

Институт физики полупроводников СО
РАН

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

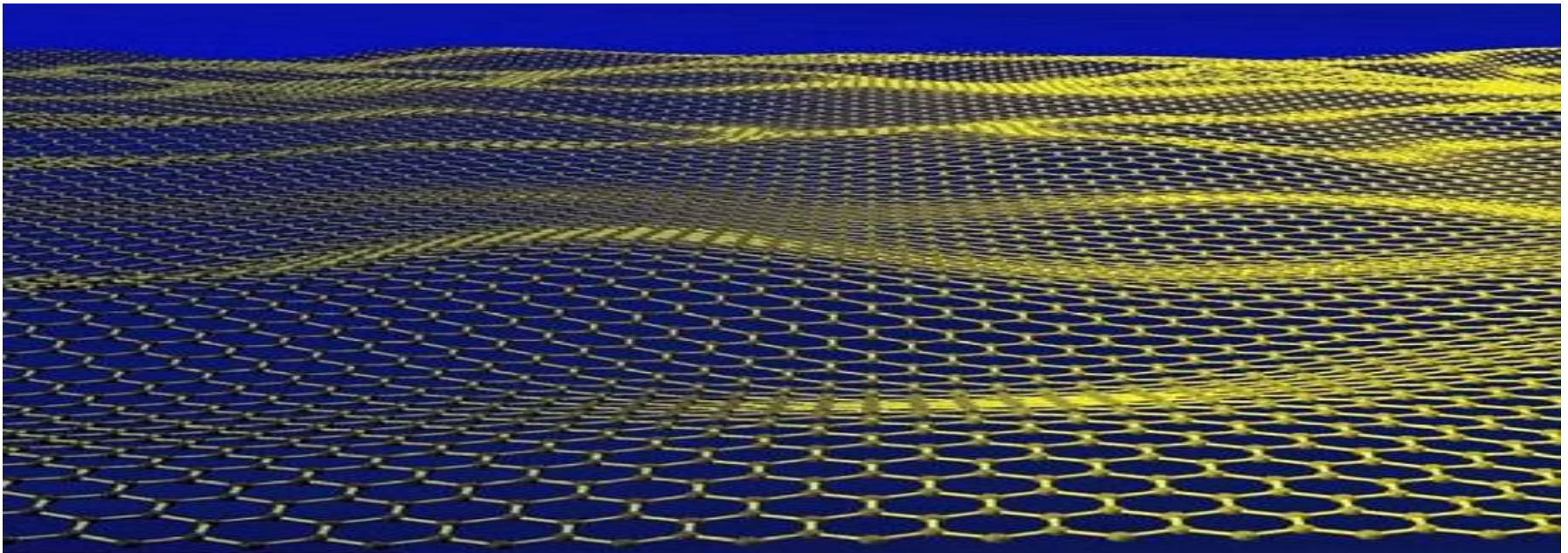
Лекция 2. **Получение графена**

Антонова Ирина Вениаминовна

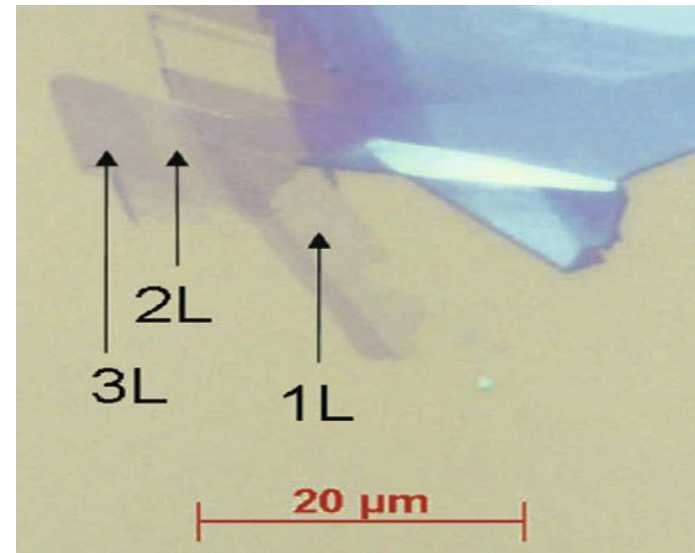
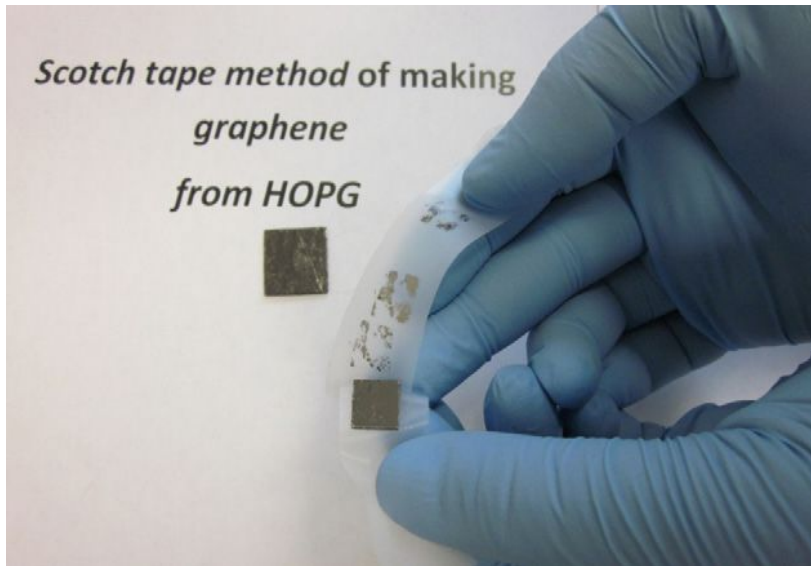
Ведущий научный сотрудник СО РАН, д.ф.-м.н.

Методы получения графена

1. Механическое отслоение графена от графита
2. Химические методы получения графена
3. Осаждение на металлические подложки (CVD)
4. Эпитаксия на SiC



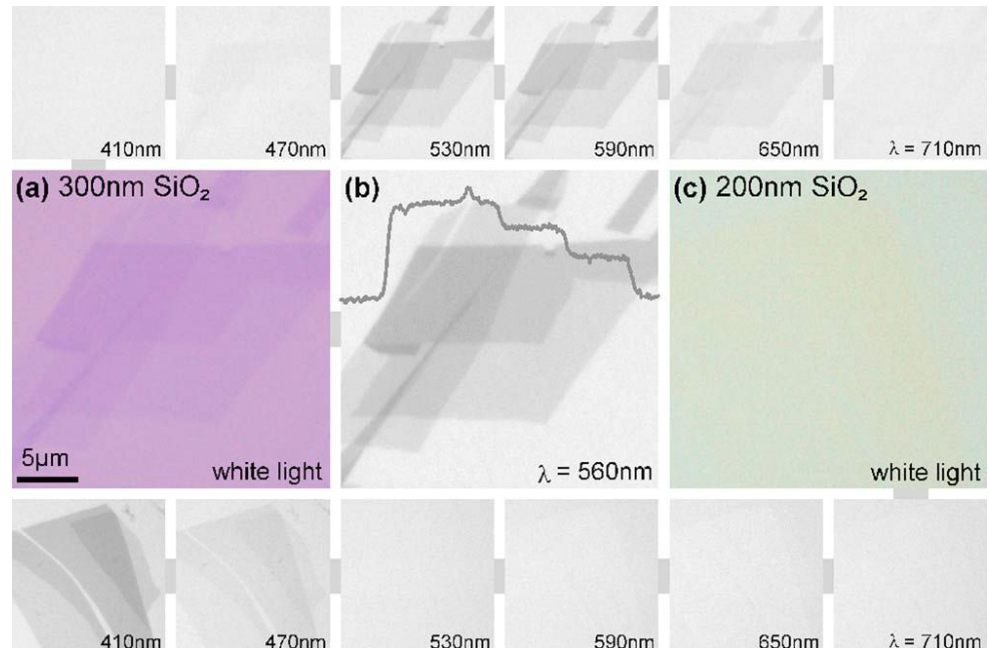
Механическое отслоение



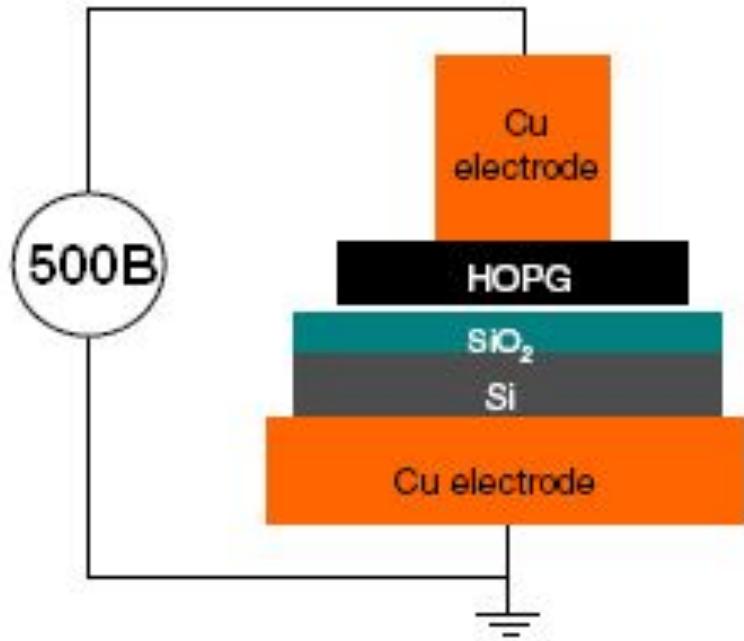
Графен на подложке
 SiO_2/Si

Максимальный
контраст для толщины

300 нм SiO_2
P. Blake et al, APL, 91,
063124 2007



Электростатическое отслоение графена и мультиграфена



Преимущество электростатического расслоения

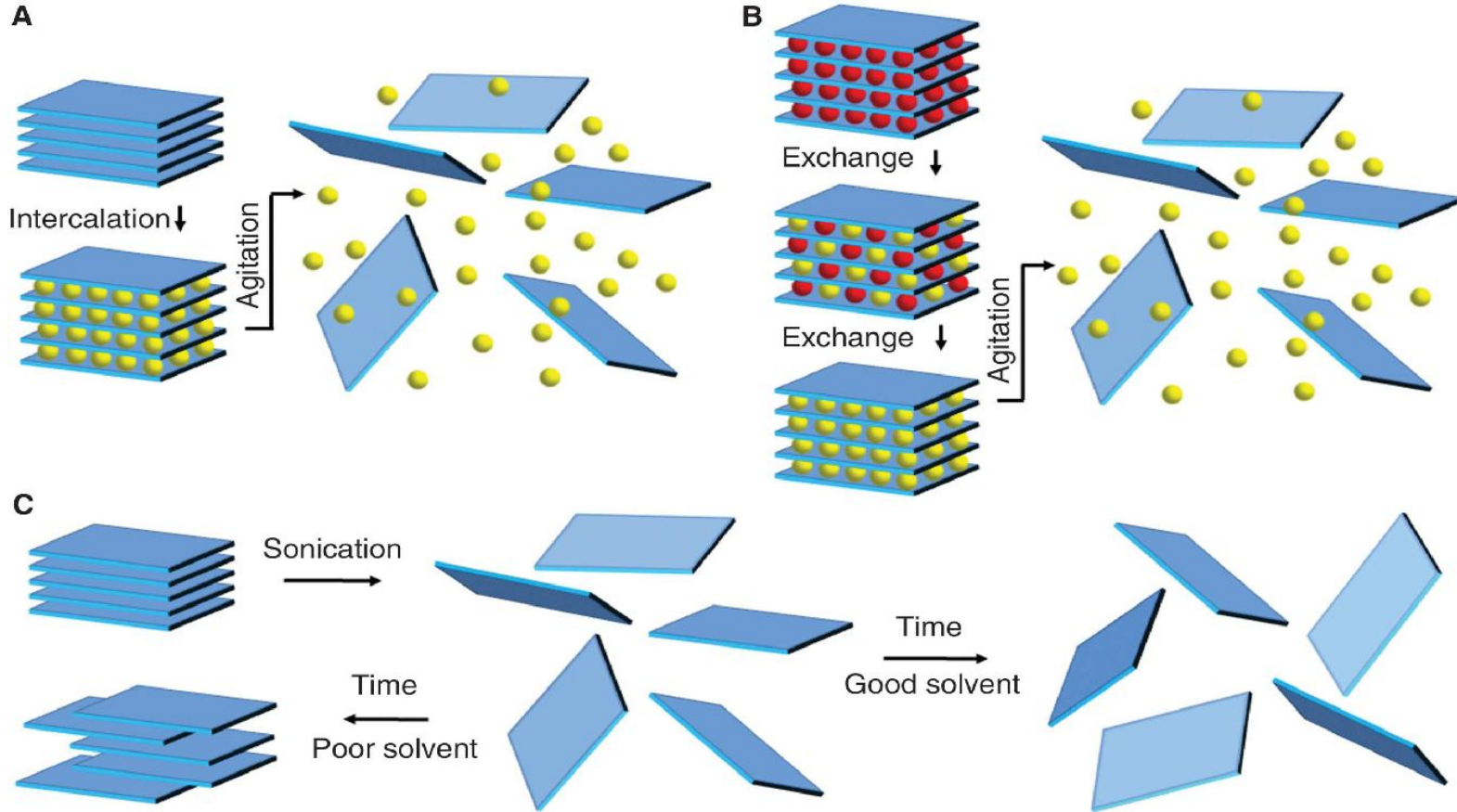
Возможность быстрого получения кусочков графена и мультиграфена без химических загрязнений

Недостатки всех механических способов получения графена

случайная форма,
неоднородная толщина,
маленькие размеры

Использование – образцы для исследований

2. Химические метод получения

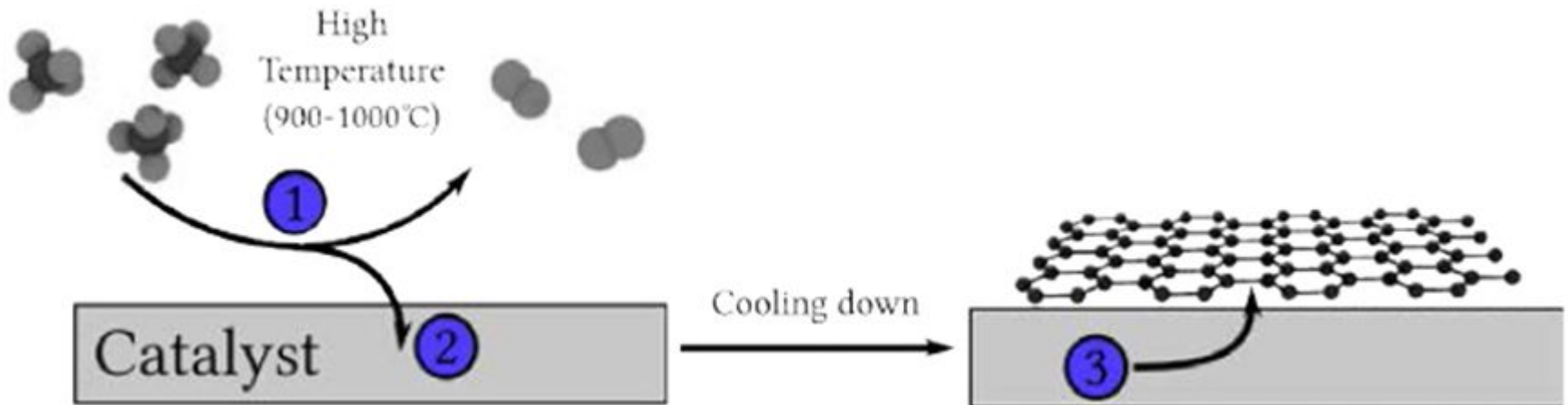


Разделение графита (порошок) на тонкие слои (цель - 1 – 3 монослоя) химическими методами. Интеркаляция и/или обработка ультразвуком для разделения на монослои - один из необходимых этапов. Результат - суспензия (или дисперсия) графена. Проблема – высокая концентрация более толстых

