<u>ΥCΠΕΧИ ΦИЗИЧЕСКИХ НАУК</u>

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Современные тенденции развития технологий выращивания графена методом химического осаждения паров на медных подложках

И.В. Антонова

Рассмотрены последние наиболее интересные достижения и тенденции развития технологий выращивания графена на медных подложках. Анализируются влияние качества подготовки подложки и других параметров процесса на свойства плёнок, полученных при разных давлениях и температурах на медной фольге и более тонких слоях меди. Обсуждаются способы получения крупных монокристаллических доменов графена и их свойства, а также технологии, не требующие переноса плёнки графена на диэлектрическую подложку. Ещё один обсуждаемый в статье важный подход — это возможность латерального роста графена от специально сформированных мультиграфеновых или углеродсодержащих зародышей и металлических катализаторов.

PACS numbers: 68.65.Pq, 81.05.ue, 81.15.Gh, 81.16.Be

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201310i.1115

Содержание

- 1. Введение (1115).
- 2. Выбор и подготовка металлической подложки (1116).
- Рост на медных подложках: примеры роста и сравнение результатов (1117).

3.1. Выращивание при температурах ниже температуры плавления меди. 3.2. Выращивание при температурах выше температуры плавления меди. 3.3. Методы получения графена, не требующие переноса плёнки на диэлектрическую подложку.

 Влияние различных параметров процесса выращивания на качество и свойства получаемого графена (1120).

4.1. Роль водорода в газовой смеси, используемой для выращивания. 4.2. Характерные значения концентрации метана во время роста. 4.3. Влияние параметров подложки.

5. Заключение (1121).

Список литературы (1122).

1. Введение

Растущий интерес к исследованию графена связан с перспективой революционных изменений в электронике, механике, оптике и других областях [1, 2]. В мире на создание и исследование графена направлена деятельность многих научных коллективов, ежегодно публикуются тысячи работ по этой тематике. Несмотря на химическую простоту и минимально возможную толщину — в один атом, графен — исключительно прочный

И.В. Антонова. Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, просп. Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация E-mail: antonova@isp.nsc.ru *Статья поступила 14 февраля 2013 г.*,

после доработки 2 марта 2013 г.

материал, обладающий высокой проводимостью (в четыре раза больше проводимости меди), огромной подвижностью носителей заряда (до 10^6 см² B⁻¹ c⁻¹ при низких температурах и до 200000 см² B⁻¹ c⁻¹ при комнатной температуре [3, 4], что более чем на два порядка выше подвижности носителей в кремнии и в 20 раз больше, чем в GaAs). Поэтому графен идеально подходит для высокопроизводительной электроники, фотоники и многих других областей. В частности, графен рассматривается как кандидат на существенное дополнение и даже замену кремниевой технологии. Его прочность, проводимость и прозрачность — это более чем выигрышная комбинация, перспективная для широкого спектра приложений.

Основа для использования графена — разработка технологий синтеза графена большой площади и высокого качества. Существует несколько подходов к получению графена, основными из которых являются эпитаксиальный рост графена на подложках SiC [5] и синтез методом химического осаждения паров (CVD, Chemical Vapor Deposition) на металлических подложках [6, 7]. В последнее время CVD на металлических подложках считается наиболее перспективной технологией, а выращивание на медных подложках рассматривается как наиболее обнадёживающий вариант CVD-синтеза графена. Фирма Samsung (Южная Корея) уже отработала получение графена с переносом на кремниевые пластины диаметром 30 см с 98%-ным покрытием, а также на гибкие полимерные подложки [8]. Японская фирма Sony продемонстрировала прозрачные плёнки графена длиной 100 м с удельным сопротивлением 150 Ом на квадрат на гибких подложках [9]. Но стоимость такого материала пока ещё высока и его качество не всегда или не по всем параметрам является удовлетворительным. Так, подвижность носителей в графене на гибких подложках, согласно данным работы [9], составляет всего $600-900 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Поэтому работы по развитию различных методов выращивания графена активно продолжаются.

