

Сверхчувствительный газовый сенсор на основе графена

© А.А. Лебедев,^{1,2} С.П. Лебедев,^{1,2} С.Н. Новиков,³ В.Ю. Давыдов,¹ А.Н. Смирнов,^{1,2}
Д.П. Литвин,^{1,4} Ю.Н. Макаров,^{4,5} В.С. Левицкий¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ Aalto University,
02150 Espoo, Finland

⁴ ГК „Нитридные кристаллы“,
194156 С.-Петербург, Россия

⁵ Nitride Crystals Inc.,
Deer Park, NY 11729, USA
email: shura.lebe@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 2 сентября 2015 г.)

Эпитаксиальные слои графена получены термодеструкцией поверхности полуизолирующей подложки SiC. Проведено исследование однородности пленки методами рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. На основе полученных пленок изготовлен прототип газового сенсора. Показана чувствительность данного прибора к концентрации молекул NO₂ на уровне не хуже 5 ppb (одна частица на миллиард). Сделан вывод о возможности промышленного использования разработанного прибора.

Известно, что графен, как двумерный материал, обладает уникальным набором электрофизических свойств: — высокой подвижностью носителей заряда в сочетании с их малой концентрацией; — максимально возможным отношением площади поверхности к объему; — низким уровнем шумов.

Сочетание этих свойств приводит к тому, что адсорбция минимального количества примеси на поверхность графена может заметно изменить его общую проводимость. Таким образом, графен является весьма перспективным материалом для изготовления газовых сенсоров.

В работе [1] было показано, что графен способен чувствовать адсорбцию даже одной молекулы. Как известно, сопротивление проводника определяется как концентрацией носителей заряда, так и их подвижностью. Адсорбированные молекулы газа в зависимости от их заряда ведут себя как доноры или акцепторы. То есть изменяют концентрацию подвижных носителей заряда. Также адсорбаты создают дополнительные центры рассеяния и изменяют подвижность носителей. В результате в зависимости от типа адсорбированной молекулы наблюдается уменьшение или увеличение сопротивления пленки.

Для очистки графенового детектора через него пропускают ток силой около 10 мА — этого достаточно, чтобы нагреть структуру настолько, чтобы произошла десорбция частиц газа. Такой механизм очистки не влияет на степень эффективности детектирования газов: процесс сорбции-десорбции газов полностью обратим, т. е. это детектор многократного использования.

Следует отметить, что в [1] для изготовления сенсора использовался графен, полученный методом отшелуши-

вания (exfoliated). Получаемые по этой технологии пленки графена обладают лучшим структурным совершенством, однако имеют малые размеры и неправильную форму, что делает неперспективной данную технологию для промышленного производства.

Более удобной для коммерческого использования является технология получения графена методом термодеструкции карбида кремния. Основным достоинством метода термического разложения карбида кремния являются размеры выращиваемого графена, которые ограничиваются только размерами исходной подложки SiC. На сегодняшний день коммерчески доступными являются подложки SiC размером 6 inch (150 mm). Еще одним достоинством SiC является то, что нелегированный карбид кремния — это фактически диэлектрик с высоким сопротивлением, поэтому для исследования транспортных свойств графена его не надо переносить на диэлектрическую подложку. В [2–4] была продемонстрирована возможность создания газового сенсора на основе пленок графена, полученных по этой технологии.

Задачей настоящей работы было изготовление и тестирование газового сенсора на основе графена, полученного методом сублимации SiC в вакууме.

Для роста пленок графена были использованы слаболегированные подложки 6Н–SiC с полированной C(0001) гранью [5]. Непосредственно перед ростом графеновой пленки проводилась процедура отмывки подложек в органических растворителях. Для удаления поверхностного нарушенного слоя, вызванного полировкой пластин, применялась разработанная ранее технология предростовой обработки подложек SiC [6,7]. Данная технология позволяет значительно улучшить качество выращиваемого графена по сравнению с ростом на необработанной подложке. Рост графеновых пленок осуществля-

