

Институт физики полупроводников СО
РАН

Курс лекций «Микро- и наносистемы в технике и
технологии»

Лекция 3. **Перенос графена на
произвольную подложку**

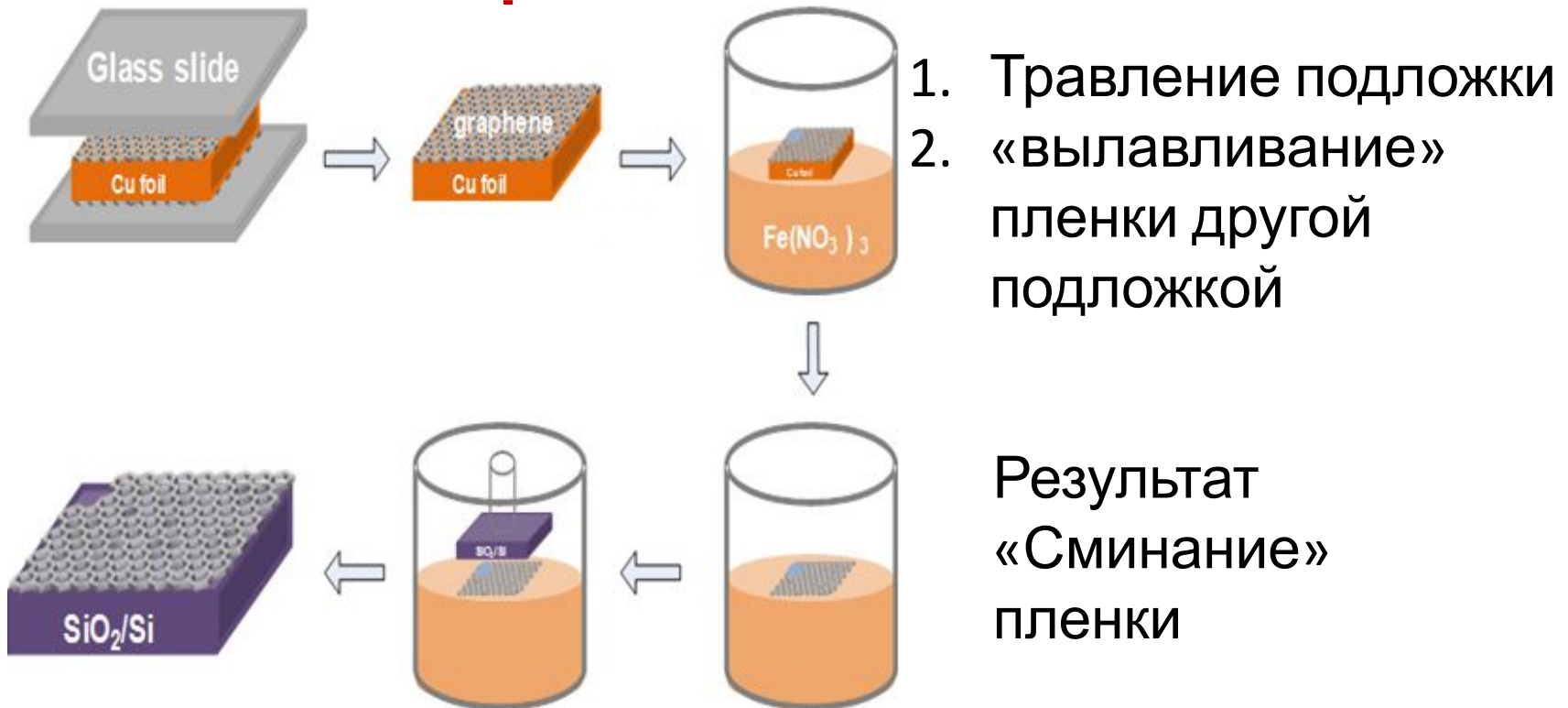
Антонова Ирина Вениаминовна

Ведущий научный сотрудник ИФП СО РАН, д.ф.-м.н.

Объект : монослойная (нанометровая) пленка на металлической подложке

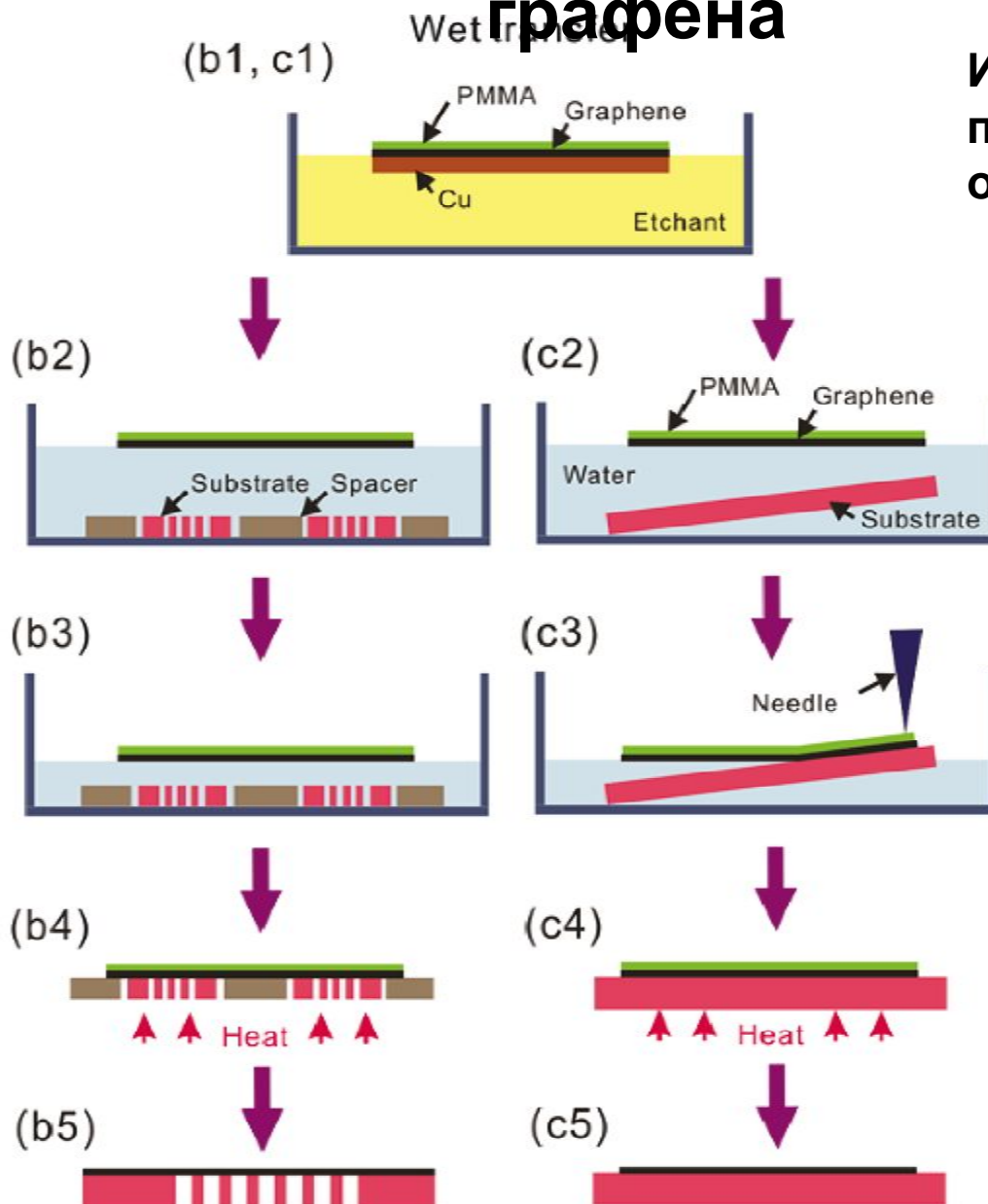
Задача : перенести пленку на другую требуемую подложку