Выращивание графена методом CVD

Три основных технологических шага:

1. Термическое разложение углеводородных молекул на поверхности, играющей роль катализатора данной реакции.
2. Растворение атомов углерода в материале подложки или осаждение на поверхности.
3. Охлаждение подложки для преципитации графена на



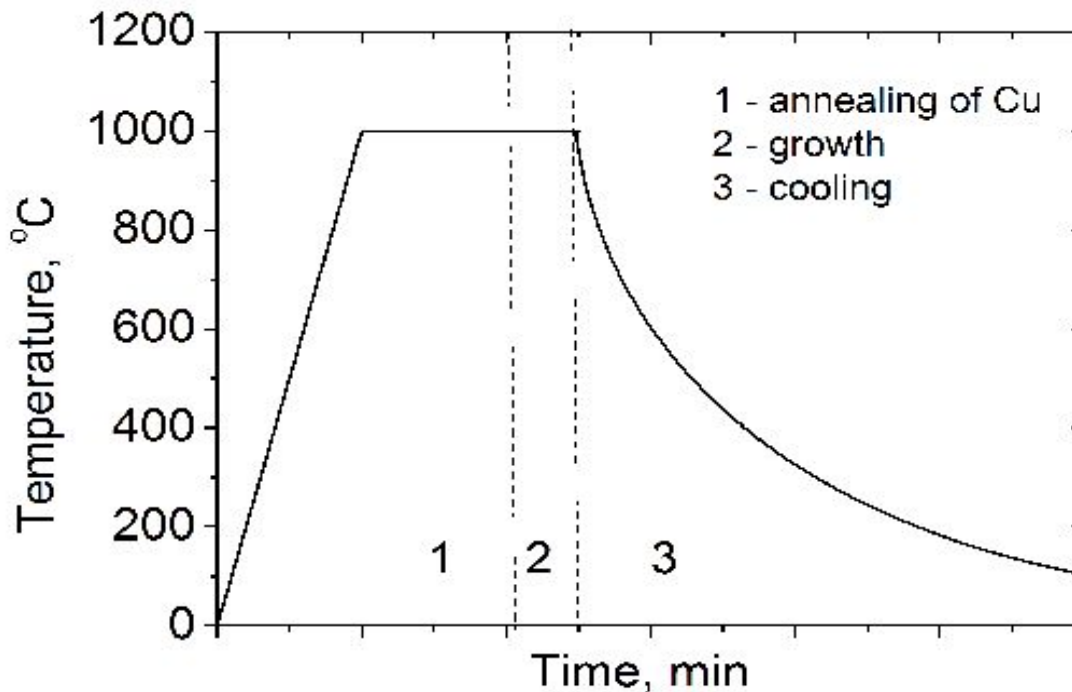
Выбор и подготовка подложки

1. Рост проводят на металлах, которые имеют **низкую растворимость углерода**. К таким металлам относятся Cu, Ni, Co, Fe, Ir, Ru и др. Среди этого списка только Co, Fe, Cu и Ni имеют относительно низкую себестоимость, представляя тем самым наиболее перспективный материал с точки зрения выращивания графена больших площадей для реального промышленного применения.

2. Благодаря большой энергии связи C-H (440 кДж/моль) в молекулах метана, используемого для роста, его распад происходит при высокой температуре (более 1200°C). В случае использования катализаторов эта температура снижается. **Металлические подложки как раз и выступают в роли катализатора.** Ni, Co, Fe являются достаточно сильными катализаторами и поэтому их плохо использовать в качестве подложек для роста, так как трудно управлять толщиной растущей пленки.

3. **Медь сочетает в себе и низкую растворимость углерода (< 0.001%) и относительно слабое каталитическое воздействие на метан,** обеспечивая тем самым низкую концентрацию атомов углерода на поверхности и, соответственно, тонкий растущий слой (графен или биграфен). **На поверхности меди не формируются карбиды. Совокупность этих факторов делает медь наиболее**

1. Подготовка поверхности

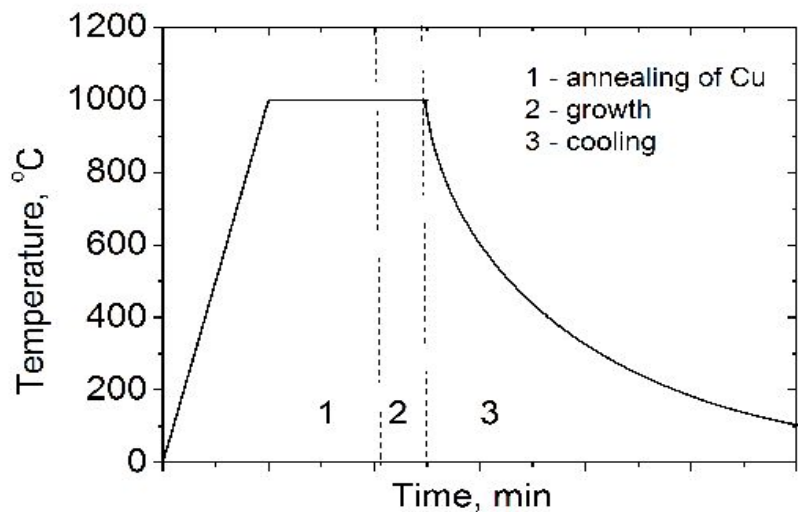


Предварительный отжиг графена в атмосфере Ar и H_2 при температуре 1000 - 1080°C в течение 30 – 40 мин

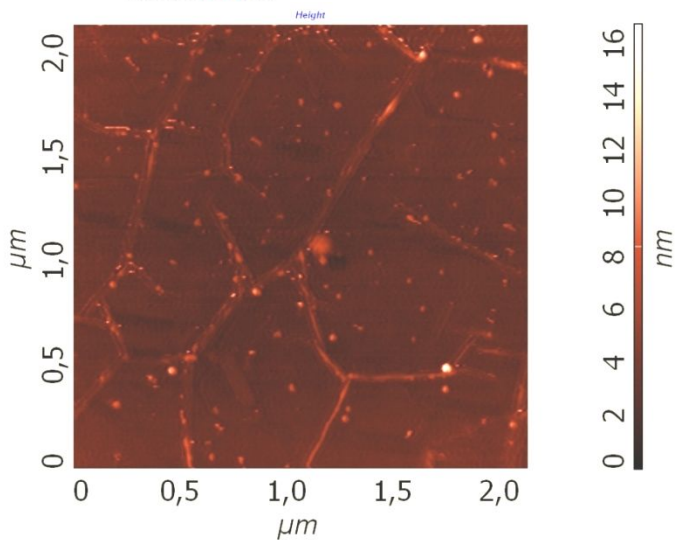
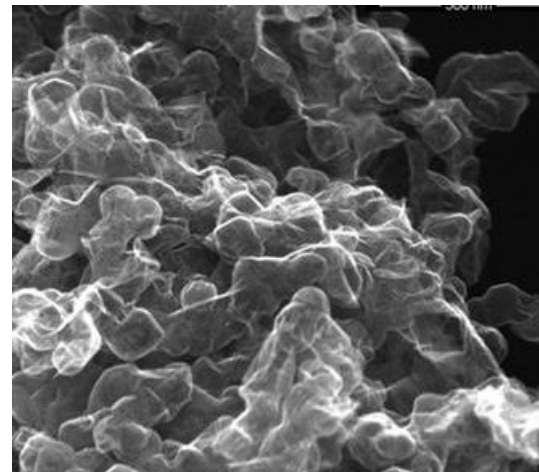
Дает:

1. очищает поверхность от защитной пленки,
2. выглаживает поверхность,
3. укрупнение зерен медной подложки

Вторая стадия процесса - рост

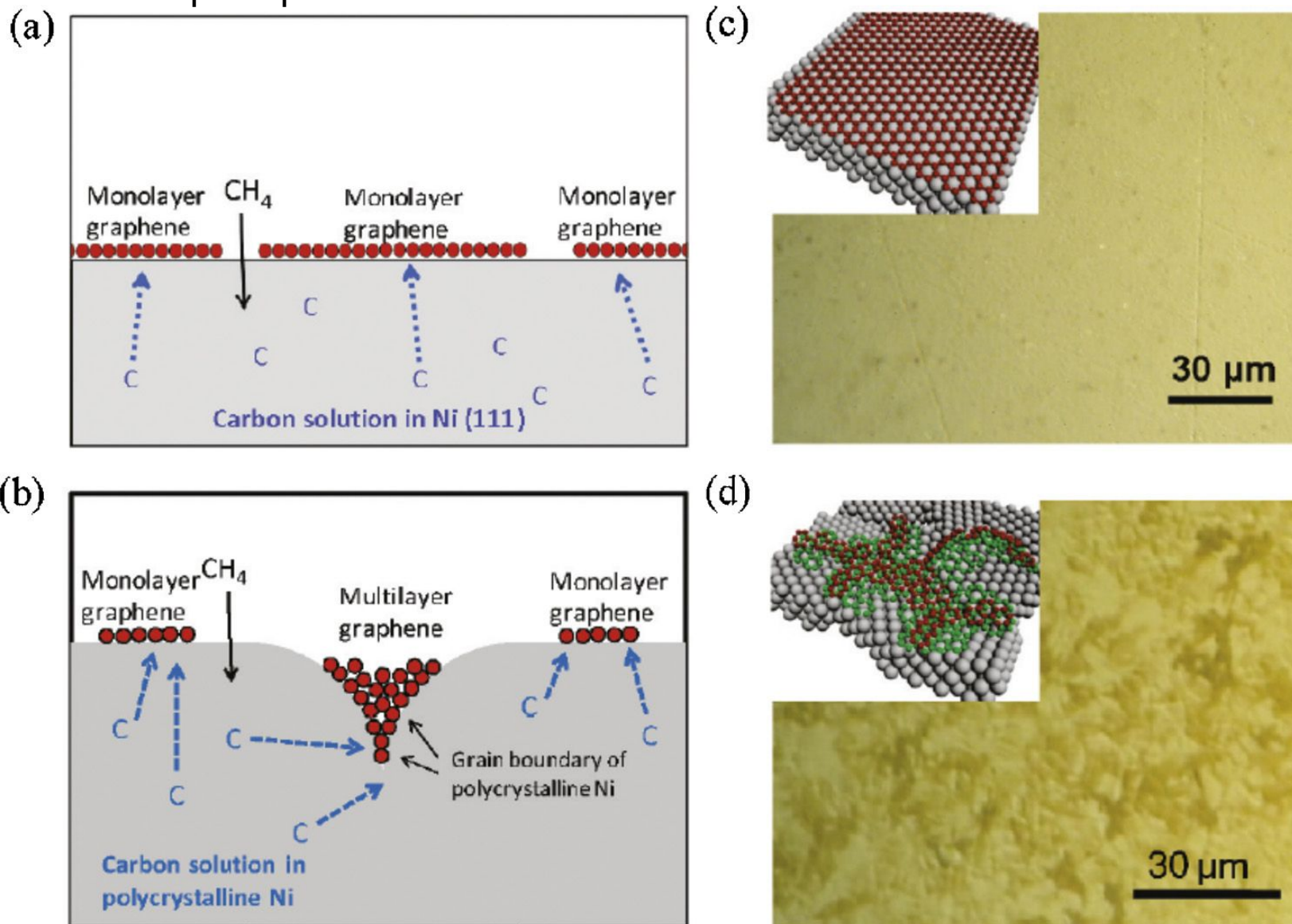


Возможные результаты роста

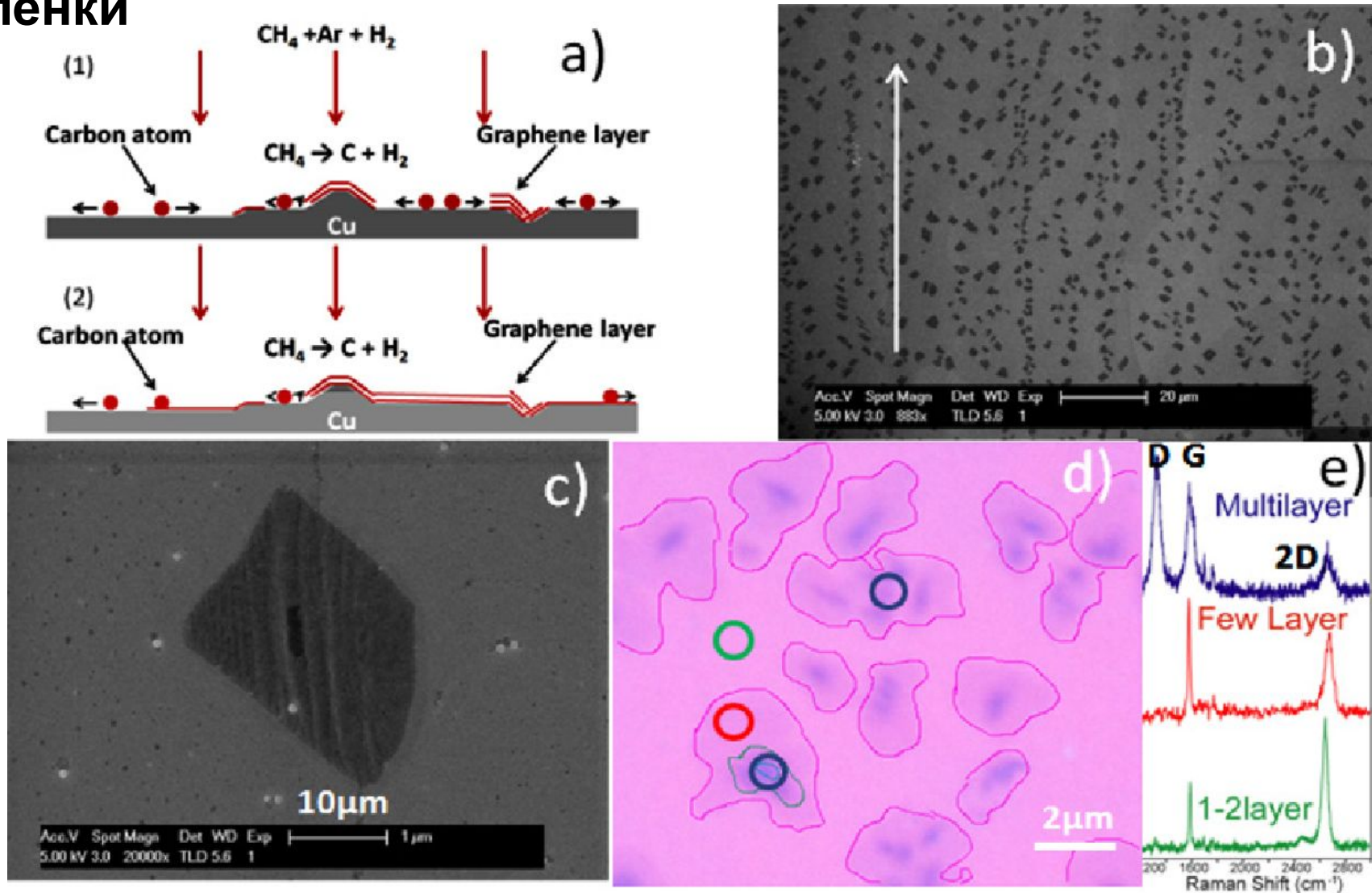


Влияние скорости подачи газа CH_4 :
ограничение потока приводит к более однородному росту