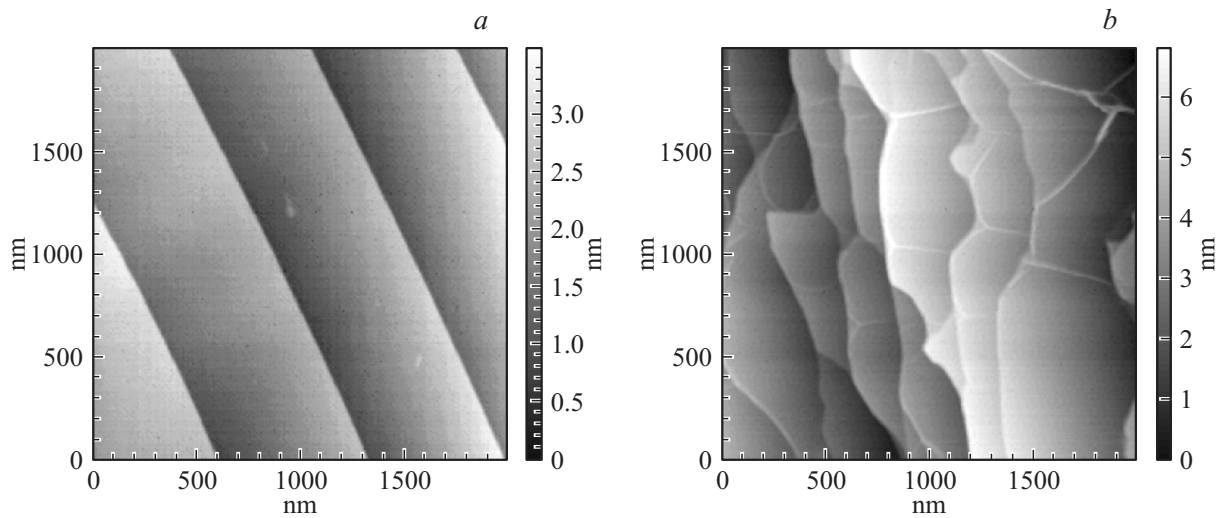


Рис. 1. АСМ изображение поверхности SiC: *a* — после предростового отжига, *b* — после роста графена.

ся в высоковакуумной камере с остаточным давлением 10^{-4} Па. Температура роста составляла $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$, время роста 15 min. Качество выращиваемых пленок контролировалось „ex-situ“ при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 1) и рамановской спектроскопии (рис. 2–4).

На рис. 1 продемонстрированы АСМ изображения подложки после предростового отжига, улучшающего морфологию поверхности (рис. 1, *a*) и после образования графеновой пленки на поверхности SiC (рис. 1, *b*). Как видно из рисунка, после процедуры улучшения морфологии поверхности коммерческих подложек образуются атомно-гладкие террасы шириной 600–700 nm. Ширина террас зависит от угла вицинальности подложки, поэтому для образования широких террас используются подложки с малым углом вицинальности ($\varphi < 0.5^\circ$). Ступени, разделяющие террасы, кратны высоте элементарной ячейки карбида кремния в направлении $\langle 0001 \rangle$. Как видно из рис. 1, *b*, после формирования пленки графена поверхность перестраивается, в том числе изменяется ширина террас. Кроме того, на террасах, покрытых графеном, образуются характерные „складки“ (тонкие белые линии), которые возникают при охлаждении образца после роста вследствие различных коэффициентов теплового расширения SiC и графена.

Измерения методом микро-рамановской спектроскопии проводились при комнатной температуре в геометрии „обратного рассеяния“ на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, укомплектованной конфокальным микроскопом. Позиционирование образца осуществлялось автоматически, анализировались площади графеновой пленки размером $55 \times 55 \mu\text{m}$. Полная карта анализируемой области составляла массив из 150 спектров. При измерениях использовалась длина волны возбуждающего излучения 532 nm, мощность лазерного излучения на образце составляла $\sim 3.0 \text{ mW}$ в пятне диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$.