1. Прямой перенос



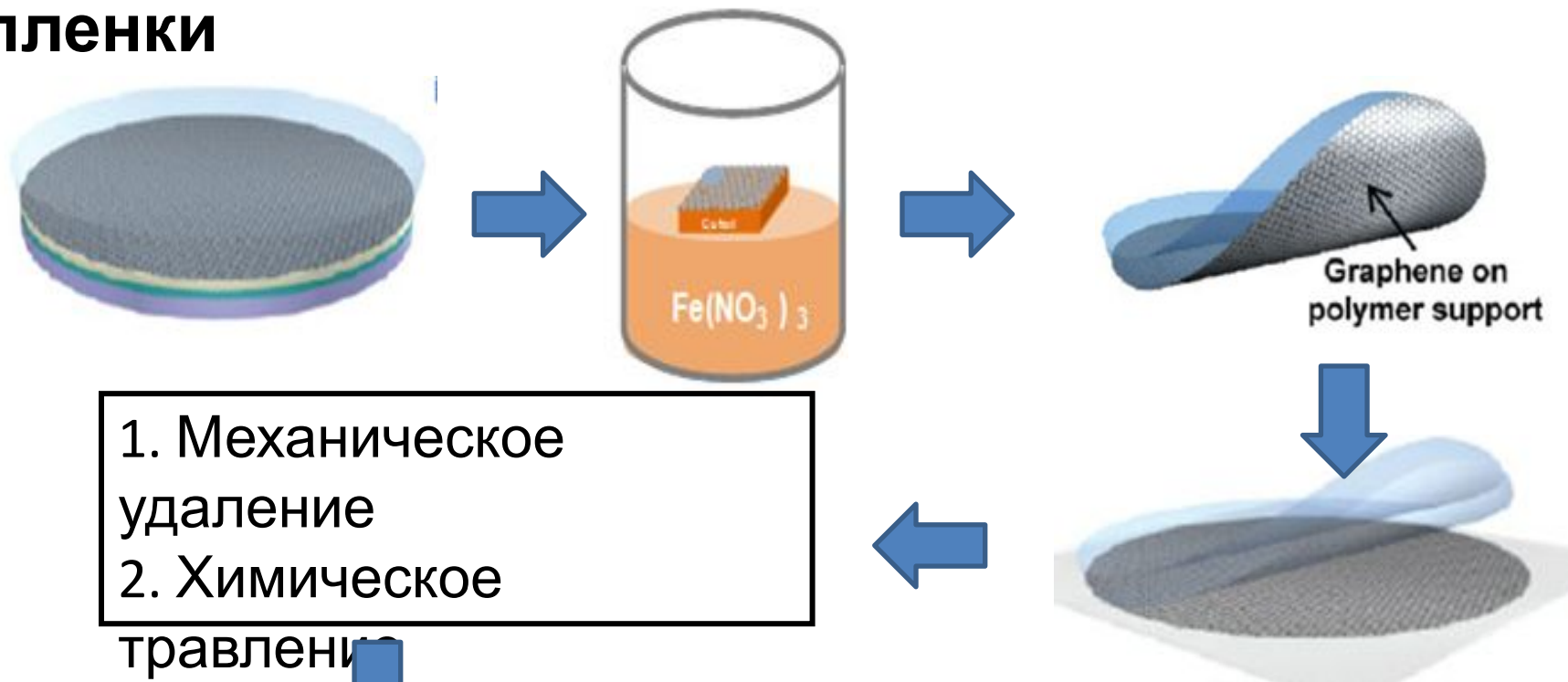
Варианты прямого переноса графена

Использование промежуточной органической пленки



«сухой» способ
удаления ПММА –
отжиг при $T = 350 - 400^{\circ}\text{C}$
в течение 2 ч
в атмосфере Ar с H_2

Использование промежуточной полимерной пленки



1. Механическое удаление
2. Химическое травление

3. Разложение при **Заключительный**

отжиг
для удаления остатков органических пленок

Почему удастся оторвать графен от подложки?
Что держит пленку на новой подложке?

Проблемы: образование дефектов, неполный перенос, загрязнение графена

Полимерные

ПЛЕНКИ

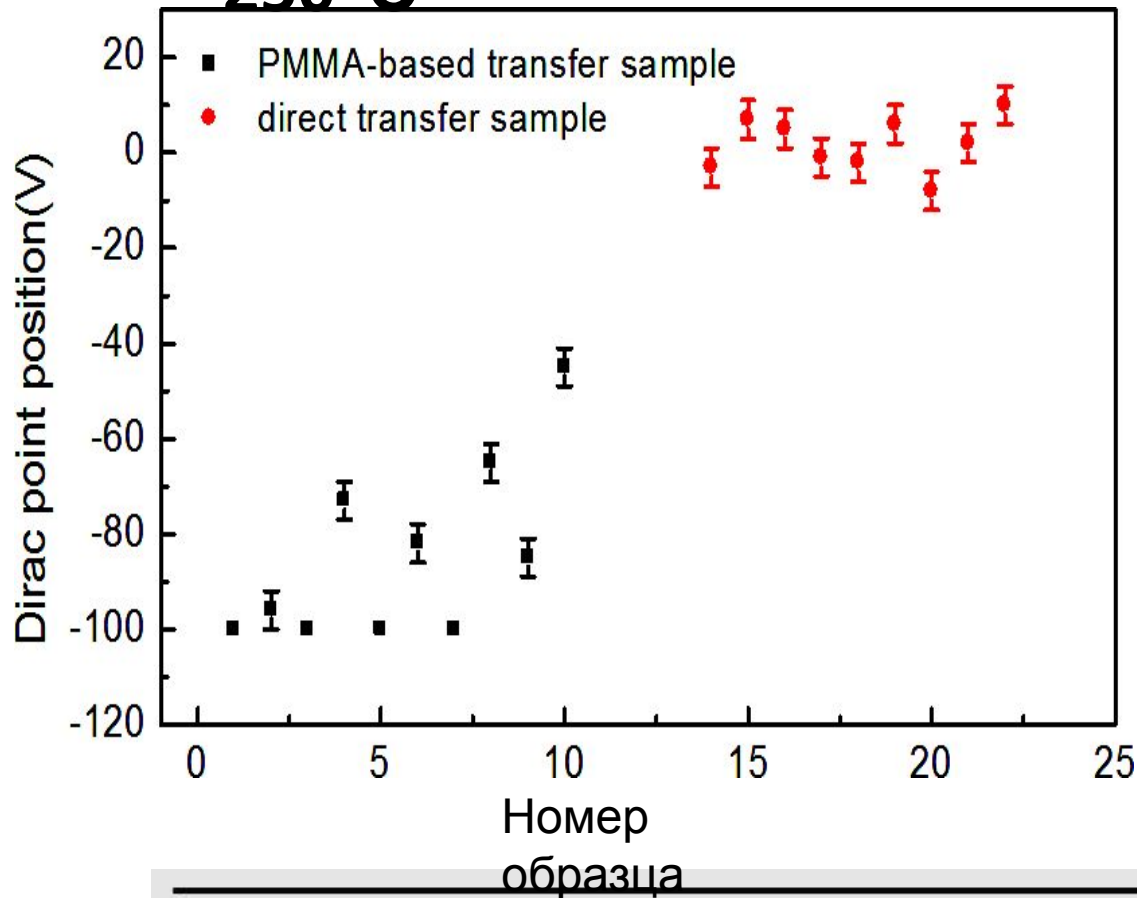
1. полиметилметакрилат (ПММА) - широко используемый фоторезист
2. полидиметилсилоксан (ПДМС) – используется в качестве диэлектрика при производстве радиодеталей (трансформаторы, конденсаторы и т. п.).
3. термоскотч (скотч, адгезия которого меняется при нагреве до 120 – 150°С)
4. пленки поликарбоната [поли(бифенол-А карбонат)]

Пленки наносятся на спин процессоре (вращающийся диск). Это обеспечивает нанесение равномерной по толщине пленки.