Проблемы рельефа металлической подложки на примере Ni

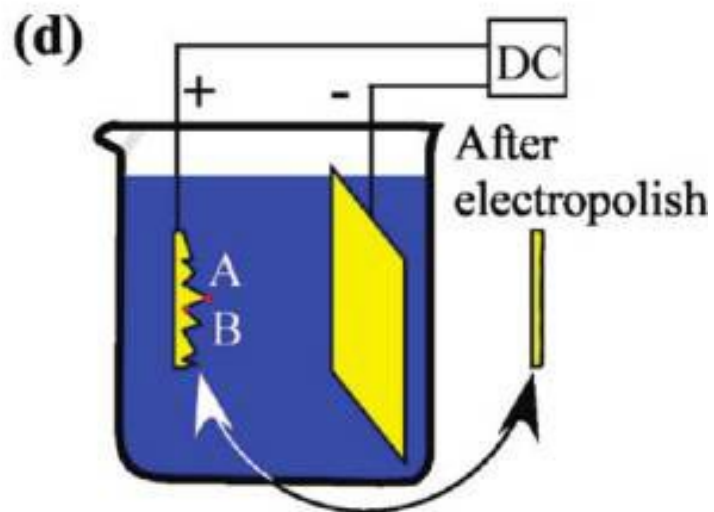
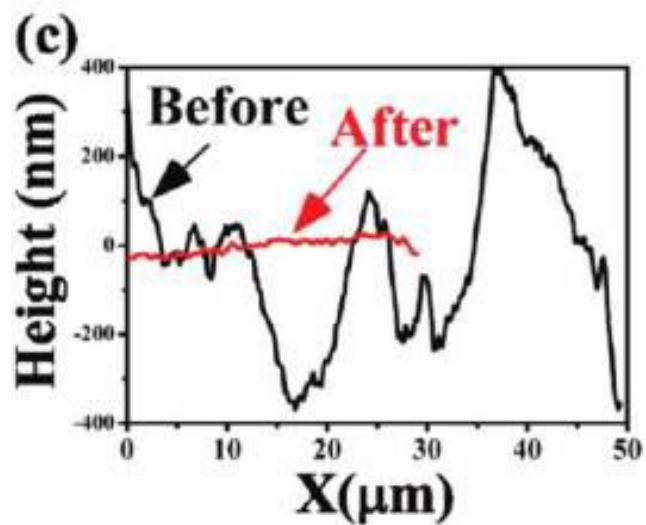
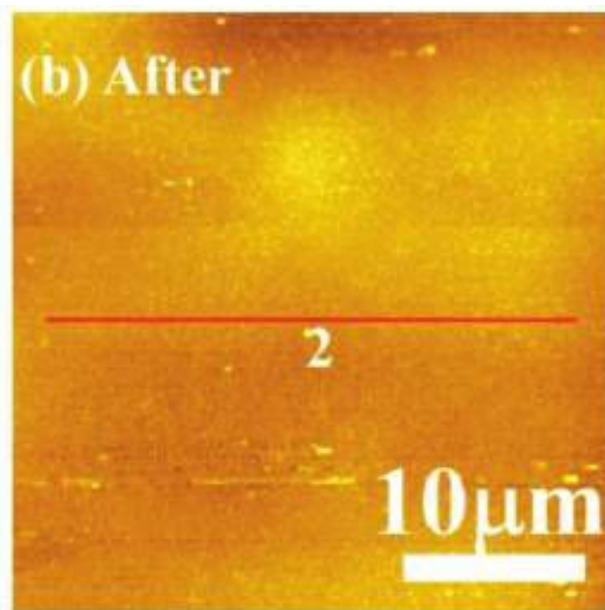
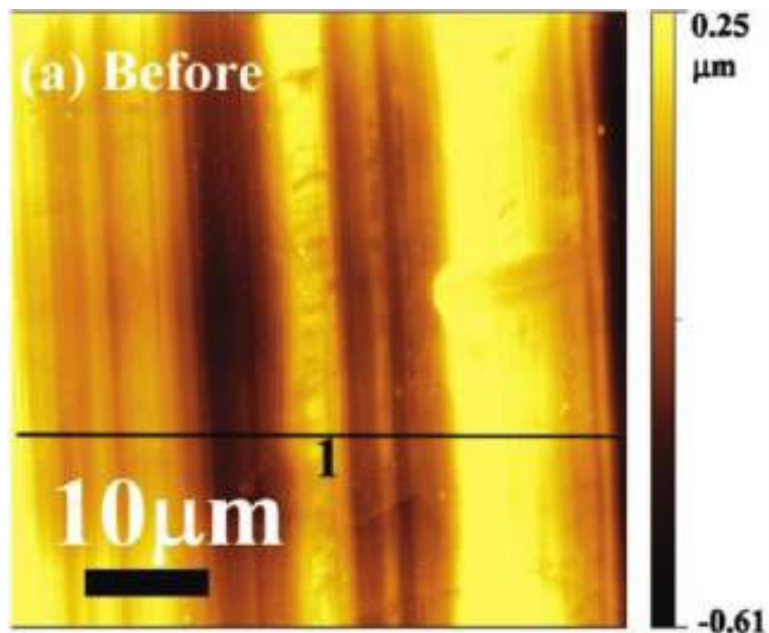


Влияние дефектов на поверхности подложки на рост пленки

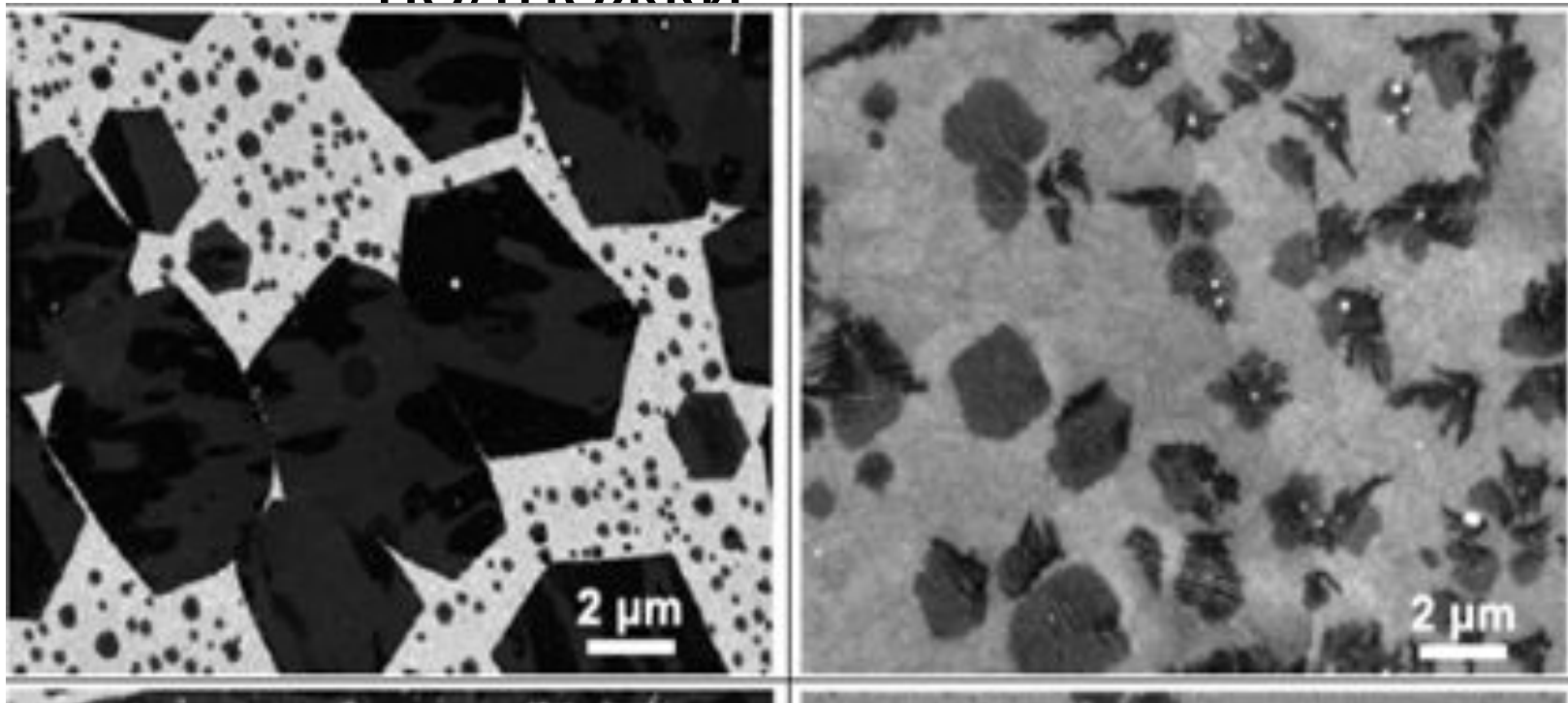


Дефекты, плоскости с разными ориентациями являются центрами нуклеации для растущей пленки. Результат – неоднородности по толщине

Электрополировка пленки Cu, созданной напылением



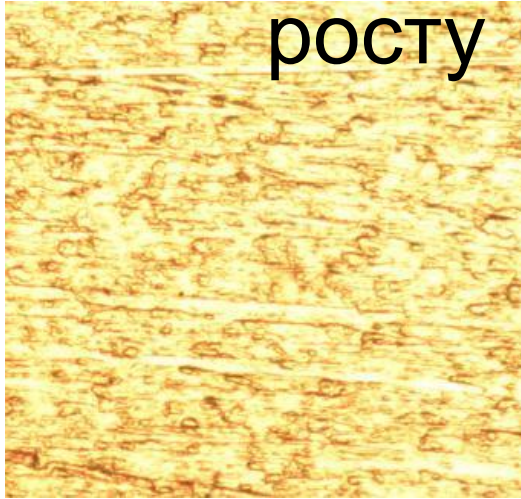
Влияние чистоты подложки



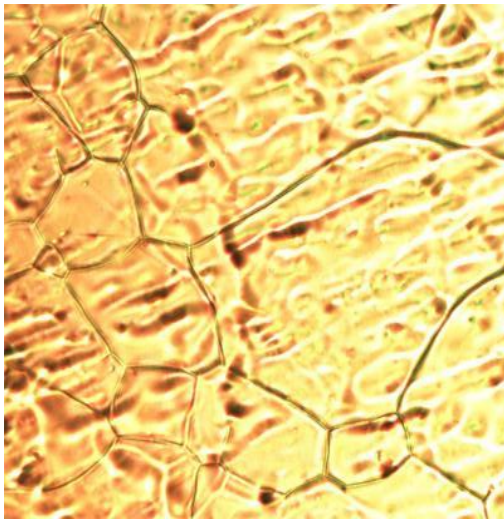
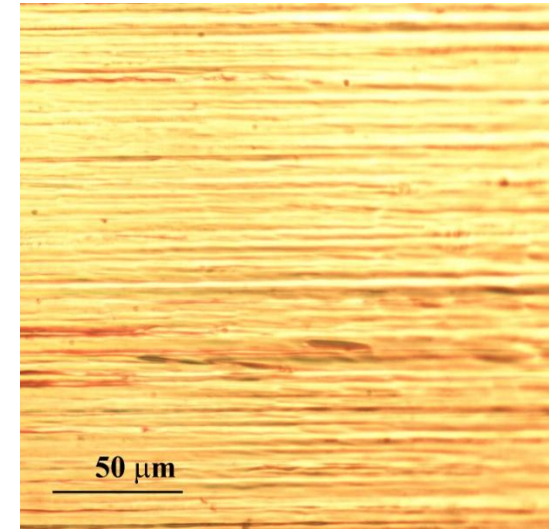
Изображения доменов графена, для двух типов медных подложек с чистотой 99,9995% (слева) и 99,98% (справа).

Подготовка медной фольги к

росту

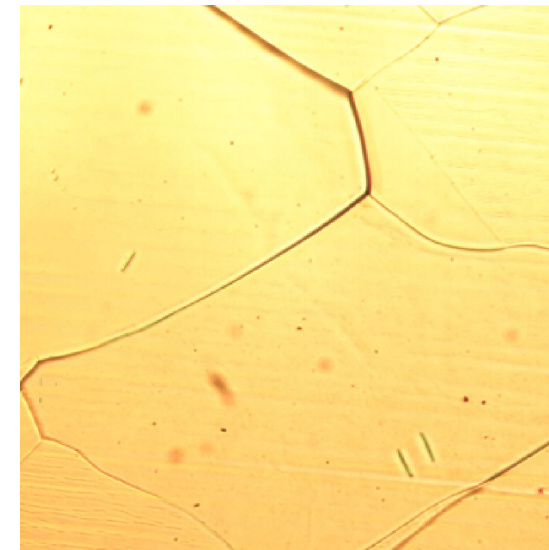


Оптическое изображение поверхности отечественной медной фольги (слева, чистота материала – 99.95%.) и медной фольги фирмы Alfa Aesar (справа, чистота материала – 99.999%.).



Оптическое изображение поверхности медной фольги, прошедшей

предварительный отжиг при 1050°C 20 мин в атмосфере Ar с H_2 .
На фольге фирмы Alfa Aesar размеры блоков существенно крупнее - 70 – 150 мкм. Для отечественной фольги размер блоков составляет 20 - 70 мкм.



Типичные потоки CH_4 используемые при росте:

В случае LPCVD сплошная пленка получается начиная с **8 см³/мин** для давления газа < 1 Тор при температуре роста **1000°C**. Время роста - несколько минут

При концентрации метана **13 см³/мин** для давления газа < 1 Тор и температуры роста **1000°C** начинается зарождение второго слоя.