В принципе, графен научились синтезировать методом CVD уже несколько лет назад [3, 10, 11], однако основным недостатком этих плёнок была их поликристаллическая структура с мелкими монокристаллическими блоками, которые принято называть доменами. В результате такие плёнки имели сопротивление от 0,8 до нескольких кОм на квадрат, а подвижность носителей заряда при переносе на подложку SiO₂/Si варьировалась от 600-800 до 2000-3000 см² В⁻¹ с⁻¹ [10, 11]. Такие плёнки не позволяли достигать и использовать одно из основных привлекательных свойств графена — высокую подвижность носителей заряда. Как отмечено выше, значения подвижности в графене при комнатной температуре могут достигать 200000 см² В⁻¹ с⁻¹ [1, 4]. В данном обзоре рассмотрены последние достижения и тенденции развития технологий выращивания графена методом CVD на медных подложках, направленные в первую очередь на получение крупных доменов графена и, как следствие, материала с более высокими характеристиками.

2. Выбор и подготовка металлической подложки

В качестве подложек используются металлы, характеризующиеся низкой растворимостью углерода. К таким металлам относятся Cu, Ni, Co, Fe, Ir, Ru и др. [12]. Из этого списка только Со, Fe, Cu и Ni имеют относительно низкую себестоимость, представляя тем самым наиболее перспективный материал с точки зрения выращивания графена большой площади для реального промышленного применения. Есть ещё один не менее важный параметр, который учитывается при выборе подложки. Благодаря большой энергии связи С – Н (440 кДж моль⁻¹) в молекулах метана, используемого при выращивании, его разложение происходит при высокой температуре (более 1200 °С). 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 они непригодны для использования в качестве подложек, так как трудно управлять толщиной растущей плёнки. Так, насыщение никелевой фольги толщиной 50 мкм углеродом при 1000 °C позволяет получить при охлаждении графитовую плёнку толщиной в несколько микрометров [13]. А 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. Нужно также отметить высокую селективность травителей для меди, а также то, что на поверхности меди не формируются карбиды. Совокупность этих факторов делает медь наиболее перспективной подложкой для выращивания графена.

Не менее важный момент при выращивании графена — это подготовка поверхности подложки с целью получения достаточно гладкой и бездефектной поверхности. Для этого существуют различные приёмы. Один из наиболее широко используемых способов подготовки —



Рис. 1. Типичная схема роста графена с предварительным отжигом в атмосфере Ar с добавлением водорода.

предварительный отжиг подложки в смеси Ar и H_2 при температуре 900–1080 °C в течение 30–40 мин (см., например, [14]). Типичная схема выращивания графена методом CVD с предварительным отжигом представлена на рис. 1. Такой отжиг приводит к выглаживанию поверхности и укрупнению зёрен медной подложки. Другой, как правило дополнительный, способ подготовки подложки включает в себя электрополировку [15]. Фирма Alfa Aesar (Германия) в настоящее время выпускает медную фольгу, подходящую для роста графена с оптимальной для этого процесса толщиной 25 мкм и достаточно гладкой поверхностью, не требующей дополнительной электрополировки. В последнее время именно эта фольга используется для роста графена.

Подготовка поверхности уменьшает её рельеф, но не устраняет полностью поверхностных дефектов. Кроме того, на поверхности есть границы атомных плоскостей, границы зёрен и др., поскольку металлы являются поликристаллами. Именно такие участки служат центрами нуклеации растущей плёнки. Так, на рис. 2, взятом из работы [16], показана схема нуклеации при росте графена и изображение поверхности с выросшими доменами, а также спектры комбинационного рассеяния света для разных участков поверхности. Видно, что в районе поверхностных дефектов получаются более толстые области плёнки.