Критерии качества переноса :

- доля перенесенного графена (цель – 100%),
- сопротивление слоя (стремимся к 300 Ом/кв),
- Подвижность носителей (чем больше, тем лучше)

PMMA, заключительный отжиг 200 -250°C

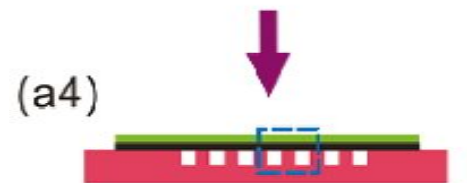
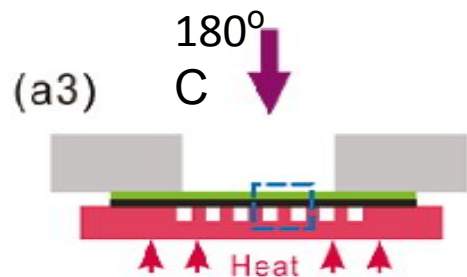
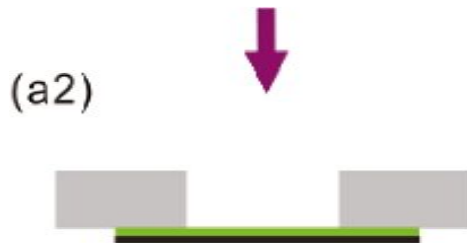
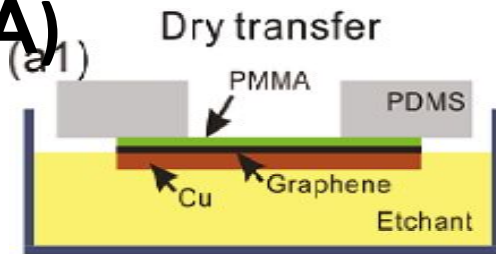


Сравнение PMMA

PMMA дает
 сильный p-тип
 легирования
 (сдвиг точки
 Дирака -100 - -40
 В) и примерно в
 два раза меньшую
 подвижность, чем
 прямой перенос

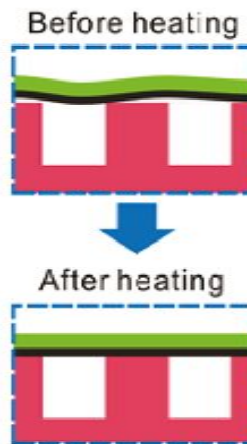
	PMMA-based transfer	Direct transfer
Hole mobility	$\sim 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 1580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Electron mobility	$\sim 800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 1480 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Перенос с помощью полиметил метакрилата (ПММА)



Дополнительные приемы:

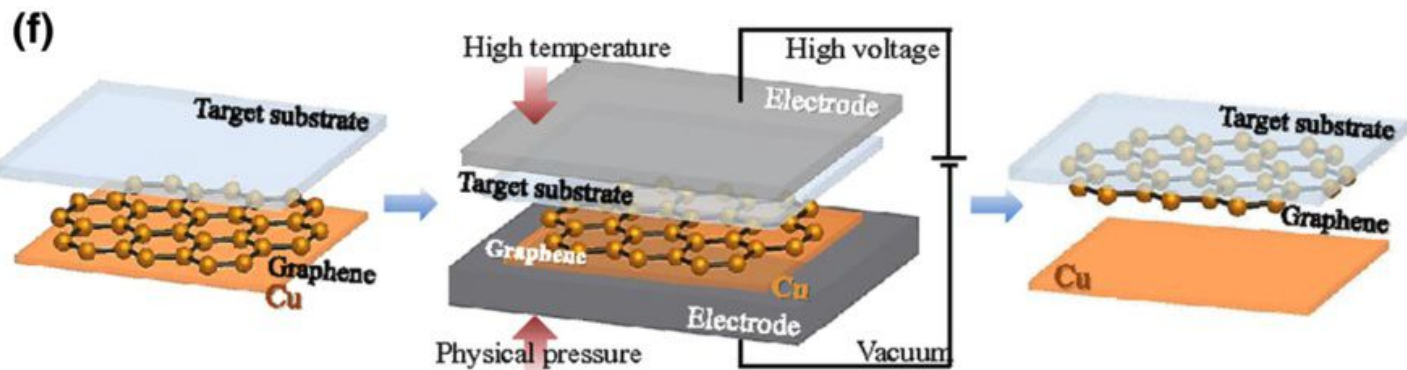
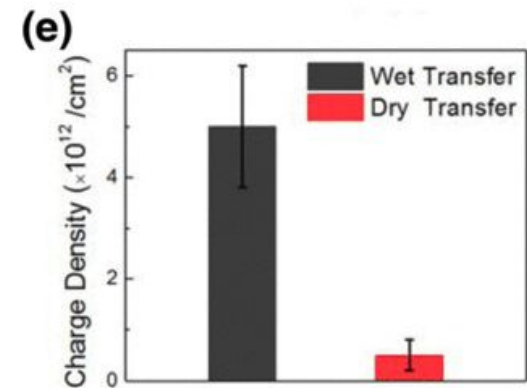
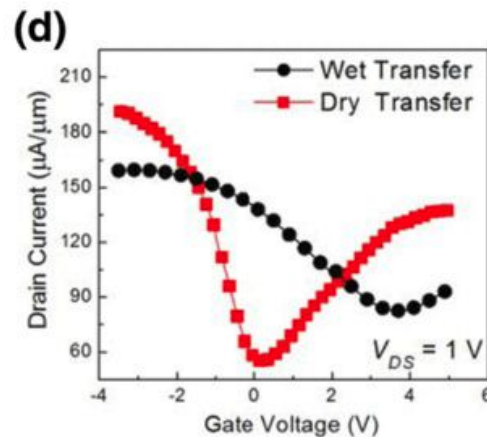
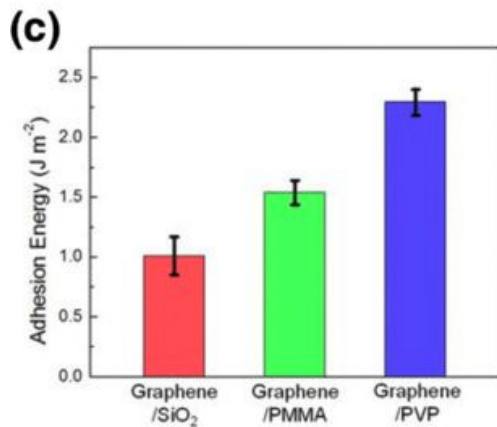
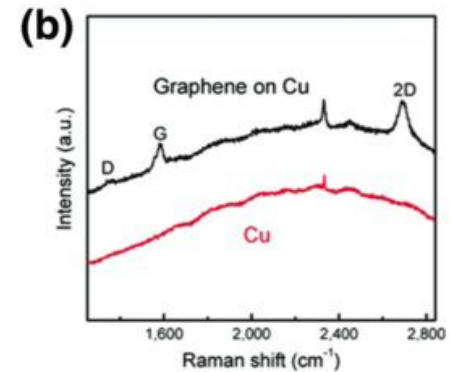
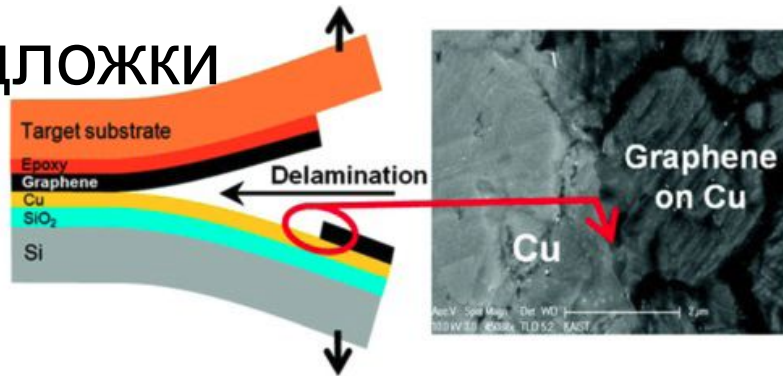
1. Укрепляющая рамка
2. удаление ПММА при отжиге
3. подготовка подложки для обеспечения адгезии (обработка в плазме или специальные покрытия)