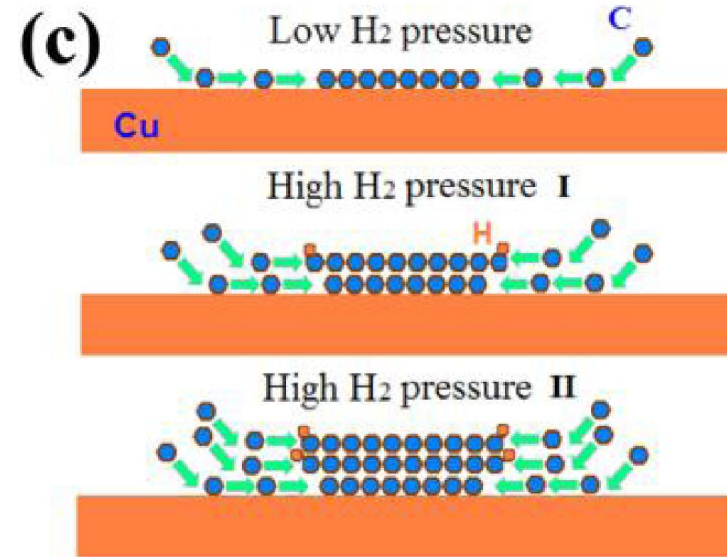
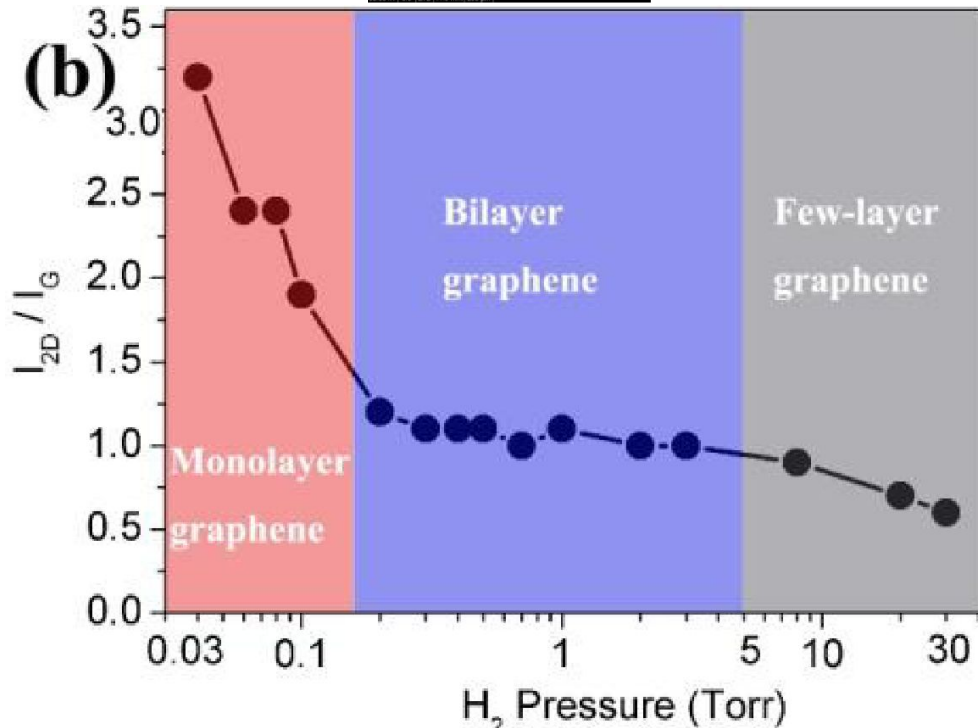
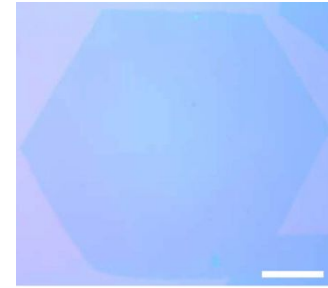
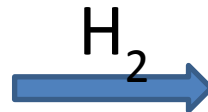
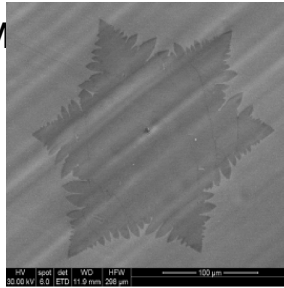
Для уменьшения концентрации зародышей и разращивания крупных доменов графена используют потоки **0.5 – 2 см³/мин** Время роста - часы.

Роль водорода, добавляемого в процессе роста графена: форма растущих доменов определяется парциальным давлением водорода при росте.

Типичные значения 2 см³/мин

Роль водорода

1. Предполагается, что водород подтравливает края растущего домена, приводя к более простым формам доменов. Низкие соотношения потоков водорода и метана приводят к сложной форме растущих доменов (например «цветы» с изрезанными краями)



Q Liu et al Carbon, 2015

2. Увеличение потока водорода приводит к появлению и росту многослойных зародышей

Новый подход к росту - выращивание больших отдельных доменов графена

Цель – вырастить монокристалл графена.

Способы достижения:

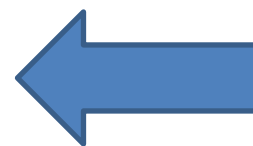
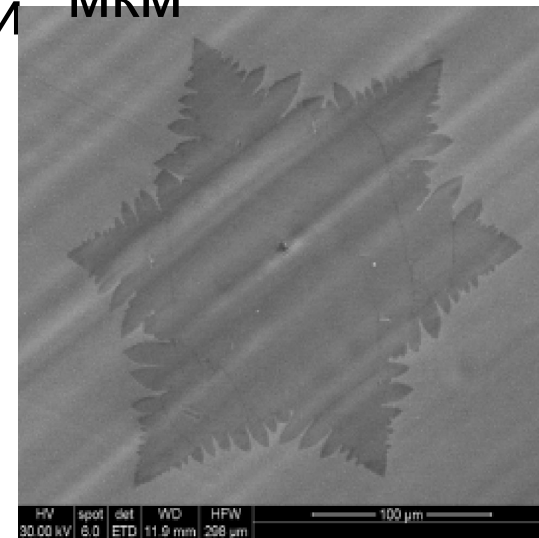
Уменьшают поток метана

Уменьшают концентрацию зародышей

Увеличивают время роста

Размер 200

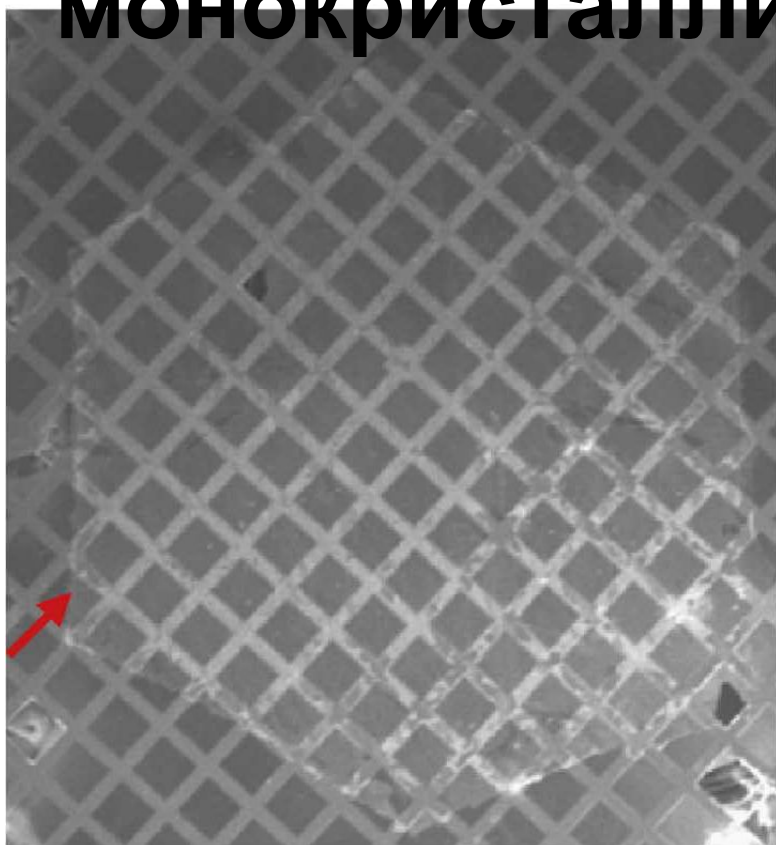
МКМ



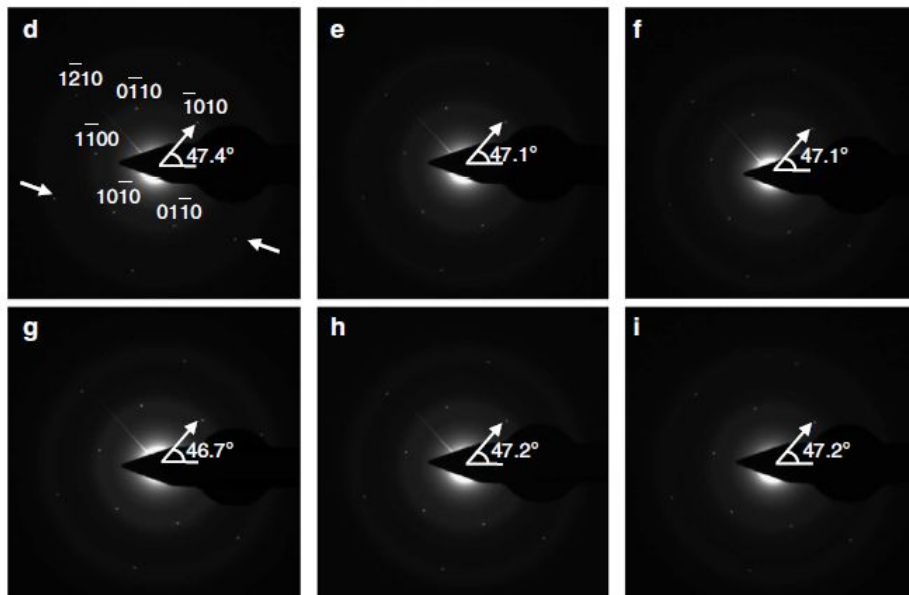
Рекордные размеры доменов – до 5 мм

$T = 1070^{\circ}\text{C}$ Время роста 48

Доказательства монокристалличности



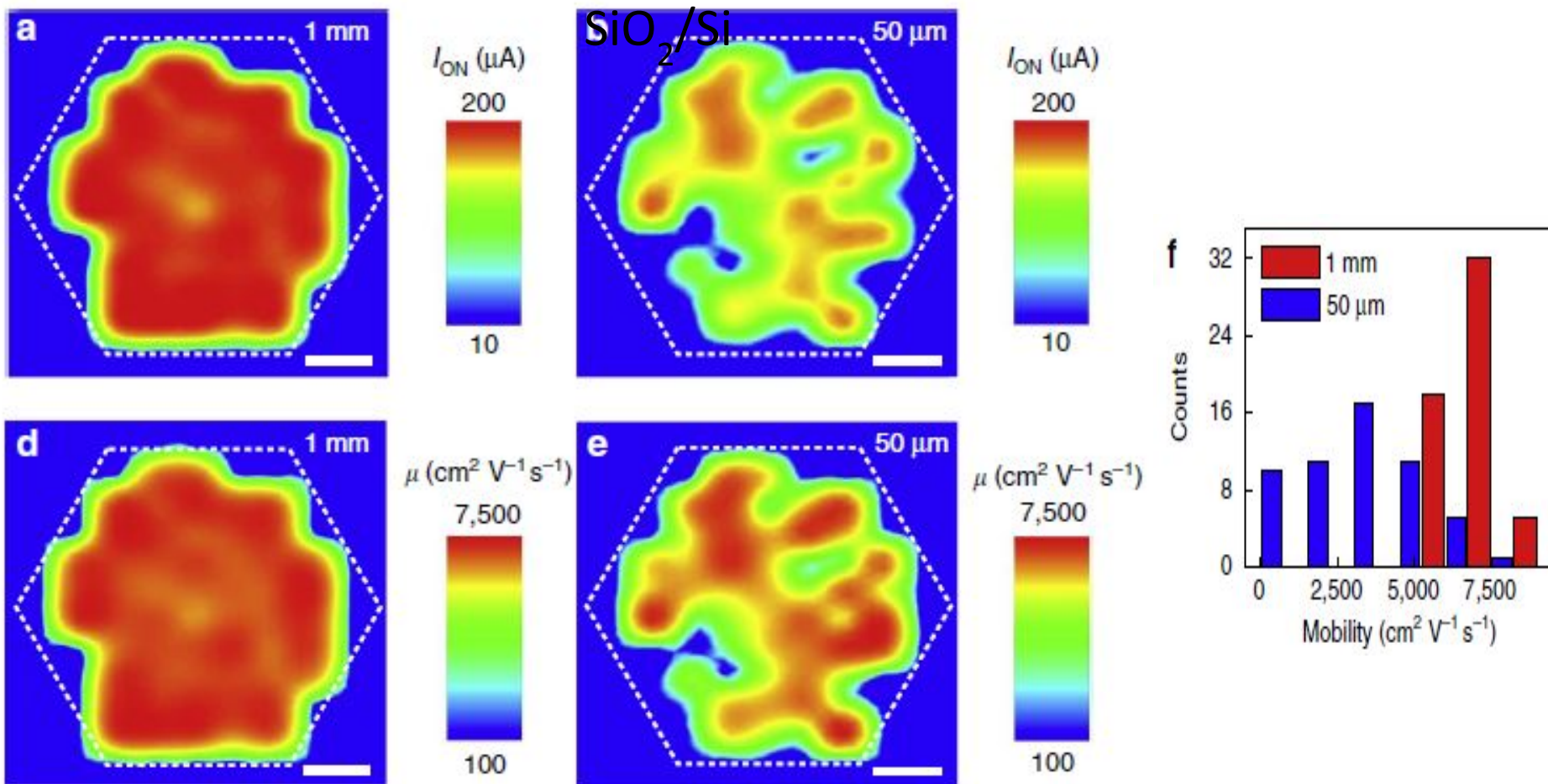
Анализ методом дифракции
рентгеновских лучей



Размер окна сетки 100x100
МКМ

Электрические свойства крупных

монокристаллов Монокристаллы, перенесенные на



Карта распределения токов и подвижностей в двух монокристаллах размером 1 мм и 50 мкм

Двух стадийный рост графена с большими доменами

1-ая стадия роста – разрачивание крупных доменов

$\text{CH}_4 = 0.5 - 1.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ $T = 1030 - 1070^\circ\text{C}$

Скорость роста домена – несколько мкм/мин

2-ая стадия роста – зарачивание остальной площади для получения сплошной пленки

$\text{CH}_4 \Rightarrow 30 \text{ см}^3/\text{мин}$ 2-3 мин



подвижности носителей

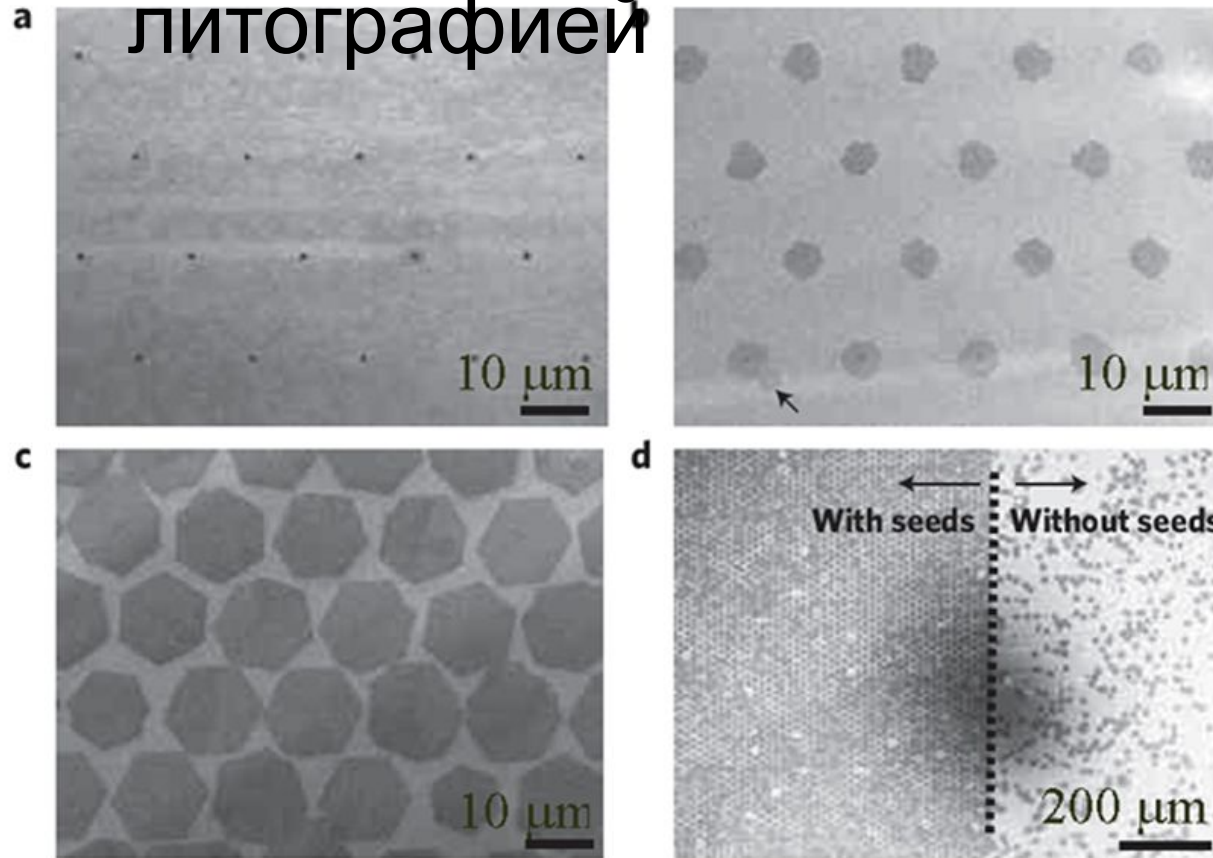
внутри одного домена:

17000 – 25000 $\text{см}^2/\text{Vs}$ на SiO_2/Si

27000-45000 $\text{см}^2/\text{Vs}$ на h-BN

Формирование мест зарождения

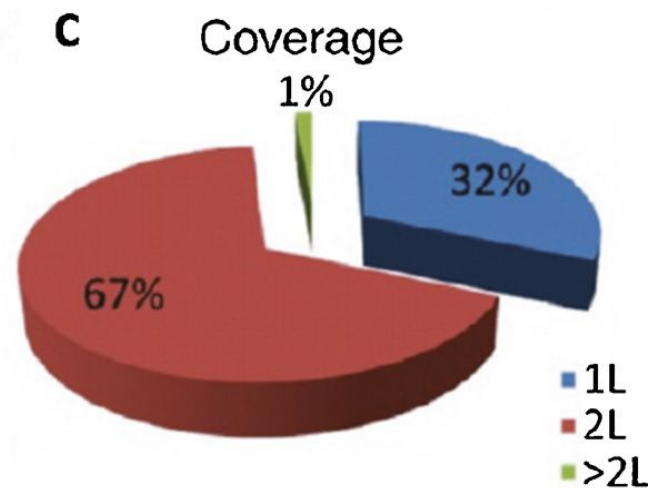
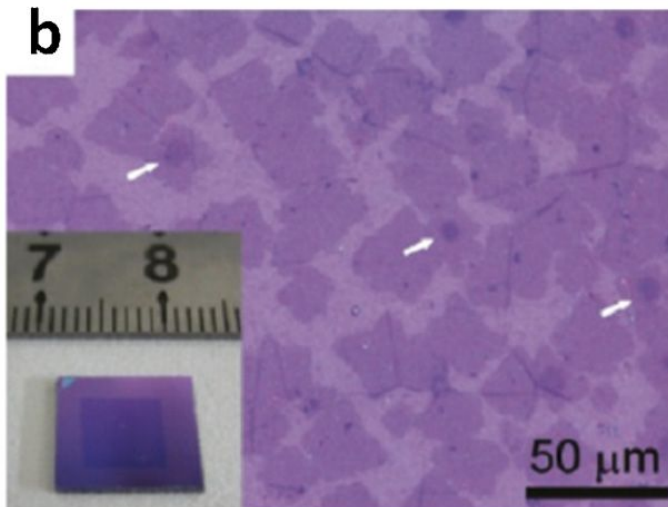
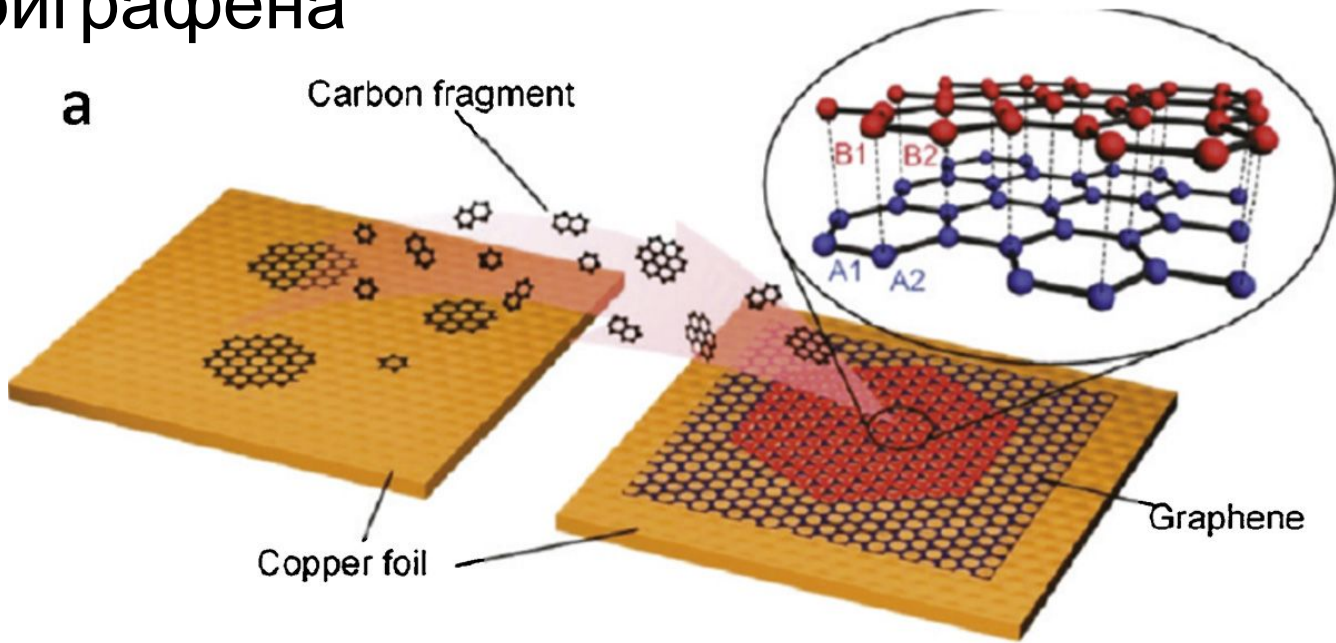
литографией



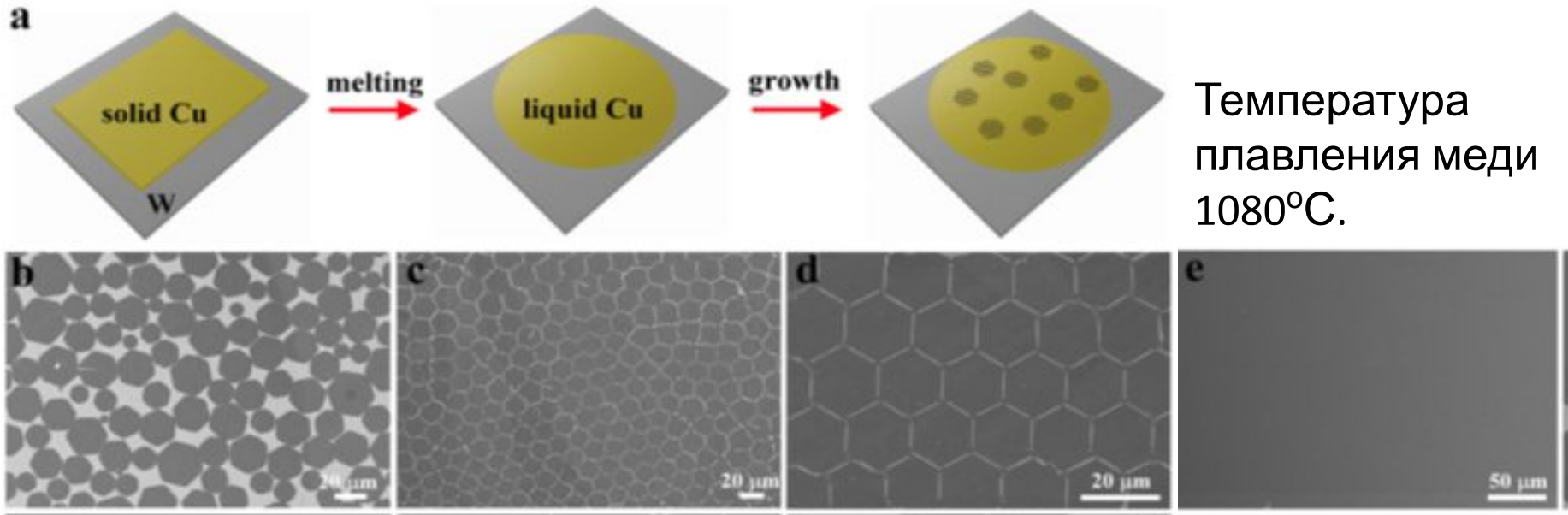
Рост осуществлялся на одной и той же подложке дважды. Сначала был выращен мультиграфен, затем литографией были оставлены периодические островки размером 500 нм с расстоянием между ними около 20 мкм.

Второй рост на данной фольге с сформированными таким образом зародышами привел к формированию доменов графена на каждом зародыше. В результате получены упорядоченные массивы монокристаллических островков графена размером более 10 мкм. Измерения подвижности дали значения около $10\,000\text{ см}^2/\text{Vs}$, тогда как в случае роста без зародышей в этом же режиме подвижность была менее

Пример качества выращенного слоя биграфена



Рост при температурах выше температуры плавления медной подложки



Преимущества роста на расплаве:

1. однородность
2. высокие скорости роста доменов - 10-50 мкм/мин
3. низкое сопротивление -400 – 800 Ом/кв

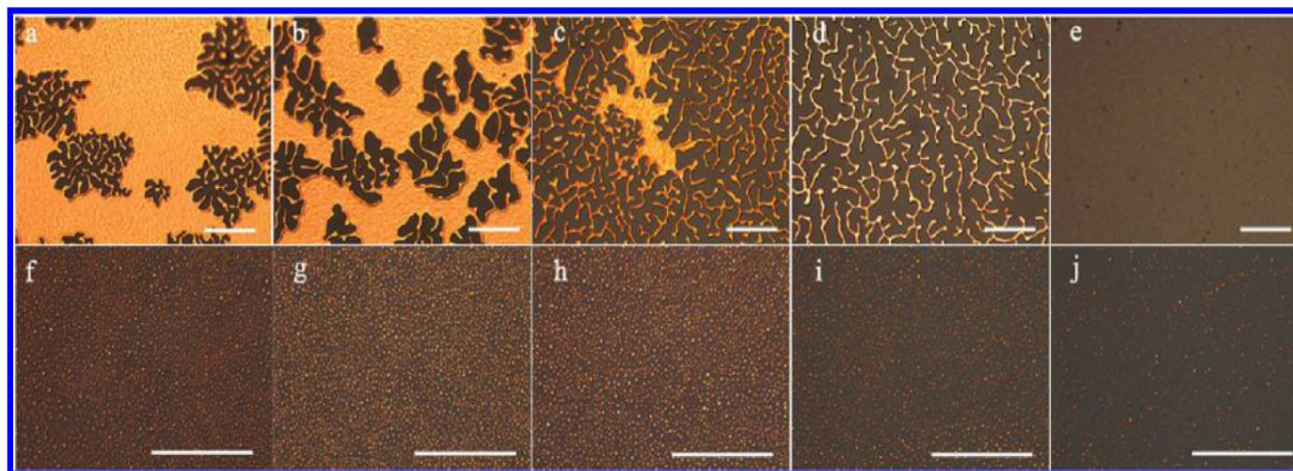
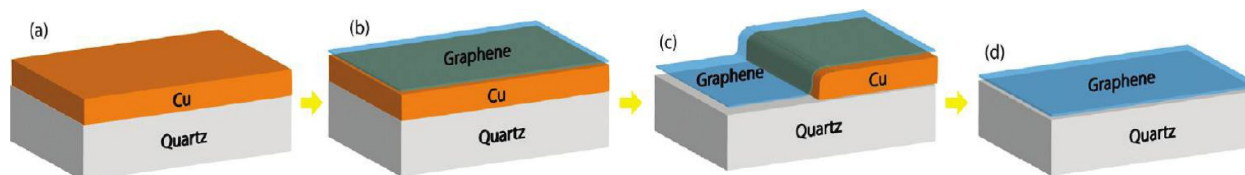
(а) Схема роста графена, включающая в себя нагрев до температуры выше температуры плавления. (b) СЭМ изображение поверхности меди с отдельными доменами графена, выращенными при 6 см³/мин CH₄ / 300 см³/мин H₂ при 1120 °С в течение 30 мин. (с, d) Эволюция поверхности при увеличении времени роста. Сплошная пленка графена (е) полученная за 2

Рост на тонких пленках меди

Возможность использовать традиционные подложки кремния или SiO_2/Si

Слой толщиной 400-700 нм

испарение меди при $T > 1000^\circ\text{C}$

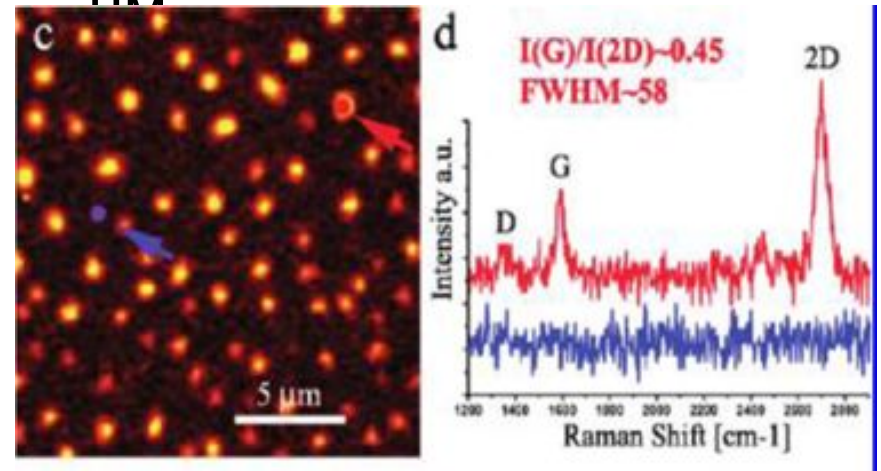
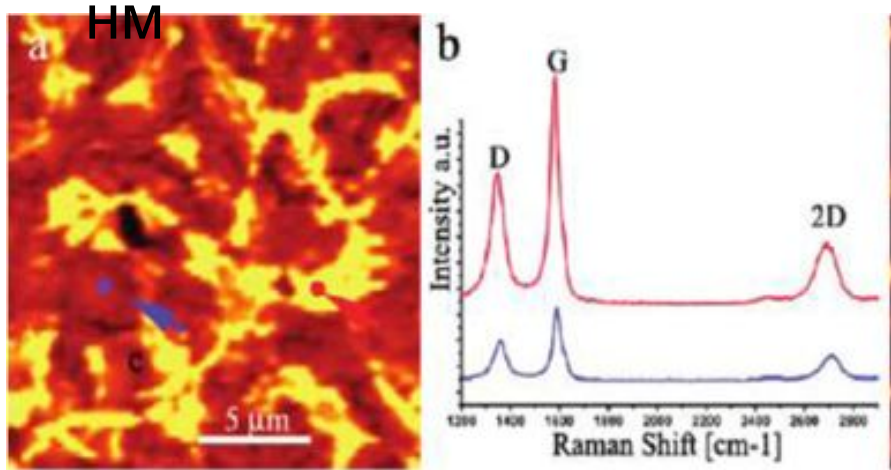