Ещё одним важным фактором, влияющим на скорость роста, является ориентация подложки. Связано это с разной каталитической способностью поверхностей разной ориентации. Важно, что предварительный отжиг подложки приводит к реконструкции атомов на поверхности и единой ориентации для всех атомов на поверхности, выравнивая в результате скорости роста и толщину полученной плёнки. Наличие примесей в медной подложке резко увеличивает её каталитическую способность. При прочих равных условиях роста увеличение содержания примеси (на уровне 98,9 % и 99,99 % [16]) приводит к увеличению количества выращенных слоёв.

Наилучшие результаты получены при выращивании на тонкой медной фольге (~ 20–25 мкм) [16]. Показано, что более тонкие слои меди приводят к островковому росту графена, а более толстые — к увеличению неоднородности по толщине плёнки.

Кроме того, используют также слои меди, напылённые на различные подложки: SiO₂/Si, кремний/вольфрам или полимерную плёнку [17].



Рис. 2. (а) Схема нуклеации при росте графена, (б) изображение поверхности с выросшими доменами (стрелка указывает направление атомных ступеней), (в) изображение одного домена, (г) спектры КРС для разных мест на поверхности [16].

3. Рост на медных подложках: примеры роста и сравнение результатов

3.1. Выращивание при температурах ниже температуры плавления меди

3.1.1. СVD при атмосферном давлении. Процесс выращивания при атмосферном давлении используется относительно редко. Характерные температуры роста составляют 800 - 1000 °C, времена — 10 - 15 мин [15, 18]. Нужно отметить относительно низкую подвижность носителей в материалах, выращенных таким методом. Детали режимов роста, используемых в обсуждаемых статьях, приведены в таблице. В работе [19] предложен способ выращивания графена с использованием газовых горелок (смесь CH₄:H₂ в соотношении (1:5–20)). Оказалось, что в данном случае получаются плёнки толщиной в 2–8 слоёв с высоким сопротивлением, равным 40 кОм на квадрат.

В последнее время активно развиваются двухстадийные технологии с использованием медленного роста для формирования низкой концентрации зародышей и их разращивания на первом этапе, а затем быстрого заращивания остальной площади с образованием сплошной плёнки на втором этапе. Такой подход, реализованный для роста при атмосферном давлении в [20, 21], даёт слои с высоким процентом графена (95 %), площадь доменов достигает почти 300 мкм², и слои имеют относительно низкое сопротивление (710 Ом на квадрат).

3.1.2. СVD при пониженном давлении или в высоковакуумной камере. В работе [16] подобрана концентрация паров метана (поток 30 см³ мин⁻¹), при которой на пластине преобладает графен, — 90 %. В работе [17] тех же авторов предложен импульсный режим отжига. В этом случае покрытие поверхности графеном зависит от количества импульсов нагрева. Восемь импульсов соответствуют 0,8 монослоя графена на поверхности. Измерения методом комбинационного рассеяния света (КРС) показали, что такие плёнки характеризуются большим количеством дефектов.

В работах [17, 22, 23] получены домены графена крупных размеров, 125-200 мкм. Измерения подвижности носителей заряда внутри одного домена дают высокую для выращенного графена величину, $16000 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [22] (см. также таблицу), причём в работе [22] использовали двухстадийный рост, когда на первой стадии выращиваются отдельные крупные домены графена, а на второй, кратковременной, стадии заращиваются области между крупными доменами для создания сплошной плёнки. В случае более мелких доменов графена или когда размер тестируемой области включает несколько доменов, подвижность носителей уменьшается до $\sim 4000 \ {\rm см}^2 \ {\rm B}^{-1} \ {\rm c}^{-1}$ [12, 17]. В целом, обозначенная выше тенденция роста отдельных крупных зёрен графена нашла широкое распространение в последние два года. Так, в работе [24] обсуждаются условия роста крупных монокристаллических "цветов" графена размером до 100 мкм с четырьмя или шестью лепестками в зависимости от выбранного потока газов.