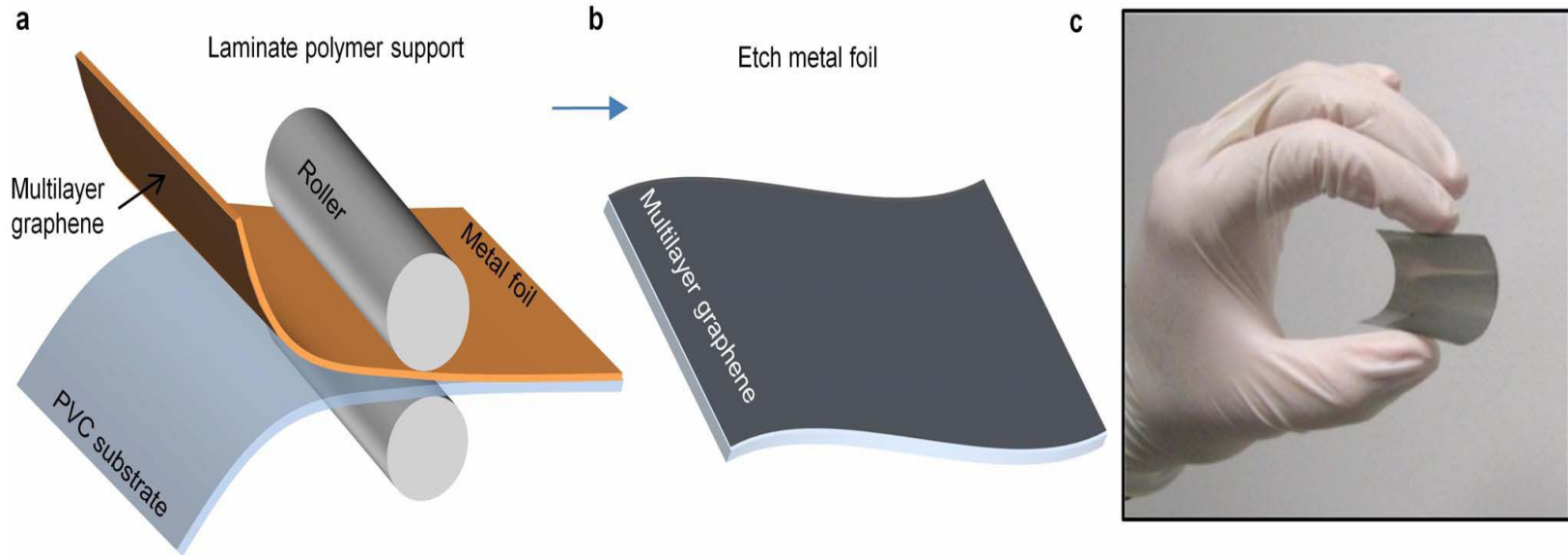
«сухой» способ
удаления ПММА –
отжиг при $T = 350 - 400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч
в атмосфере Ar с H_2

Перенос на гибкие подложки

(a) ПОДЛОЖКИ



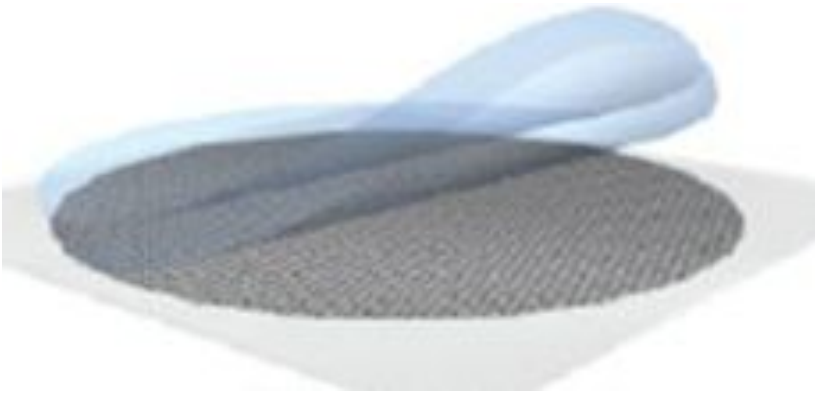
Ламинировани е



Подогрев
валиков

Хорошая проводимость и подвижность носителей при переносе на ламинат (примерно совпадает с проводимостью и подвижностью на SiO_2/Si)

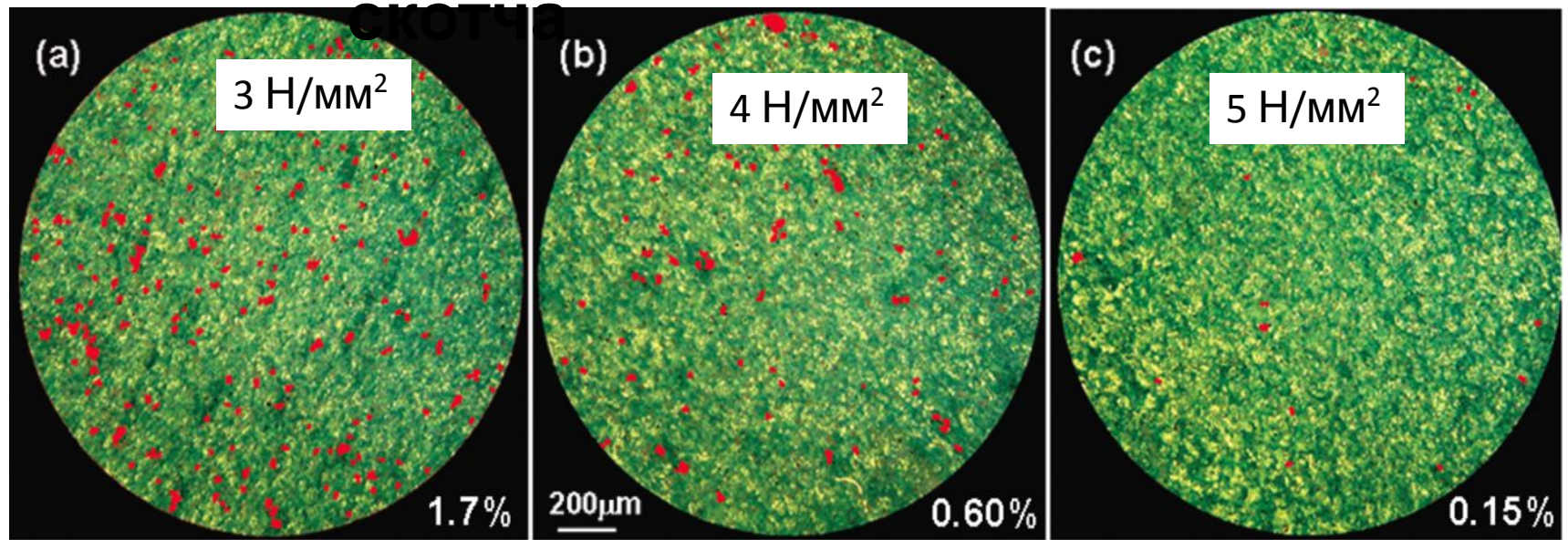
Перенос с помощью полидиметилсилоксана (ПДМС)



Липкая пленка, которая легко прилипает к графену, легко забирает его с медной подложки. ПДМС удаляется с графена механически.

После ПДМС поверхность графена покрыта органическими молекулами с этой пленки (пленка рыхлая, от нее легко отделяются кусочки полимера). Отжиг при 200 – 250°C, позволяет удалить только часть радикалов. Даже отжиг при 300 – 350 °C не удаляет все загрязнения с поверхности полностью. Результат низкая подвижность.