Оптические изображения поверхности полученных слоев для разного времени роста и толщины пленки меди : (a-e) для 450 нм пленки меди и 15, 30, 60, 120, 420 мин роста, (f-j) для 100 нм пленки меди и 15, 30, 60, 120, 300 мин роста. Метка – 20 мкм

Результаты роста на тонких пленках меди

пленка меди толщиной 450

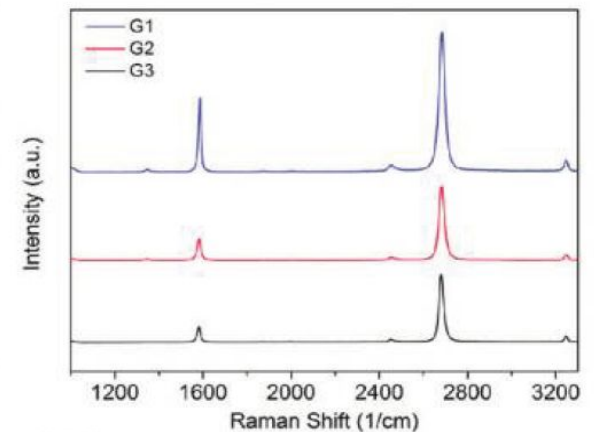
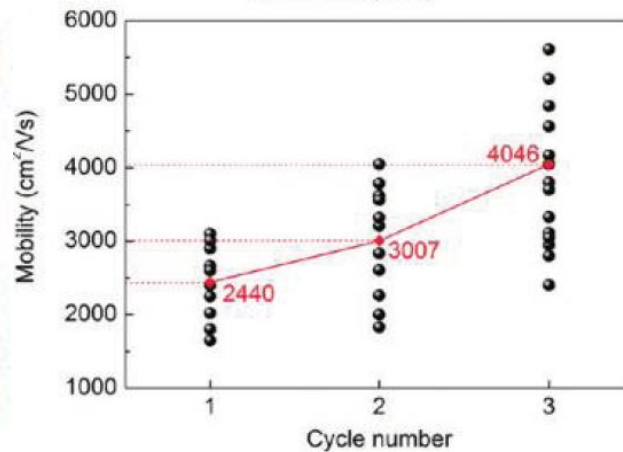
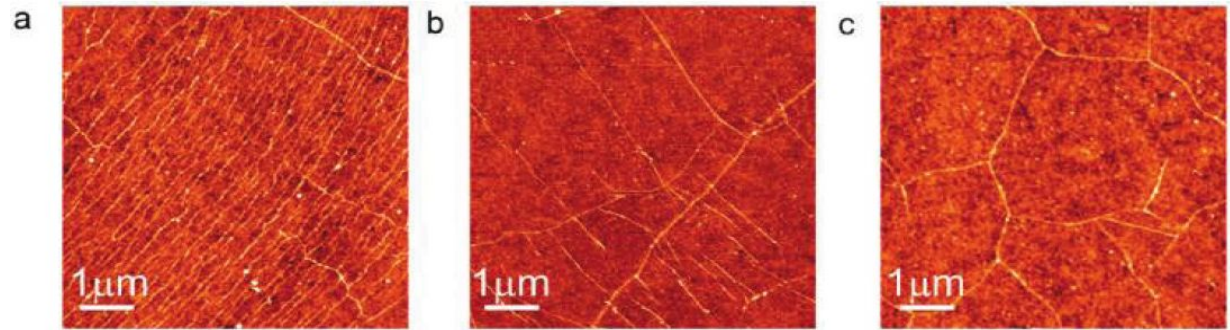
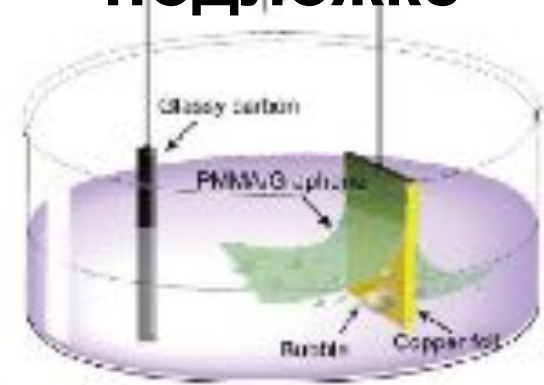
пленка меди толщиной 100



Яркие области карты соответствуют красным спектрам КРС, темные области – синие спектры КРС.

Неоднородный рост, наличие дефектов

Многokrатный рост на одной и той же подложке



Повторное использование подложки приводит к более высокому качеству полученных слоев из-за повторяемого отжига при подготовке пластины к росту, который меняет морфологию поверхности. В результате, размеры доменов графена возрастают, а сопротивление слоев при повторном росте также уменьшается от 2500 Ом/кв для первого цикла до 1600 Ом/кв для третьего цикла.

Кроме того, примером в 2-м разделе является возможность нанесения

Проблемы CVD методов получения графена

Возможные решения

1. **Качество подготовки подложки (границы зерен, дефекты, плоскостность)**
2. **Островковый рост графена**
3. **Неоднородность и дефектность пленки**

Тонкие металлические пленки на кремнии или SiO₂/Si

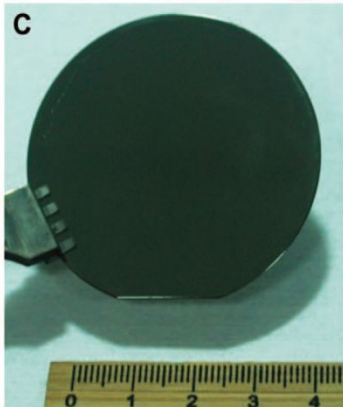
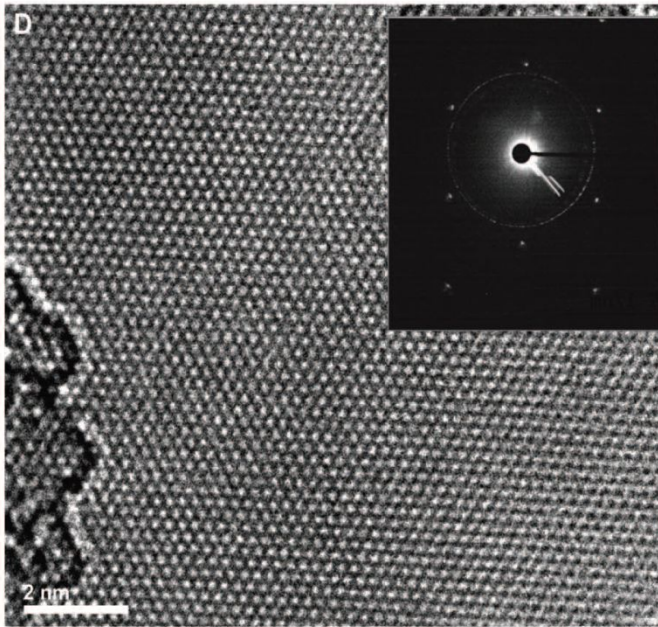
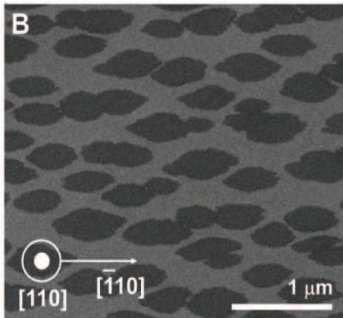
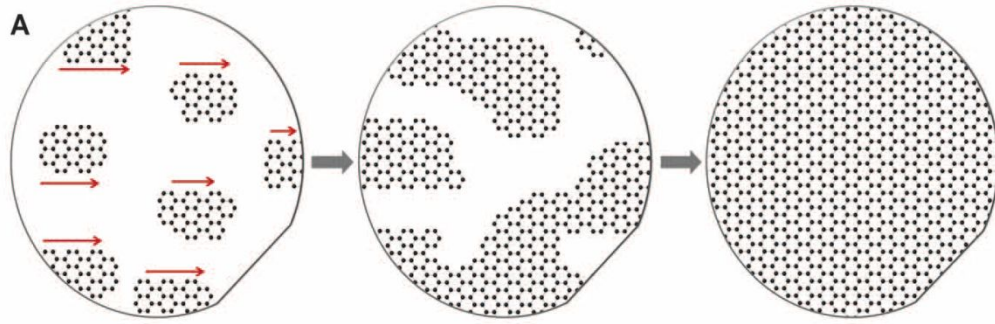
(250 нм Cu SiO₂/Si)

Регулирование концентрации зародышей

Подбор режимов роста, и скорости охлаждения

Рост монокристаллов графена на подложках

Ge/Si Lee J.H. Science 2014



Кремниевые подложки:

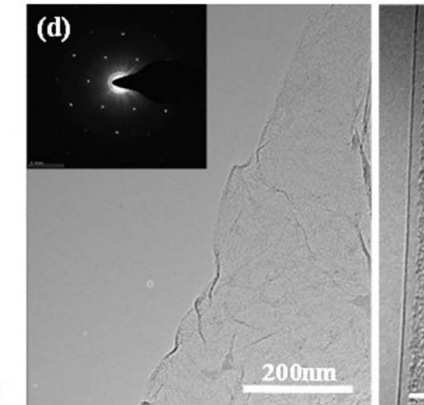
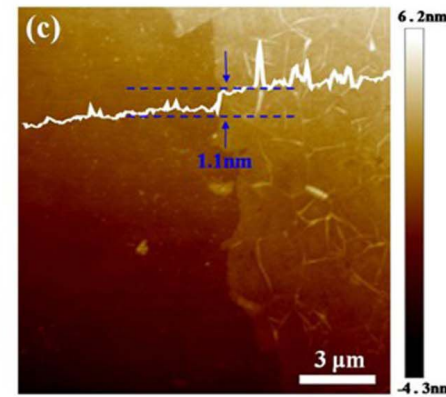
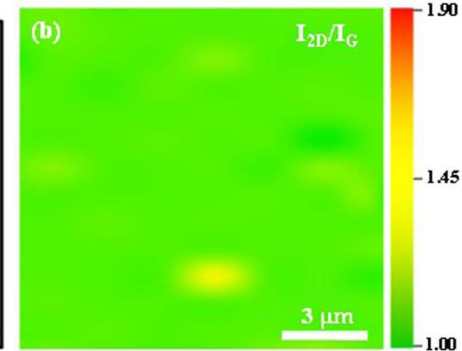
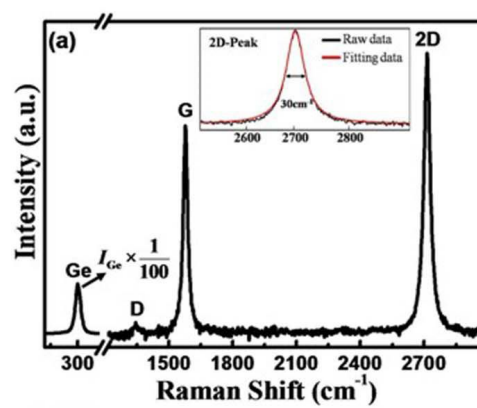
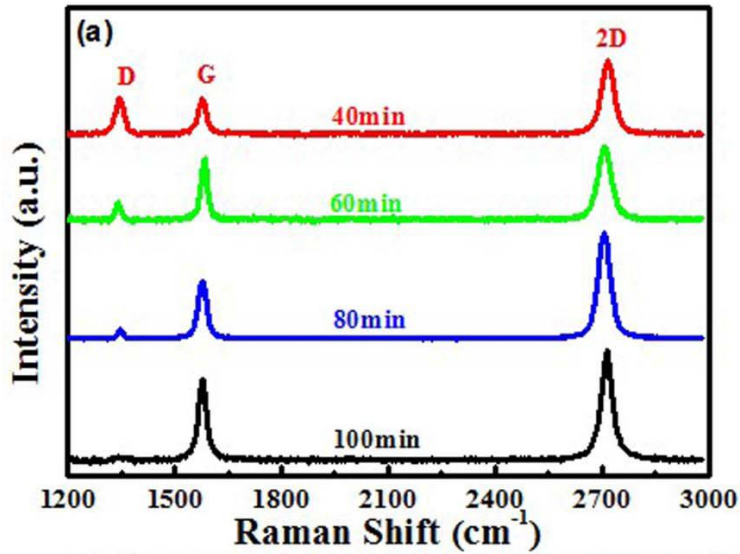
- низкая подвижность углеродных атомов на поверхности кремния,
- высокая растворимость углерода в кремнии

Подложки Ge/Si (3 мкм Ge)

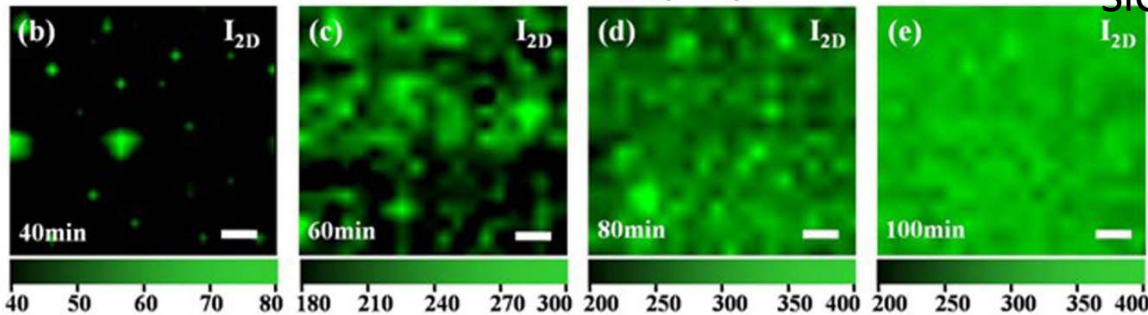
- каталитическое действие Ge т.е. уменьшение барьера для разложения углеводородов на поверхности Ge,
- низкая растворимость углерода в Ge ($< 10^8 \text{ см}^{-3}$ при T плавления Ge)
- возможность получение монокристаллических подложек Ge/Si методом МЛЭ,
- относительно низкое различие в коэффициентах термического расширения
- анизотропия поверхности для ориентации зародыщей графена

Подложка Ge с ориентацией (110) пассивированная водородом

Карты КРС при росте графена. Переход от островков к единой пленке



графен перенесенный на SiO_2/Si



(f)



Условия роста:

CVD при пониженном давлении, T роста ~ 900 - 950°C, 1-2% H₂ + CH₄

Перенос на другую подложку:

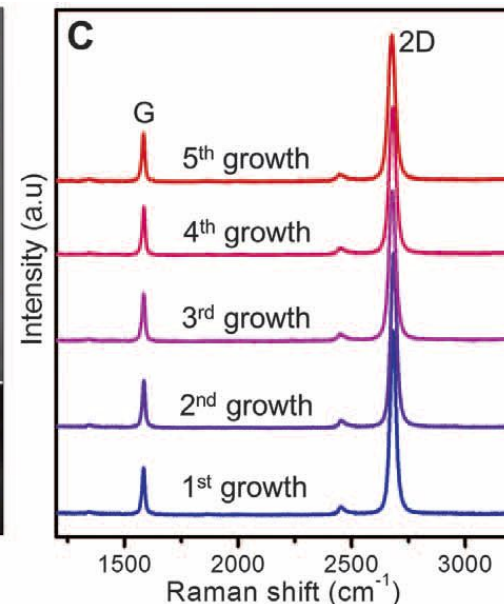
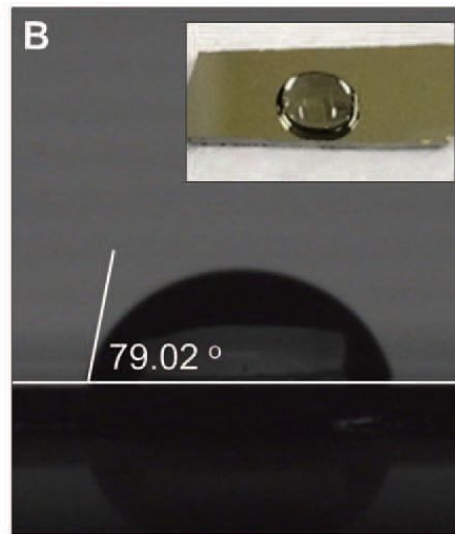
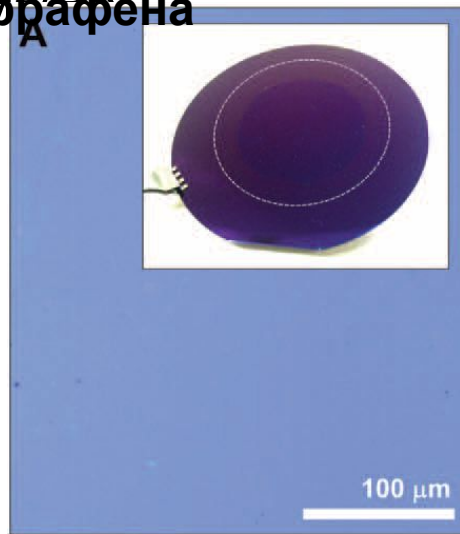
Отсутствие пиков C-Ge в спектрах XPS – слабая адгезия графена и германия.

Возможность легко перенести графен на другую подложку (механический перенос)

Свойства:

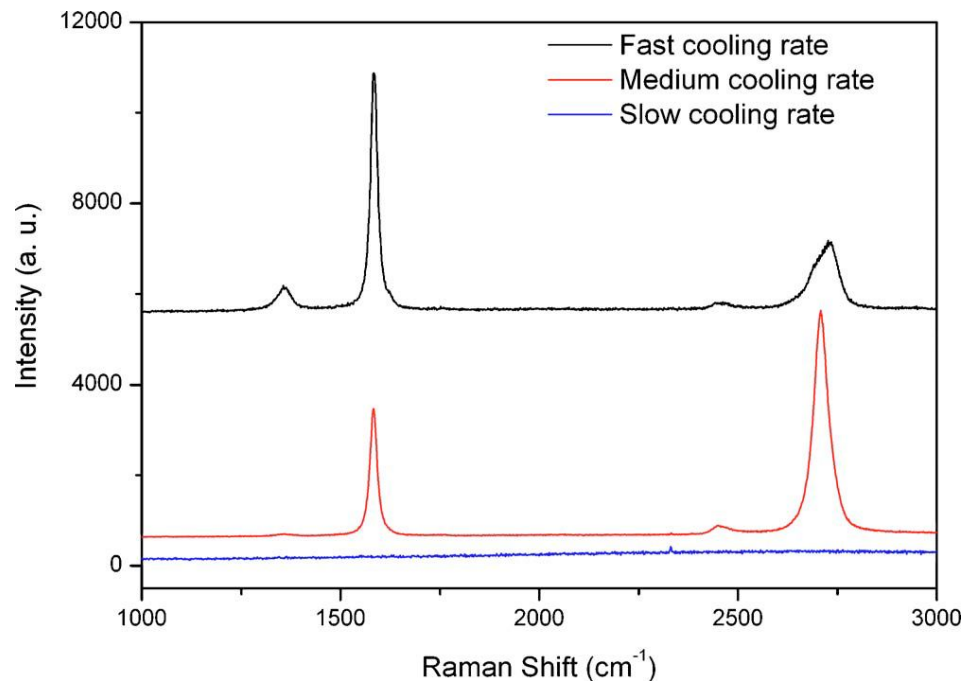
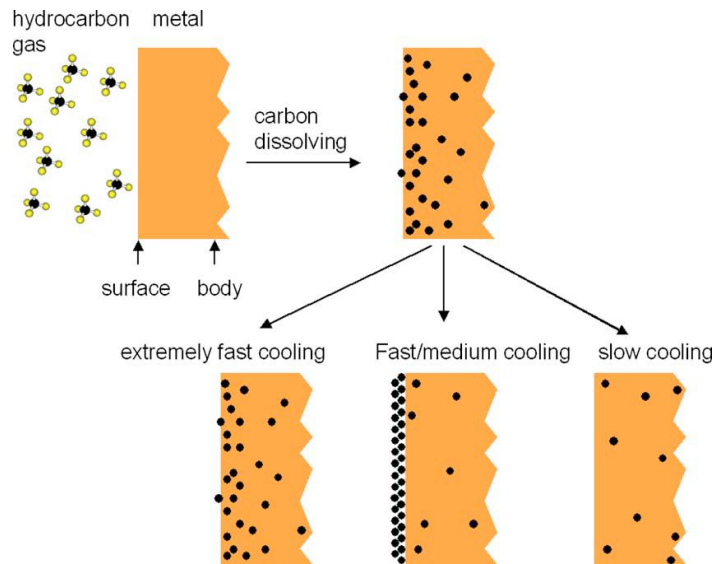
Площадь на Si/SiO₂ средняя 7300 см²/Вт, максимальная – 10600 см²/Вт

Ориентация германия (111) дает поликристаллическую пленку графена



Графен перенесенный на подложку Si/SiO₂. Сохранение пассивации поверхности германия после переноса графена. Спектры КРС для последовательных ростов графена

Рост графена на никеле



1000 °C, 20 мин, CH₄:H₂ :Ar=0.15:1:2 с общим потоком 315

см³/мин.

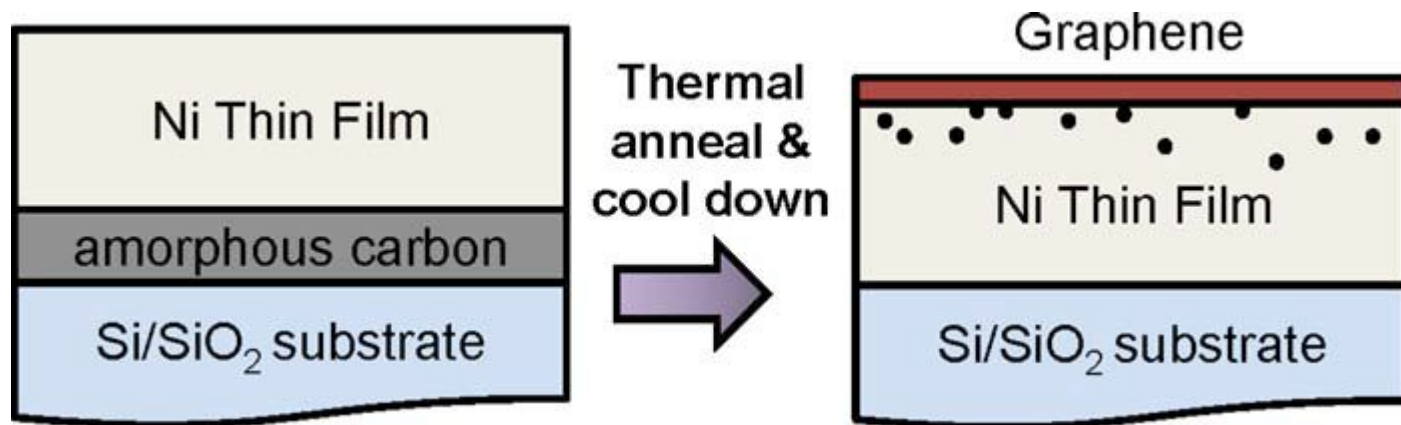
Быстрое охлаждение - 20 °C/с. Идет рост, но из-за высокой скорости охлаждения атомы углерода не успевают сформировать бездефектную решетку.

Средняя скорость охлаждения - 10 °C/с. Наиболее благоприятный режим роста Пика D нет. Толщина – 1-4 монослоя.

Медленная скорость охлаждения – 0.1 °C/с. Все атомы имеют достаточно времени для диффузии внутрь подложки. Рост графена не происходит.

Режим ограничения концентрации углерода

M. Zheng, 2010

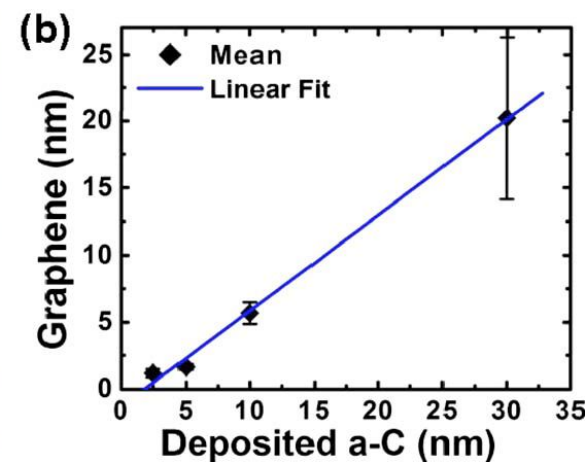
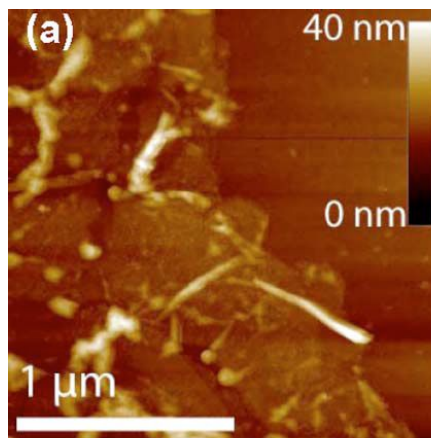


2.5 – 40 нм аморфного углерода

100-300 нм Ni или Co

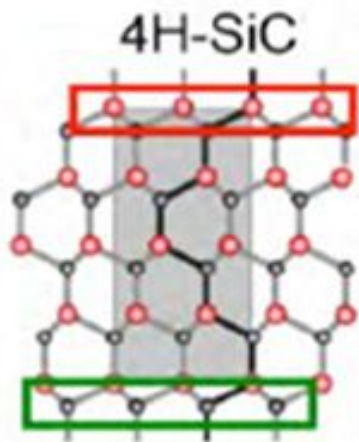
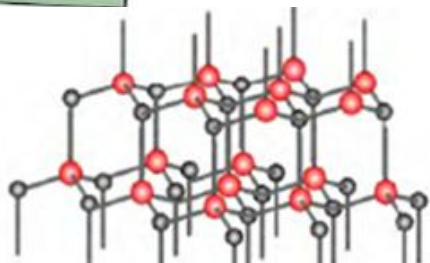
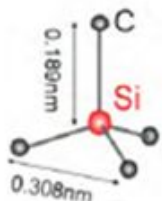
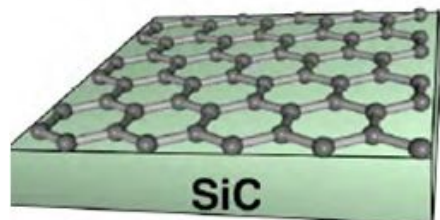
650–950 °C 15 мин

Скорость охлаждения - 20 ° C/с.



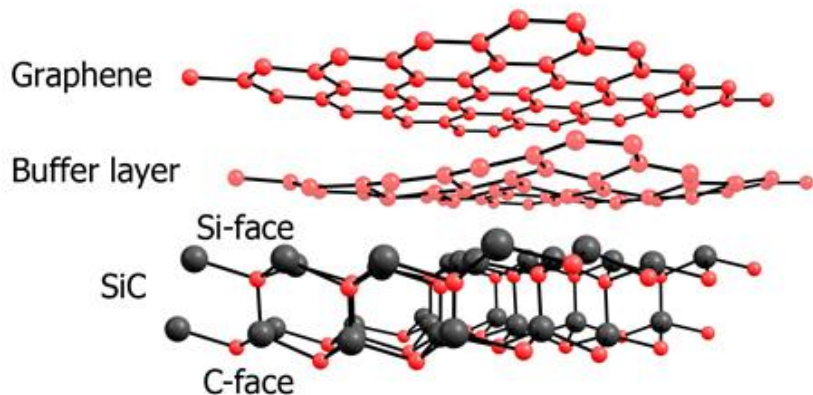
Несмотря на попытку ограничения, слои получились толстые, рост шел неравномерно из-за плохо подготовленной подложки

