Y. Huang, L. Wang, D. Muller, K.L. Shepard, J. Hone. *Nano Lett.*, **12**, 2751 (2012).
- [9] J.W. Suk, A. Kilt, C.W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A.K. Swan, B.B. Goldberg, R.S. Ruoff. *ACS Nano*, **5**, 6916 (2011).
- [10] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-F. Zhu, S.H. Sim, Y. Song, B.H. Hong, J.-H. Ahn. *Nano Lett.*, **10**, 490 (2010).
- [11] J.D. Caldwell, T.J. Anderson, J.C. Culbertson, G.G. Jernigan, K.D. Hobart, F.J. Kub, M.J. Tadjer, J.L. Tedesco, J.K. Hite, M.A. Mastro, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, P.M. Campbell, D.K. Gaskil. *ACS Nano*, **4**, 1108 (2010).
- [12] Y.-C. Lin, C. Jin, J.-C. Lee, S.-F. Jen, K. Suenaga, P.-W. Chiu. *ACS Nano*, **5**, 2362 (2011).

- [13] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Qi. Bao, J. Lu, K.P. Loh. *ACS Nano*, **5**, 9927 (2011).
- [14] A. Mameli, G.V. Bianco, M.M. Giangregorio, P. Capezzuto, M. Losurdo, G. Bruno. *Abstr. Int. Conf. Graphene-2013* (Bilbao, 2013).
- [15] S. Chen, H. Ji, H. Chou, Q. Li, H. Li, J.W. Suk, R. Piner, L. Liao, W. Cai, R.S. Ruoff. *Advanced Mater.* (2013). DOI: 10.1002/adma.201204000.
- [16] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, L. Colombo, R.S. Ruoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2816 (2011).
- [17] H. Wang, T. Taychatanapat, A. Hsu, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, T. Palacios. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **32**, 1209 (2011).
- [18] L. Britnell, R.V. Gorbachev, R. Jalil, B.D. Belle, F. Schedin, M.I. Katsnelson, L. Eaves, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Leist, A.K. Geim, K.S. Novoselov, L.A. Ponomarenko. *Science*, **335**, 247 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Comparison of different approaches for transfer of CVD grown graphene or few-layer graphene on an insulated substrate SiO₂/Si

*I.V. Antonova⁺, S.V. Golod⁺, R.A. Soots⁺,
A.I. Komonov⁺, V.A. Seleznev⁺, M.A. Sergeev⁺,
V.A. Volodin⁺*, V.Ya. Prinz⁺*

⁺ A.V. Rzhhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

* Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The aim of the present study was comparison of parameters of graphene or few-layer graphene which were grown by chemical vapor deposition (CVD) technique on Cu substrate and then were transferred on SiO₂/Si substrate. Four different polymer films were used for transfer procedures: polymethyl methacrylate, polydimethylsiloxane, thermoscotch and polycarbonate. There are the main and the most perspective ones from known variants of graphene transfer. It was found that the best parameters (the lowest resistivity and the highest field effect mobility) of graphene were obtained in the case of polycarbonate film utilization for the graphene transfer. In this case the resistivity of graphene or few-layer graphene was 250–900 Ω/□ and the carrier mobility was 900–2500 cm²/V · s.