Перенос с помощью

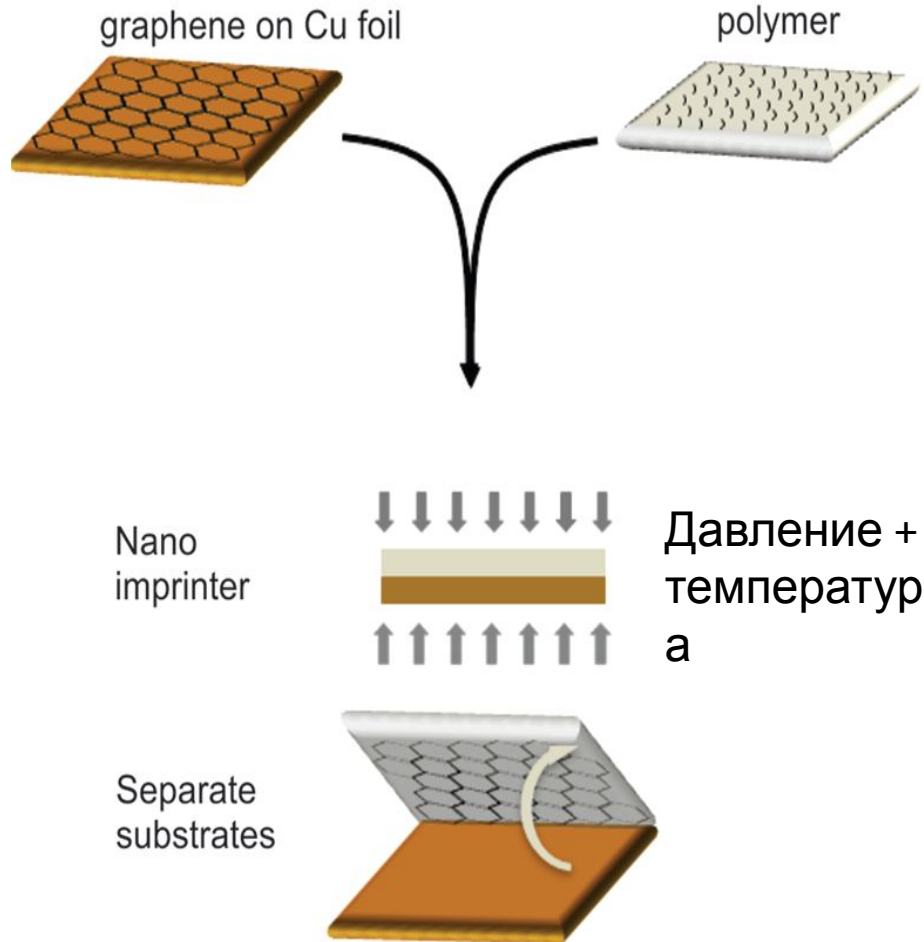


Относительно простой способ переноса основан на использовании скотча, адгезия которого меняется при нагреве. В результате он отсоединяется от графена при $T \sim 120^\circ\text{C}$ в течение 1-2 мин. **Остаются капли клейкого вещества, которые практически не возможно удалить**

При соединении в камере для сращивания при пониженном давлении использовался прижим (оптимальное давление $\sim 6 \text{ Н/мм}^2$).

Перенос с использованием установки импринт литографии

(используя импринт литографии)

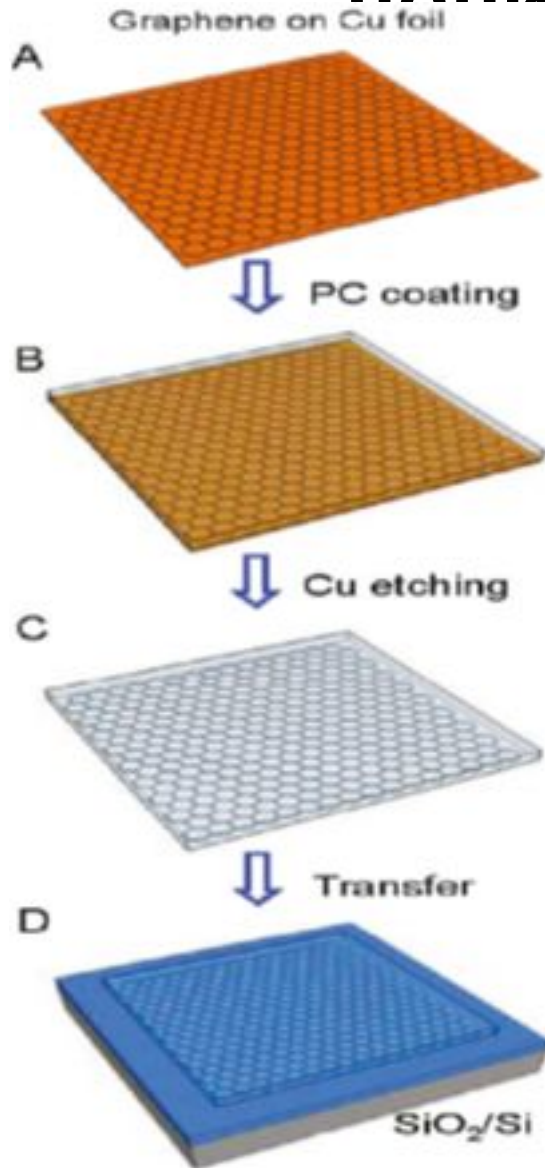


В установке импринт литографии можно создать давление до 12 атм. при повышенной температуре (до 120°C) между графеном и промежуточной подложкой происходит взаимодействие, (или могут образовываться связи) и графен переходит на полимерную пленку. Затем графен может быть перенесен на кремниевую подложку, либо может оставаться на пленке.

Перенос с помощью

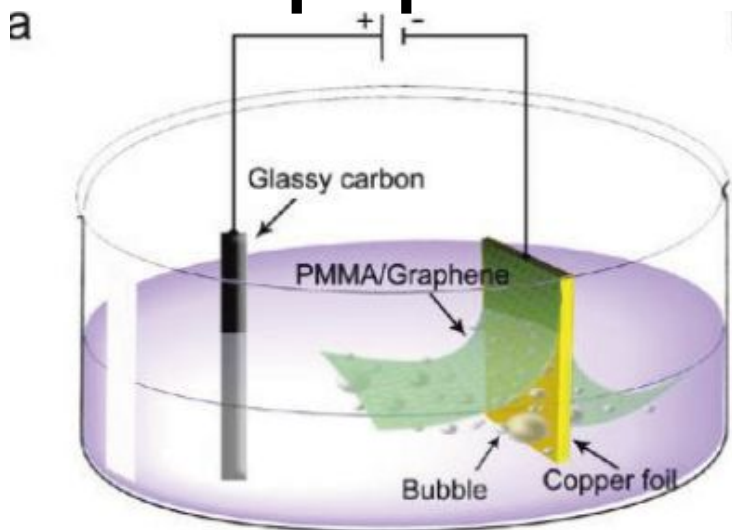
поликарбоната

Для переноса использовалась пленка поликарбонат толщиной ~1.5 мкм. Эта пленка без остатка и загрязнений графена удаляется травлением в хлороформе. Пленки графена, полностью проведенные по этой схеме требуют отжиг при 200 - 250°C в смеси Ar : H₂



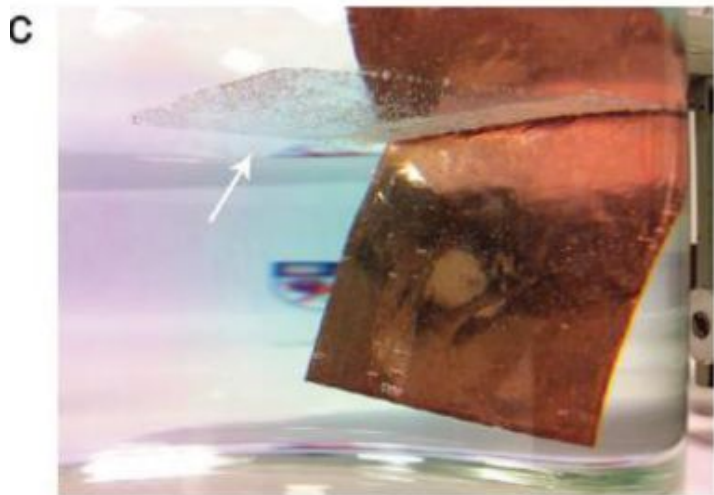
Перенос	ρ , кОм/кв	μ , см ² /Вс
ПММА	5-10	120
ПДМС	7 – 19	20-30
Термоскоч	2 - 12	510
Поликарбонат	0.2 – 0.9	900 - 2500