На рисунке 3 приведена зависимость формы и размера растущих доменов графена на медной подложке от давления в камере и потока газов (из работы [24]). После перенесения на подложку Si/SiO₂ подвижность носителей заряда в графене составила в среднем ~ 4200 см² B⁻¹ c⁻¹, а на подложке из гексагонального нитрида бора примерно 20000 см² B⁻¹ c⁻¹. Нужно также отметить отсутствие пика D на спектрах КРС, что говорит о вы-

Метод роста	Условия роста	Характеристики слоёв*	Литература
AP-CVD	$H_2: Ar = 10:600 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}, 1000 ^\circ\text{C}$ CH ₄ , 41 ppt, 10 мин	95 % графена, домены 50 мкм, 400 – 600 см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[15]
AP-CVD	$ \begin{array}{l} H_2 \colon Ar = 20 \colon \! 100 \text{ сm}^3 \text{ мин}^{-1}, 800 ^\circ\text{C} \\ CH_4 = 60 \text{ сm}^3 \text{ мин}^{-1} (\text{NH}_3 = 60 \text{ cm}^3 \text{ мин}^{-1}), 10 \text{ мин} \end{array} $	2–6 слоёв, 300–1300 см ² В ⁻¹ с ⁻¹ , 200–450 см ² В ⁻¹ с ⁻¹ (N легированный)	[18]
AP-CVD	1050 °C, 1-я стадия роста: H ₂ : CH ₄ : Ar = = 20: 15: 1465, CH ₄ 5 ppm, 20 мин, 2-я стадия роста: H ₂ : CH ₄ : Ar = 20: 165: 1315, CH ₄ 55 ppm, 15 мин	95 % графен, домены площадью до 290 мкм ² , 710 Ом на квадрат	[20]
AP-CVD	1120–1160 °C, CH ₄ = 6 см ³ мин ⁻¹ H ₂ = 300 см ³ мин ⁻¹ , 0,5–4 ч	Отдельные домены, 400–600 Ом на квадрат, скорость роста домена 10–50 мкм мин ⁻¹	[28]
LP-CVD	900 °С, общее давление < 40 мторр, CH ₄ = 30 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ = 100 см ³ мин ⁻¹	90 % графена, 13 – 51 кОм на квадрат, 4050 см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[13]
HV-CVD	1000 °С, общее давление 10^{-5} торр, C_2H_4 импульсы	8 импульсов — 0,8 слоя графена. Много дефектов	[17]
LP-CVD	1035 °C, общее давление 160 мторр, 1-я стадия роста: CH ₄ = 7 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ = 2 см ³ мин ⁻¹ , 30–40 мин, 2-я стадия роста: CH ₄ = 35 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ = 2 см ³ мин ⁻¹ , 2–3 мин	90 % графена, размер домена 142 мкм ² , 1000 – 16000 см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[22]
LP-CVD	1000 °С, общее давление 80–400 мторр, СH ₄ : H ₂ = 1 : (2–30) см ³ мин ⁻¹ , 40 мин	Отдельные домены размером 100 мкм, 20000 (h), 10000 (e) см ² $B^{-1} c^{-1}$ на h-BN, ~ 4200 см ² $B^{-1} c^{-1}$ на SiO ₂	[24]
LP-CVD	1035 °С, общее давление 17 мторр, CH ₄ = 0,5-1,3 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ = 2 см ³ мин ⁻¹ , 10-90 мин. Скорость роста домена 6 мкм мин ⁻¹	Отдельные домены размером до 250 мкм, 17000 – 25000 см ² $B^{-1} c^{-1}$ на SiO ₂ /Si, 27000 – 45000 см ² $B^{-1} c^{-1}$ на h-BN	[25]
LP-CVD	1000 °С, общее давление 0,35 торр, CH ₄ = 70 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ = 100 см ³ мин ⁻¹	Биграфен, 580 см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[26]
LP-CVD	1050 °С, общее давление 5 торр, $H_2: CH_4 = 10:500$, 40 мин, $Ar + H_2 = 500 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$	90 % биграфена, 1300–4400 (h), 1400–3000 (e) см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[27]
LP-CVD	300 – 600 °С, общее давление 100 торр, 1-я стадия роста: толуол 2,7 мл ч ⁻¹ (300 мторр), 60 мин, 2-я стадия роста: 3000 мторр, 5 мин	Графен, сплошная плёнка, 8 кОм на квадрат, 810 (h), 190 (e) см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[21]
LP-CVD	1000 °С, 700 нм Си на кварце, He = 1000 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ = 50 см ³ мин ⁻¹ , H ₂ : CH ₄ : He = 15 : 50 : 1000, 5 мин	1-2 монослоя, 1100 (h), 550 (e) см ² B ⁻¹ c ⁻¹	[30]
LP-CVD	1000 °С, общее давление 100 – 500 мторр, 100 – 450 нм Cu/Si, H ₂ : CH ₄ = 6 : 100, 15 мин – 7 ч	Графен	[31]
LP-CVD	1000 °С, общее давление 11 торр, 500 нм Си, $H_2 = 50-200 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}, H_2: CH_4 = 23: 100,$ 10-20 мин	> 93 % графен, 700 (е) см ² В ⁻¹ с ⁻¹	[32]
<i>Примечание.</i> * Среди прочих параметров приводятся удельное сопротивление слоя (в Ом на квадрат) и подвижности носителей (в см ² B ⁻¹ c ⁻¹) по умолчанию на подложке SiO ₂ /Si. (h) и (e) — подвижности для дырок и электронов соответственно. AP-CVD — CVD при атмосферном давлении. НV-CVD — CVD при высоком вакууме. LP-CVD — CVD при пониженном давлении.			