Эпитаксиальный рост графена на



Si-face
SiC(0001) →

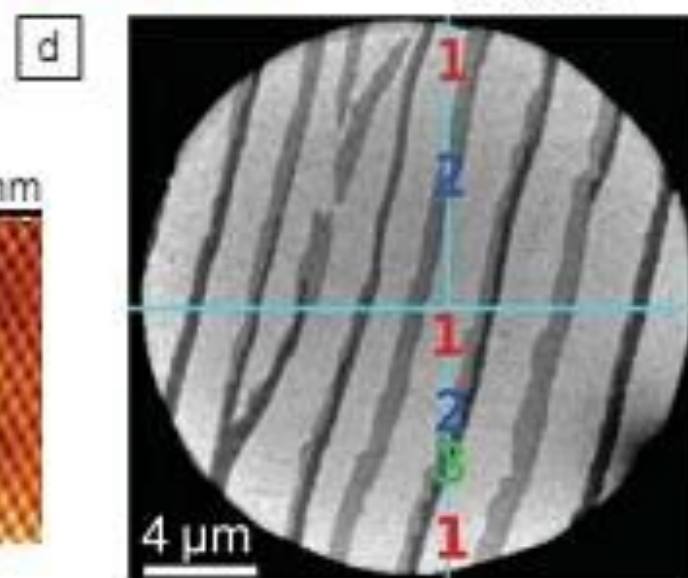
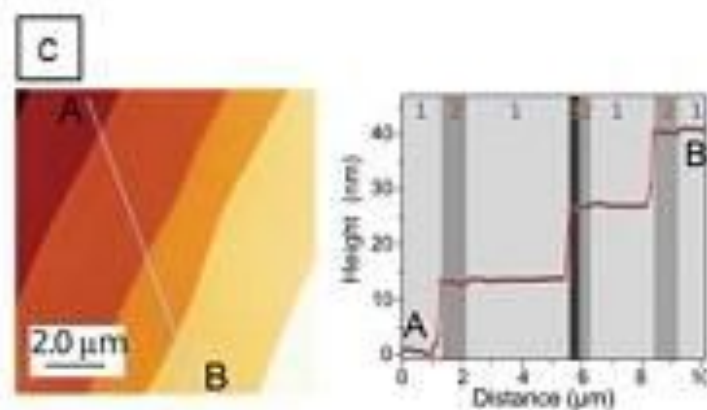
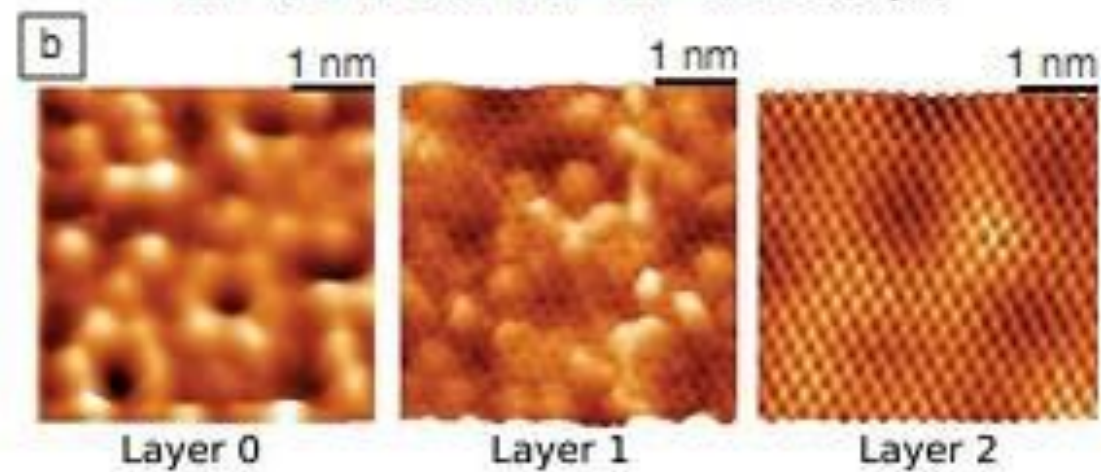
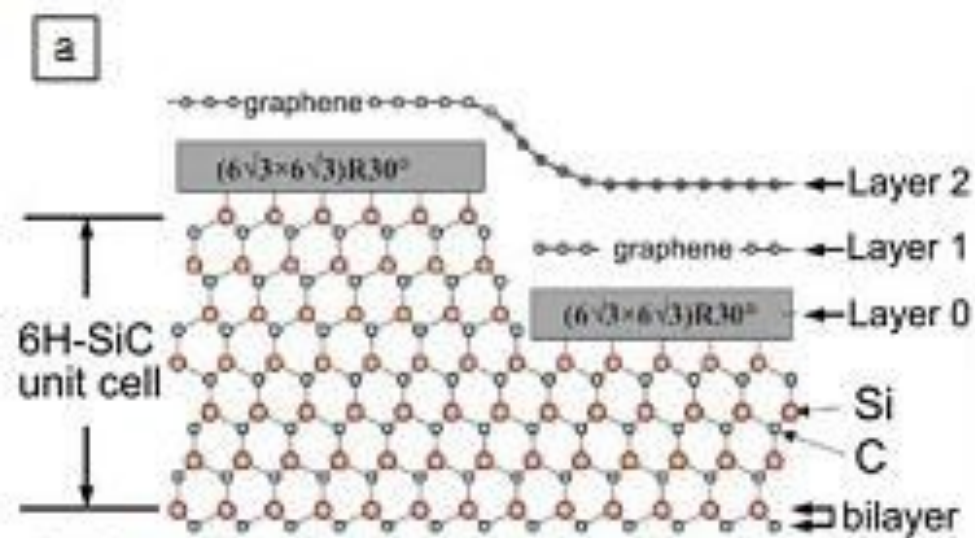
C-face
SiC(000 $\bar{1}$) →



Оптимальная плоскость для роста,
Легко контролировать толщину

Дефекты и неоднородность по толщине

Высокотемпературный отжиг (1200-1400°C) приводит к формированию на поверхности графена или мультиграфена в результате разложения SiC и испарения кремния



Проблемы данного метода получения графена

1. **Сильное взаимодействие с подложкой**
2. **Высокая стоимость подложки SiC и технологического процесса**
3. **Воспроизводимость и управление**

Возможные решения

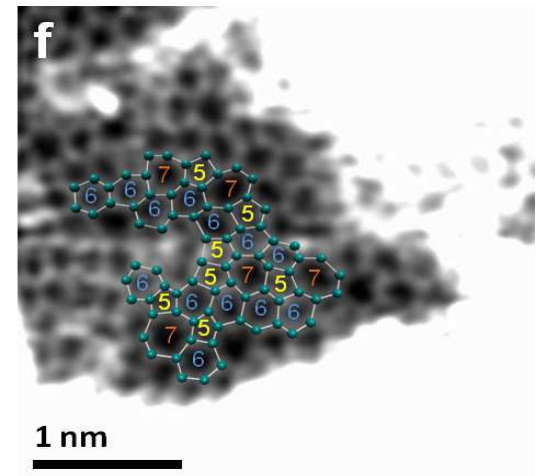
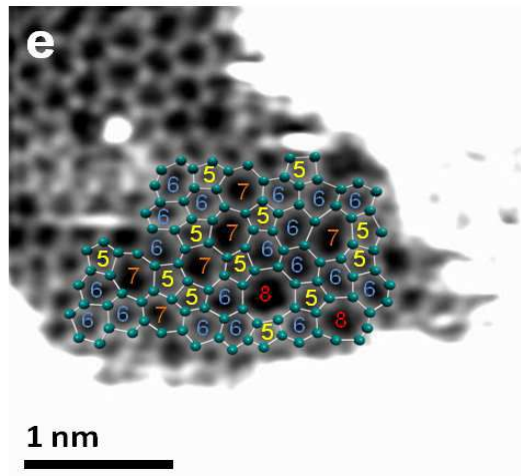
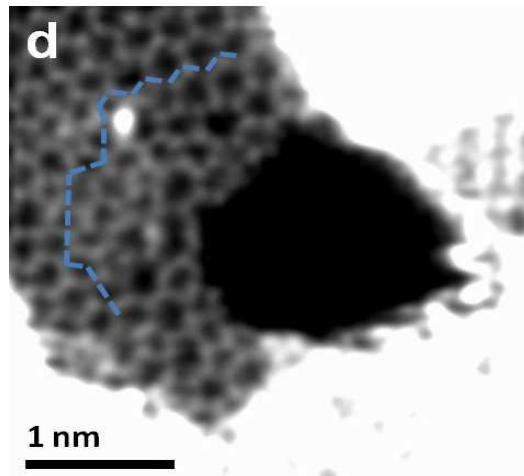
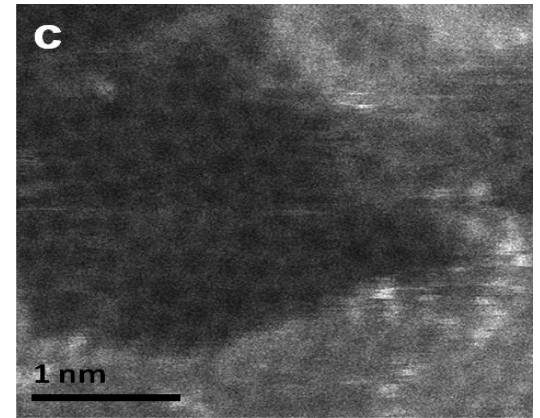
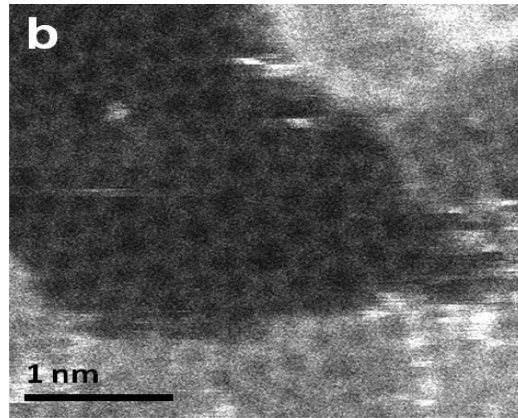
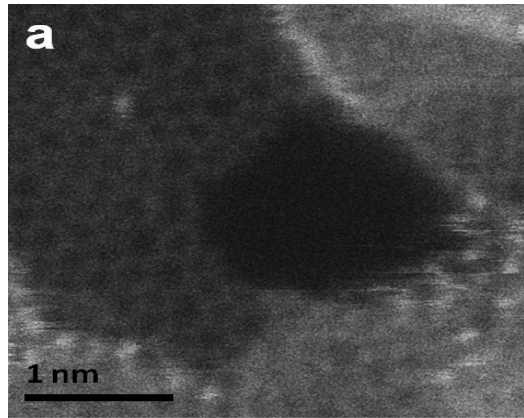
Отжиг в водороде

Создание тонкого слоя SiC на подложке Si

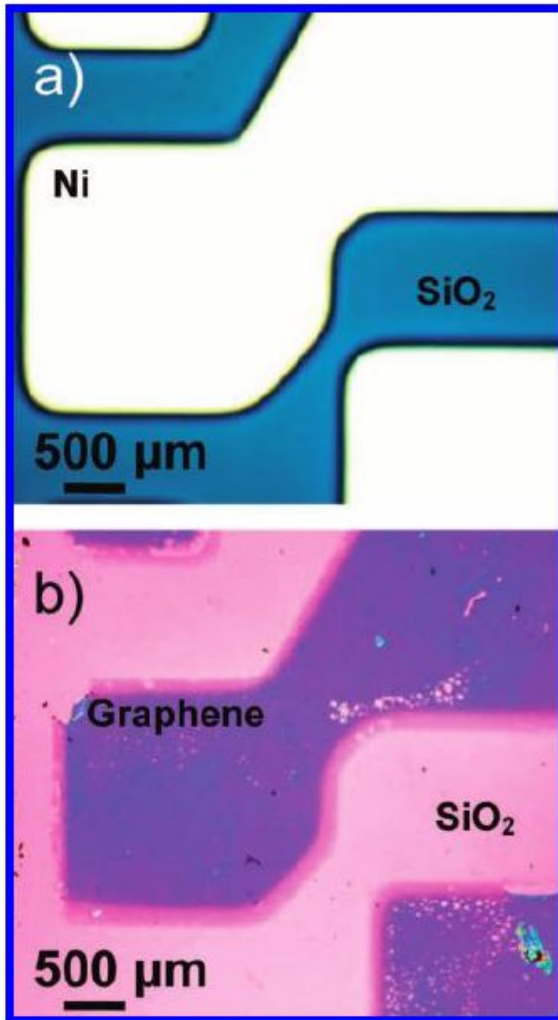
Разная ориентация Si подложки – разная скорость роста

Специальные приемы

Заращивание дырок в графене в электронном микроскопе :
энергия электронов стимулирует миграцию атомов углерода
на поверхности и заращивание дефектов пленки



Специальные приемы



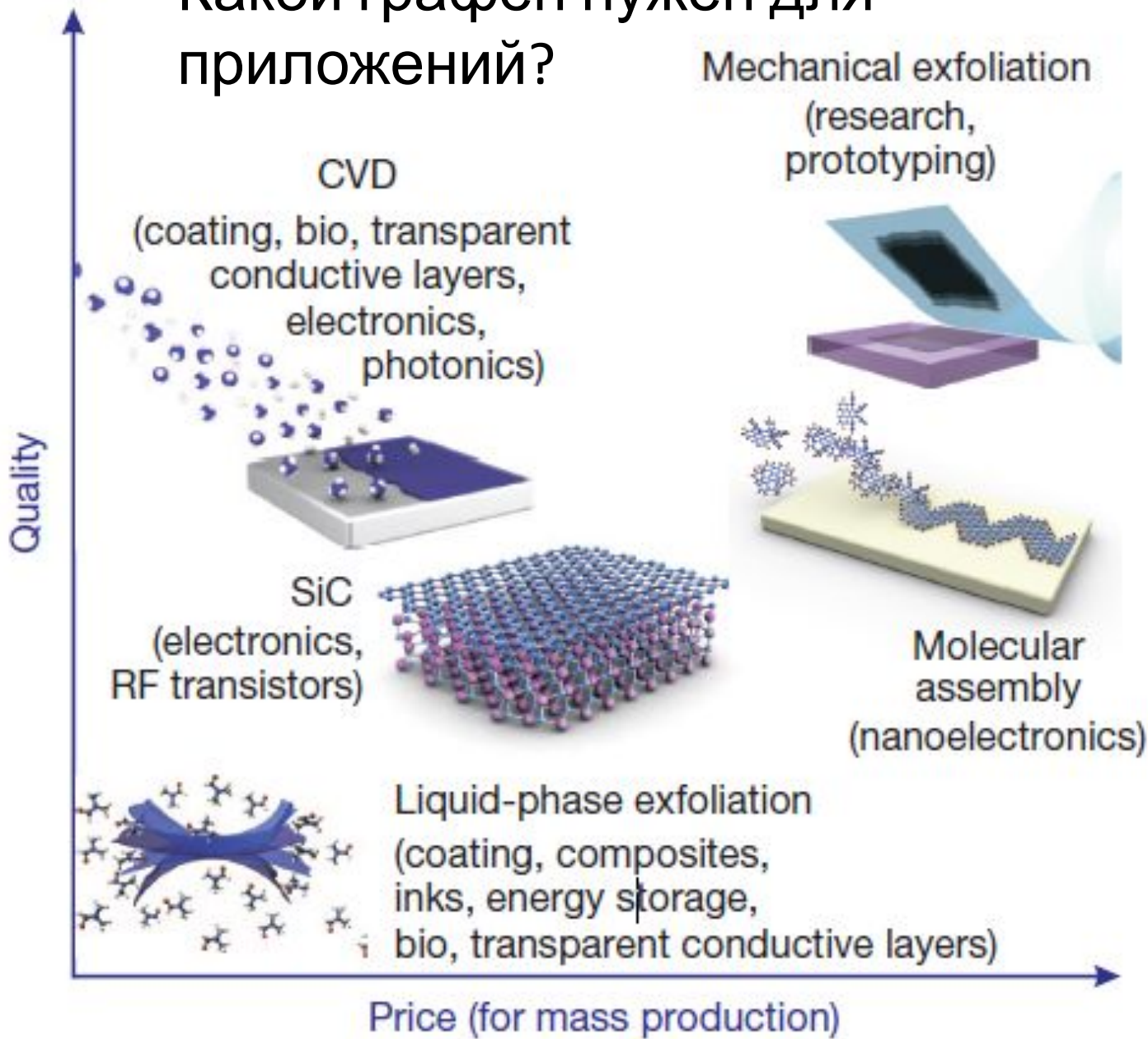
Рост графена на отдельных областях , где затем формируются приборные структуры.
Рост графена наблюдается под слоем никеля на границе с SiO₂.

Заключение

Наиболее оптимальный метод получения графена (на данный момент) – CVD рост на Ge подложке

Второй наиболее интересный и разработанный метод - CVD рост на медной подложке (фольга или пленка). Интересен подход с разрачиванием отдельных доменов графена (проблема - создание сплошной пленки).

Какой графен нужен для приложений?



Novoselov K.
Nature 2012