электрохимическое отслоение графена

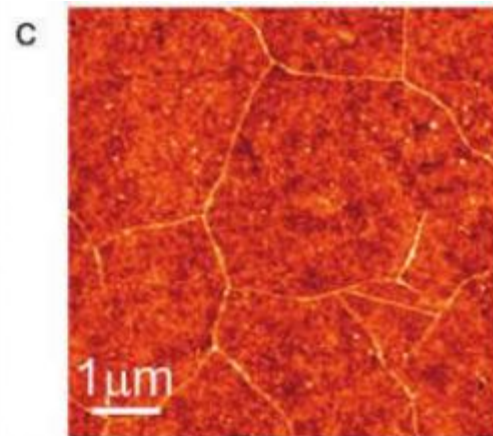
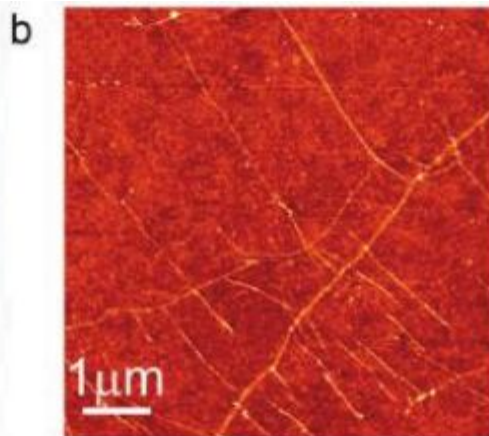
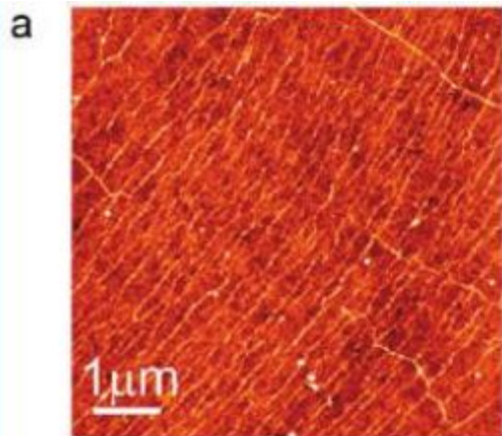
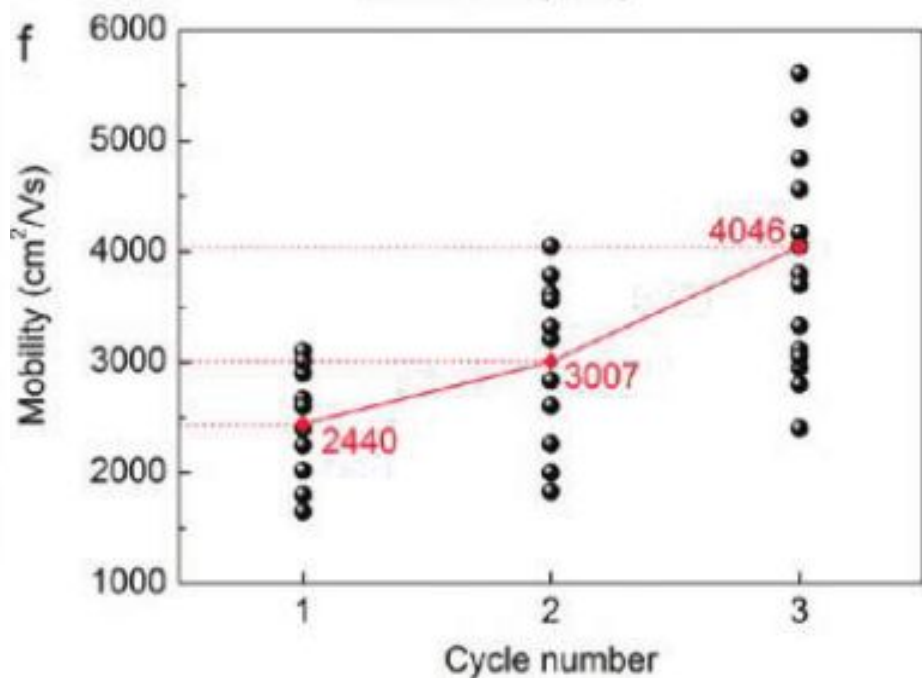
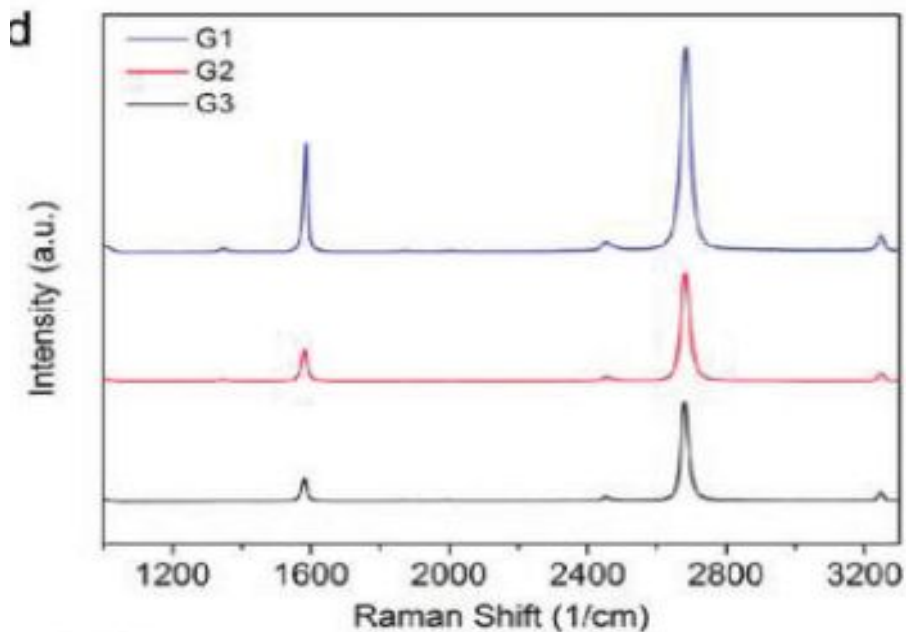


Первый шаг – нанесение PMMA на графен. Для электролита использовался водный раствор $K_2S_2O_8$, напряжение на электроде с графеном, использованное в работе -5В.

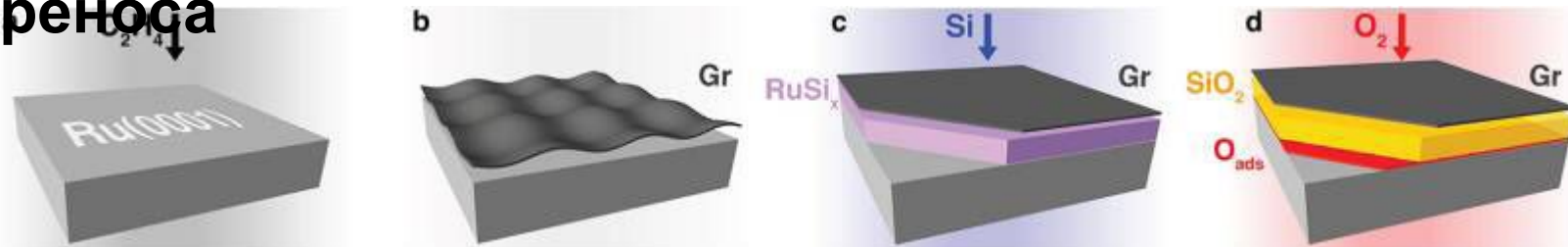
В растворе идет реакция $2H_2O + 2e^- = H_2$ (газ) + $2OH^-$ (ж) с образованием пузырей водорода, которые и приводят к отслоению PMMA с графеном. Медная подложка, освобожденная от графена, может использоваться многократно.