На рис. 2 в качестве примера представлен один из микро-рамановских спектров, входящих в карту анализируемой области графеновой пленки на SiC. В спектре видны широкие полосы, соответствующие рамановским процессам второго порядка при рассеянии света от карбид-кремниевой подложки, а также линии *G* ($\omega \sim 1588 \text{ cm}^{-1}$), *2D* ($\omega \sim 2710 \text{ cm}^{-1}$) и слабая линия *D* ($\omega \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$), возникающие при рассеянии света на графеновой пленке.

Линия *G* в спектре графена соответствует рассеянию света в Γ -точке зоны Бриллюэна (ЗБ) на оптическом фоне симметрии E_{2g} , порожденном планарными колебаниями атомов углерода в плоскости слоев [8]. Полученные нами карты распределения интенсивности этой линии (не показаны в настоящей работе) фактически отражают распределение областей с различной толщиной слоев графена. При этом областям с большим числом монослоев соответствует большая интенсив-

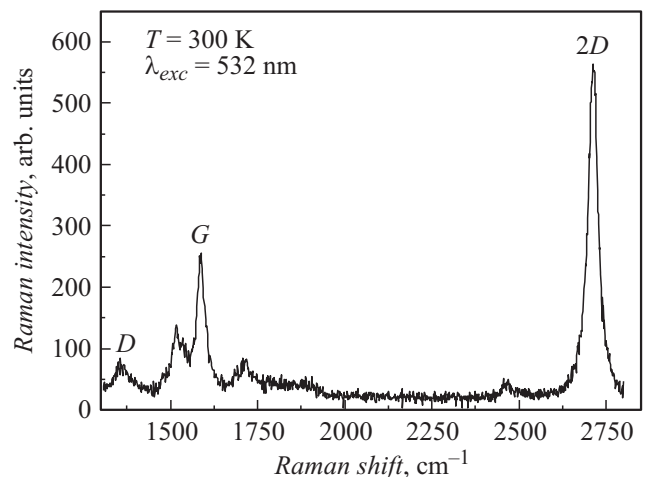


Рис. 2. Рамановский спектр слоя графена, выращенного на подложке 6H-SiC.

ность сигнала G -линии. Анализ полученных карт не выявил резких изменений в интенсивности G -линии, что свидетельствует в пользу достаточно однородной морфологии поверхности графеновой пленки. Это заключение хорошо согласуется с данными топографии поверхности, полученными методом АСМ. Однако карты распределения интенсивности G -линии позволяют обнаруживать только относительные перепады между областями с различной толщиной. Более определенную информацию о локальном количестве монослоев графена можно получить из анализа отношения интенсивностей G - и $2D$ -линий. Появление в спектрах графена $2D$ -линии вызвано резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса. Этот процесс разрешен в рамановском рассеянии правилом отбора по квазиимпульсу и дает информацию об упорядочении графеновых слоев [9]. В работах [10,11] было показано, что отношение интенсивностей G - и $2D$ -линий может быть использовано для оценки количества монослоев в графене. Было установлено, что отношение интенсивностей пиков $I_G/I_{2D} \sim 0.24$ указывает на монослойность графена. В случае, когда отношение $I_G/I_{2D} > 0.24$, количество монослоев в мультиграфене (n) может быть оценено из выражения $n = 10 \times (I_G/I_{2D} - 0.14)$.

На рис. 3 в качестве примера представлена одна из карт отношения интенсивностей I_G/I_{2D} , полученных для исследуемой структуры. Контраст, наблюдаемый на карте, отражает распределение областей с различным количеством монослоев графена. При этом зонам с малым числом монослоев в нашем случае соответствуют более светлые области. Анализ представленной на рис. 3 микро-рамановской карты, основанный на работах [10,11], приводит к заключению, что для исследованной области $1/3$ общей площади содержит слои толщиной от 2 до 4 монослоев, в то время как остальная часть представлена более толстыми слоями.