Таблица. Условия и режимы роста графена по данным разных работ

соком качестве доменов графена. Рекордные значения размеров доменов графена и подвижностей носителей в них получены в работах [13, 25]. Размер монокристаллических доменов графена, выращенных на меди, достигал 250 мкм (рис. 4). Такой материал показал низкое сопротивление, 120 Ом на квадрат, а подвижность носителей заряда внутри одного домена составила 17000–25000 см² В⁻¹ с⁻¹ на подложке SiO₂/Si и 27000–45000 см² В⁻¹ с⁻¹ на слое h-BN, нанесённом на подложку SiO₂/Si.

Высокие потоки углеводородов позволяют преодолеть самоограничения роста графена на меди и управляемо выращивать, например, биграфен и более толстые слои. Такие слои мультиграфена с высокими характеристиками важны и нужны для широкого спектра приложений. Так, Lee с соавторами [26] нашли режимы выращивания биграфена. Размер биграфеновой плёнки, выращенной при 1000 °C [26], составил 4 × 4 см, и 98 % транзисторов, созданных на этом образце, показали наличие запрещённой зоны величиной 250 мэВ. Подвижность носителей в таком материале оказалась небольшой (580 см² B⁻¹ c⁻¹). Более высокая температура роста (1050 °C [27]) позволила получить более высокие значения подвижности для биграфена: 1300–4400 см² B⁻¹ c⁻¹ для дырок и 1400–3000 см² B⁻¹ c⁻¹ для электронов. Биграфен составляет 90 % образцов площадью 1,5 × 5 см при общем покрытии подложки в 99 %.

Наряду с высокотемпературным ростом развиваются технологии роста при низких температурах, 500-600 °C [21]. В данной работе опять использовался приём двухстадийного роста с выращиванием насколько возможно крупных, отдельно расположенных доменов и заращива-



Рис. 3. Зависимость формы и размера растущих доменов графена на медной подложке от давления в камере и потока газов (из работы [24]). Левая колонка соответствует соотношению потоков метана и водорода 1:12,5. Правая колонка — общему давлению 150 мторр.



Рис. 4. Изображение домена графена размером 200 мкм из работы [25].

нием пространства между ними. Связанный с дефектами пик D на спектрах КРС виден, но его амплитуда низка. Тем не менее использование низких температур не привело к хорошим параметрам плёнки: удельное сопротивление таких плёнок оказалось высоким (см. таблицу), а подвижность носителей — низкой.