Повторное использование подложки приводит к более высокому качеству полученных слоев, из-за повторяемого отжига при подготовке пластины к росту, который меняет морфологию поверхности.



Создание изолирующего слоя под графеном без его переноса

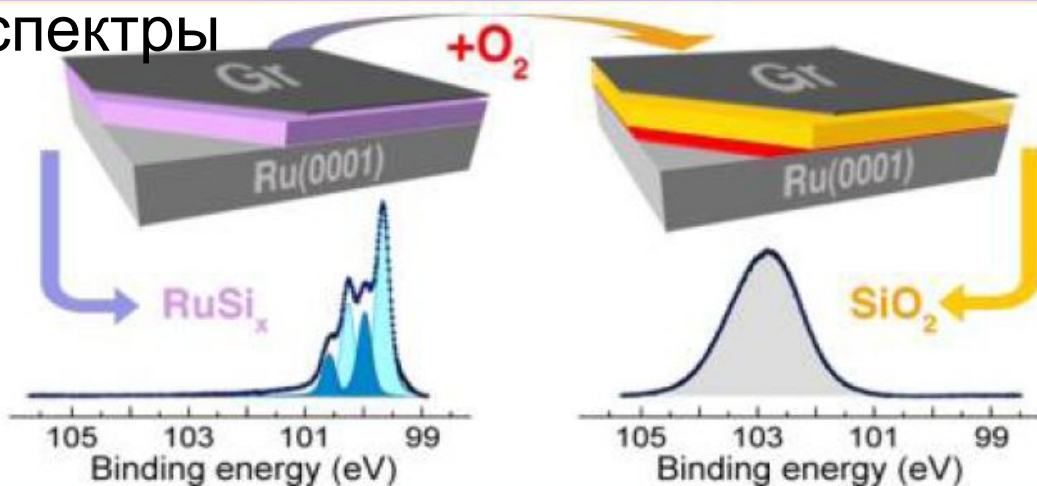


Напыление кремния на поверхность, затем отжиг при 450°C, который обеспечивает интеркаляцию кремния под графен и образование силицида на поверхности.

Следующий шаг – интеркаляция кислорода при 270°C.

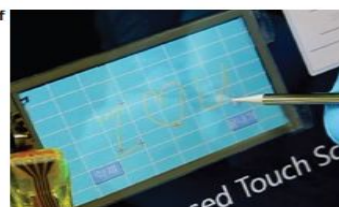
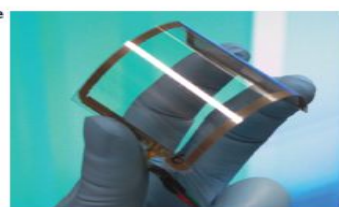
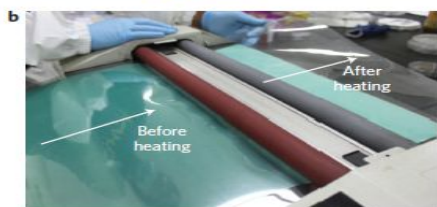
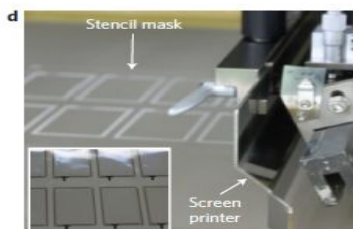
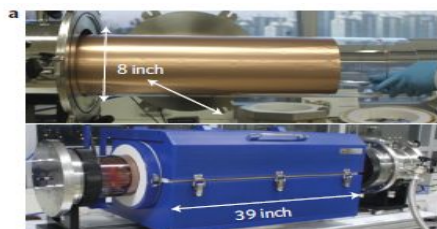
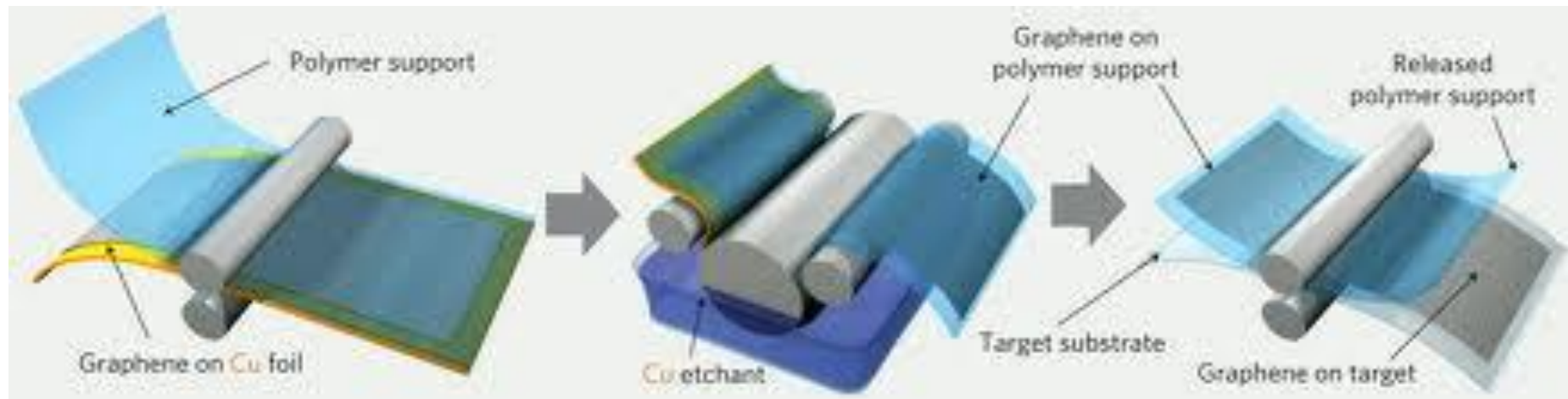
XPS