На рис. 4 представлены спектры, которые являются типичными для областей, отмеченных на карте теми же номерами. Для удобства анализа спектров, представленных на рисунке, из исходных спектров вычтен мешающий вклад спектров второго порядка подложки SiC и все спектры нормированы на максимальную интенсивность линии G . Видно, что в некоторых спектрах кроме линий G и $2D$ наблюдается также линия D , появление которой в спектрах графена объясняется резонансным рамановским рассеянием на оптическом фоне вблизи K -точки зоны Бриллюэна [12]. Этот процесс запрещен правилом отбора по квазиимпульсу в используемой геометрии „рассеяния назад“ и D -линия не должна наблюдаться в структурно-совершенных образцах графена. Однако она может наблюдаться в спектрах при наличии рассеяния на дефектах. В работах [11,12] было показано, что отношение интенсивностей D - и G -линий (I_D/I_G) может быть использовано для оценки степени структурного совершенства графеновой пленки: чем меньше это значение, тем совершеннее пленка.

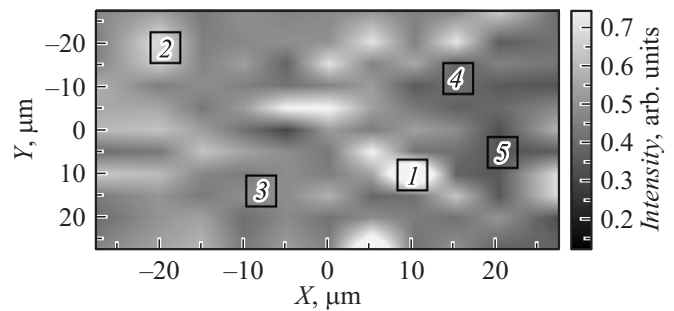


Рис. 3. Рамановская карта распределения отношения интенсивностей I_G/I_{2D} . Шкала интенсивностей приведена справа от карты.

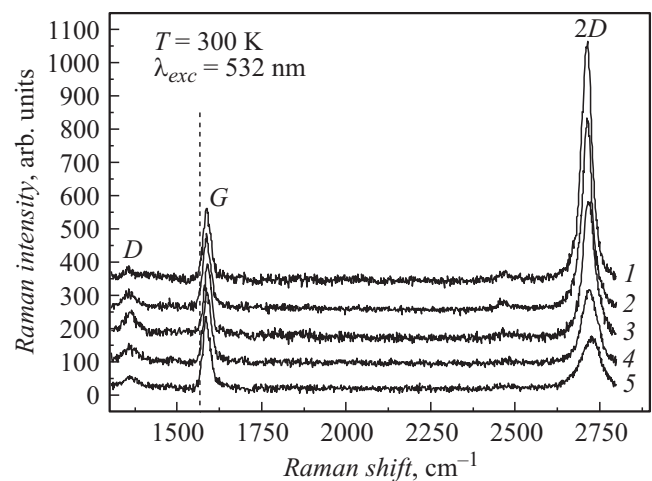
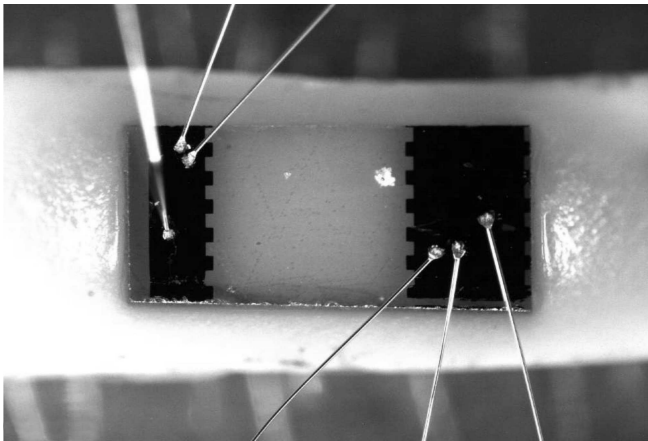


Рис. 4. Рамановские спектры слоя графена, типичные для областей, отмеченных на карте распределения отношения интенсивностей I_G/I_{2D} теми же номерами. Пунктиром показано положение G -линии для структурно совершенного пиролиитического графита.

Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что максимальное значение отношения (I_D/I_G) не превышает $1/4$, что говорит о достаточно хорошем структурном совершенстве пленки графена. Кроме того, анализ полученных нами карт распределения отношения интенсивностей (I_D/I_G) показывает, что „дефектная“ D -линия наблюдается только в ограниченной области структуры, что свидетельствует о преимущественно упорядоченной локальной гексагональной структуре атомов углерода в исследуемых слоях графена.

Из данных представленных на рис. 4 также видно, что положение G -линии в этих спектрах регистрируется на частотах более высоких, чем частота $\omega_0 = 1580 \text{ cm}^{-1}$, которая характерна для недеформированного кристаллического графита. Наблюдаемый высокочастотный сдвиг можно объяснить напряжениями сжатия, которые возникают во время охлаждения вследствие разницы коэффициентов термического расширения решетки графена и SiC, а также вследствие деформации графеновых пленок вблизи макроскопических дефектов.



0.5 mm

Рис. 5. Чип газового сенсора. Светлая область — графен, темная — металлические омические контакты с присоединенными проводами.

В работе [13] было показано, что в рамках модели двуслойной деформации величину напряжений сжатия σ в плоскости графенового слоя можно оценить по сдвигу G -линии относительно ее положения в рамановском спектре кристаллического графита с использованием соотношения

$$\omega_\sigma - \omega_0 = \alpha\sigma. \quad (1)$$

Здесь ω_σ — положение G -линии в спектре исследуемой структуры графен/SiC, $\omega_0 = 1580 \text{ cm}^{-1}$ — частота G -линии в рамановском спектре недеформированного кристаллического графита, α — деформационный коэффициент графита, который равен $7.47 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$.

Анализ полученных нами данных дает незначительный разброс в положении линии G в рамановском спектре пленки графена. В среднем оно составляет $1587.5 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Следовательно, с использованием выражения (1) величину напряжений сжатия в графеновой пленке можно оценить как $\sigma = 1.0 \pm 0.1 \text{ GPa}$.

Структура сенсора формировалась на графеновой пленке с использованием лазерной фотолитографии и AZ5214 фоторезиста [3,4] (рис. 5). Излишки графена удалялись с поверхности подложки травлением в кислородно-аргоновой плазме. Омические контакты Ti/Au (5/50) nm были изготовлены взрывной фотолитографией после нанесения металлов на поверхность фоторезиста электронно-лучевым испарением. Чип сенсора закреплялся на держателе вместе с двумя резисторами Pt100. Один из резисторов использовался для измерения температуры, а второй в качестве нагревателя.

Для измерения чувствительности сенсора использовалась ранее разработанная система смешивания и подачи газовых смесей [3,4]. Данная система позволяла изменять коэффициент разбавления в пределах $1:1-1:10^5$, обеспечивая выходную концентрацию детектируемого газа от 0.1 ppb (одна часть на миллиард) до 10 частей

на миллион (одна часть на миллион). В качестве газоносителя использовался очищенный воздух. Чувствительность сенсора (γ), была выражена в процентах и определяется как относительное изменение сопротивления образца при наличии в газовой смеси регистрируемого газа:

$$\gamma = (R - R_0)/R_0,$$

где R — сопротивление сенсора при подаче газа, R_0 — исходное сопротивление при отсутствии детектируемого газа в потоке поступающего воздуха.

На рис. 6 представлены относительные изменения сопротивления сенсора на основе графена при наличии NO_2 в газовой смеси (периоды подачи газа обозначены как светло-серые полосы) при 20°C . Поскольку скорость десорбции NO_2 при комнатной температуре очень низка, то для возвращения датчика в исходное состояние после каждого периода экспозиции использовался отжиг при 110°C [3].

Как было показано ранее, пленки графена, выращенные методом сублимации в вакууме, проявляют p -тип проводимости [6,7]. NO_2 является сильным окислителем, эффективно захватывающим электроны с поверхности, на которую адсорбируется. Поэтому его адсорбция на поверхности графена уменьшает концентрацию электронов и увеличивает концентрацию дырок. В случае материала p -типа, это приводит к уменьшению удельного сопротивления. Для концентрации NO_2 10 ppb, амплитуда отклика датчика составила около 3% при воздействии газовой смеси в течение 1 h. Такая чувствительность сенсоров вполне достаточна для мониторинга окружающей среды.

Таким образом, в ходе выполнения настоящей работы показана возможность изготовления газового сенсора на основе графена, выращенного методом сублимации

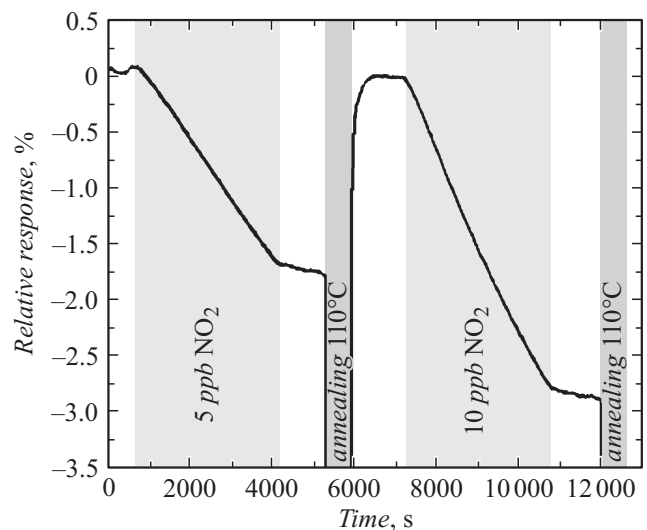


Рис. 6. Зависимость отклика газового сенсора на основе графена от концентрации NO_2 в газовой смеси при температуре 20°C . Периоды подачи газа обозначены как светло-серые полосы, периоды отжига темно-серые.

в вакууме. Приборы показали достаточную чувствительность к низким концентрациям NO_2 . Полученные результаты могут быть использованы для начала промышленного производства графеновых сенсоров.

Список литературы

- [1] *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S.* // *Nature Mater.* 2007. Vol. 6. P. 652–655.
- [2] *Pearce R., Iakimov T., Anderson M., Hultman L., Lloid Spetz A., Yakimova R.* // *Sens. Actuator. B.* 2011. Vol. 155. P. 451–455.
- [3] *Novikov S., Lebedeva N., Satrapinski A.* // *J. Sensors.* V. 2015. P. 108581.
- [4] *Novikov S., Satrapinski A., Lebedeva N., Iisakka* // *IEEE Trans. Instrumentat. Measur.* 2013. Vol. 62. N 6. C. 1859.
- [5] *Лебедев А.А., Белов С.В., Лебедев С.П., Литвин Д.П., Никитина И.П., Васильев А.В., Макаров Ю.Н., Нагалюк С.С., Смирнов А.Н., Попов В.В., Вьюжинов В.Н., Шифман Р.Г., Кузмичев Ю.С., Травин Н.К., Венедиктов О.В.* // *Электромагнитные волны и электронные системы.* 2014. Т. 19. Вып. 2. С. 9–15.
- [6] *Lebedev S.P., Petrov V.N., Kotousova I.S., Lavrent'ev A.A., Dement'ev P.A., Lebedev A.A., Titkov A.N.* // *Mater. Sci. Forum.* 2011. Vol. 679–680. P. 437–440.
- [7] *Агринская Н.В., Березовец В.А., Козуб В.И., Котоусова И.С., Лебедев А.А., Лебедев С.П., Ситникова А.А.* // *ФТП.* 2013. Т. 47. Вып. 2. С. 267–272.
- [8] *Nemanich R.J., Solin S.A.* // *Phys. Rev. B.* 1979. Vol. 20. N 2. P. 392–401.
- [9] *Thomsen C., Reich S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. N 24. P. 5214–5217.
- [10] *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. N 18. P. 187 401.
- [11] *Das A., Chakraborty B., Sood A.K.* // *Bullet. Mater. Sci.* 2008. Vol. 31. N 3. P. 579–584.
- [12] *Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. N 11. P. 1276–1291.
- [13] *Ni Z.H., Chen W., Fan X.F., Kuo J.L., Yu T., Wee A.T.S., Shen Z.X.* // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. N 11. P. 115416–6.