спектры



Результат - 2 нм слой SiO₂, с сопротивлением 1 кОм/кв

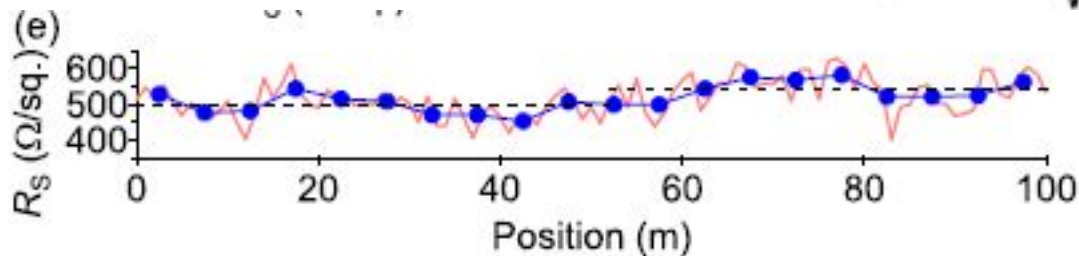
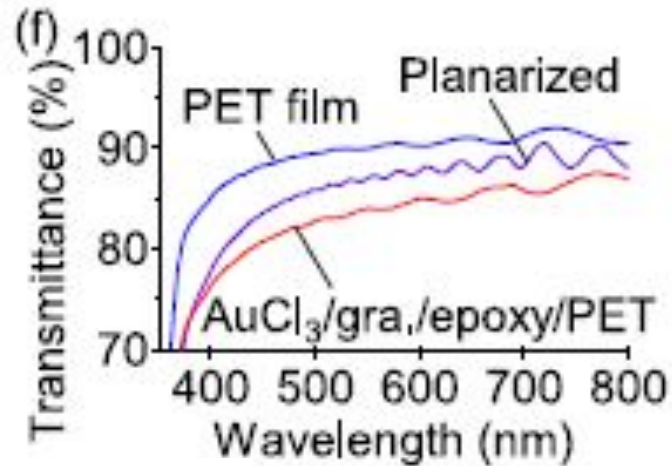
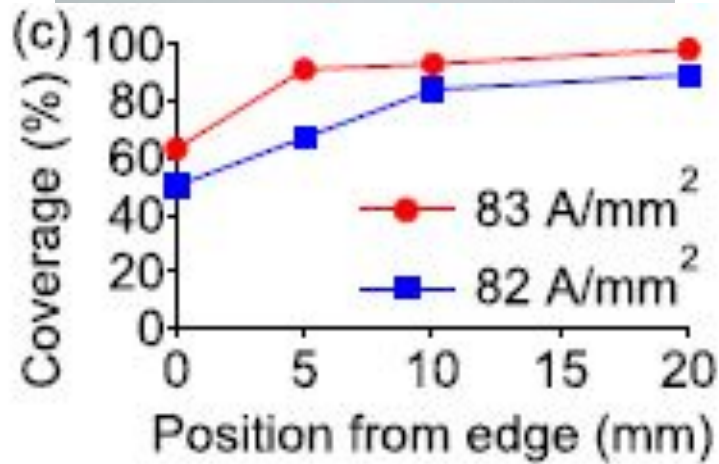
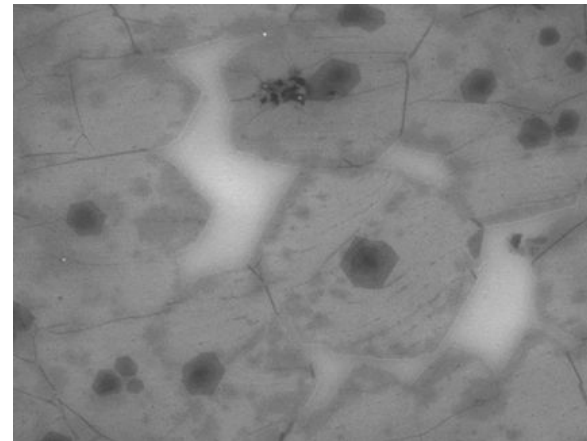
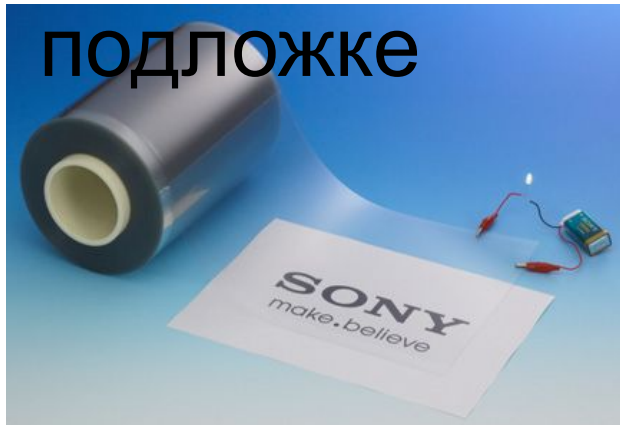
Производство графена большой площади для прозрачных электродов



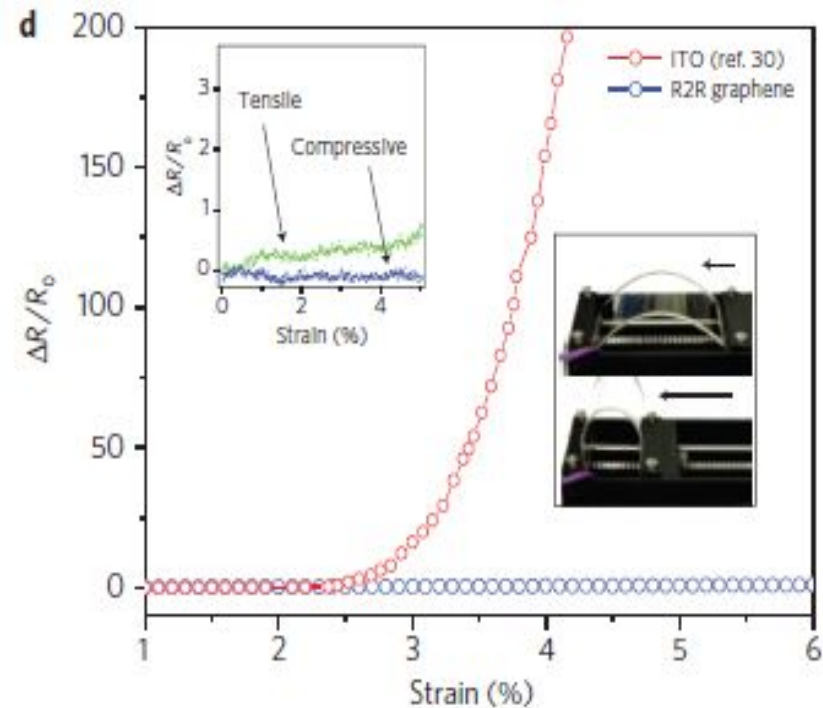
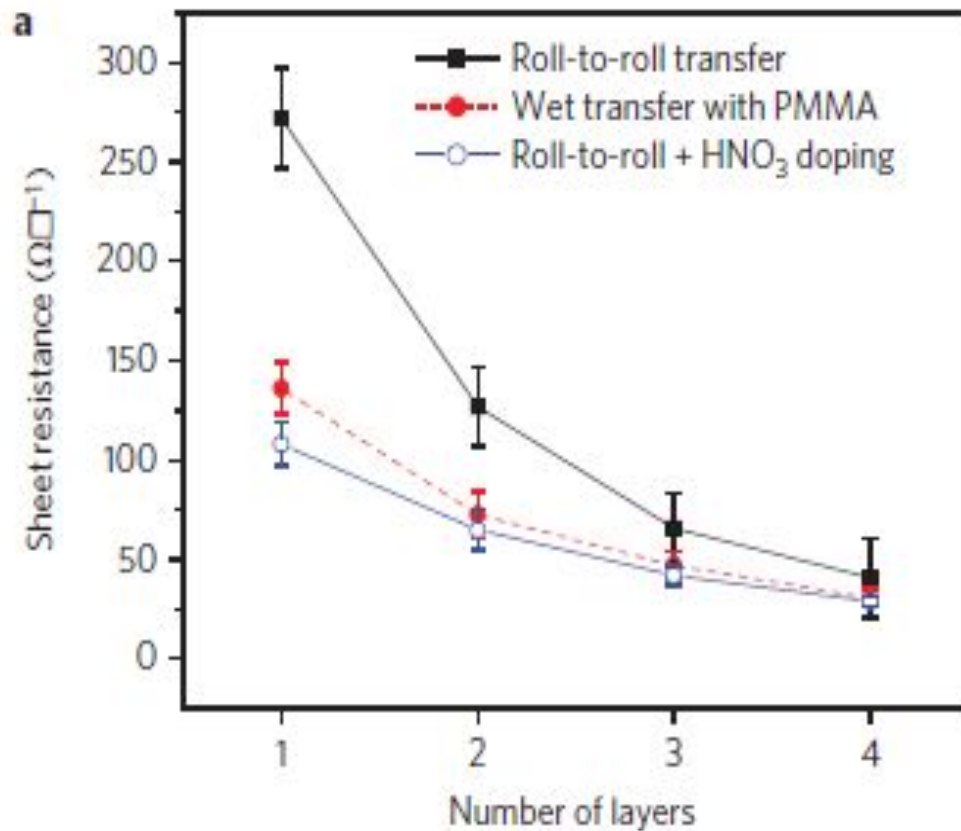
S. Bae, et al, Nature Nanotechnology, 2010

Рост на медной фольге,
соединение с органической
подложкой,
травление меди,
перенесение на требуемую
подложку

100 м графена на полимерной подложке



Свойства графена перенесенного на полимерную подложку



Показано, что механические напряжения практически не меняют сопротивление пленки. Проблема – подвижность носителей. На полимерных пленках подвижность низкая – $200 - 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Проблема образования складок при переносе