3.2. Выращивание при температурах выше температуры плавления меди

Интересные результаты получены для случая использования более высоких температур (выше температур плавления меди) [28]. На рисунке 5 представлены результаты роста при температурах 1120-1160 °C и разных потоках газов. Формирование упорядоченных массивов одинаковых по размерам доменов авторы связывают с возможностью минимизации поверхностной энергии графена благодаря движению домена по поверхности и эффектам самоорганизации на расплаве меди. Гексагональная форма зародышей способствует их эффективной стыковке и образованию сплошной плёнки. Зарождение графена обычно происходит на дефектах подложки, например, на границах зёрен, приводя к неоднородностям в распределении и размерах доменов. В случае использования расплава свойства подложки становятся более однородными. Кроме того, обычно скорость роста доменов не превышает 1-10 мкм мин⁻¹. В работе [28] обнаружены существенно более высокие скорости роста доменов, 10-50 мкм мин⁻¹. Соотношение 2D- и G-пиков на спектрах КРС свидетельствует о том, что формируется именно монослой, а отсутствие D-пика подтверждает высокое качество структуры графена. Сопротивление данных слоёв достаточно низкое (400-800 Ом на квадрат), что также свидетельствует о хорошем качестве графена.

Авторы [29] предложили способ получения графена на расплавленных медных или никелевых подложках. Метод основан на росте графена или мультиграфена при охлаждении расплава металла, содержащего углерод. Температура плавления меди 1083 °С. Из-за низкой растворимости углерода максимальная температура процесса варьировалась от 1200 до 1500 °С, а время выдержки при этой температуре составляло 16 ч. Варьируя максимальную температуру и количество углерода в расплаве, можно регулировать толщину выращиваемой плёнки в диапазоне от монослоя до нескольких нанометров. Недостатком данного метода являются высокие температуры и большая длительность процесса.

3.3. Методы получения графена, не требующие переноса плёнки на диэлектрическую подложку

Интересным развитием рассмотренных методов является переход к тонким плёнкам меди в сочетании с использованием источника атомов углерода из атмосферы камеры. Это позволяет снизить температуру процесса даже ниже 1083 °С, поскольку температура плавления тонких плёнок ниже температуры плавления объёмного материала. Так, слои меди толщиной 200– 250 нм имеют температуру плавления ~ 1060 °С. Время процесса также резко уменьшается. Ещё одно важное достоинство такого подхода — возможность использовать традиционные подложки кремния или SiO₂/Si.

К описанным выше способам выращивания на тонкой медной плёнке следует добавить работы [30–32], где продемонстрирована возможность удаления (испарения) плёнки меди из-под растущего слоя непосредственно в процессе роста. Факт испарения меди в камере при температурах процесса ~ 1000 °С и выше хорошо известен. Авторы этих работ подобрали толщину плёнки меди



Puc. 5. (а) Схема выращивания графена, включающая в себя нагрев до температуры выше температуры плавления меди и последующий рост. (б) СЭМ-изображение поверхности меди с отдельными доменами графена, выращенными при 6 см³ мин⁻¹ CH₄/300 см³ мин⁻¹ H₂ при 1120 °C в течение 30 мин. (в, г) Эволюция поверхности при увеличении времени роста, (в) 38 мин. (д) Сплошная плёнка графена, полученная за 2 ч. (е, ж) СЭМ-изображение поверхности меди с отдельными доменами графена, выращенными при 6 см³ мин⁻¹ CH₄/300 см³ мин⁻¹ H₂ и температурах 1140 °C (е) и 1160 °C (ж) в течение 30 мин [28].

и времена процесса роста графена так, чтобы к концу процесса или несколько позже (после дополнительного отжига) плёнка меди полностью испарилась, выполнив своё каталитическое действие, и графен оказался на нижележащей диэлектрической подложке. В работе были использованы плёнки меди толщиной 100–450 нм на кварцевой подложке. Недостатком такого подхода было то, что напылённые плёнки обычно имеют неоднородности по толщине. В результате испарение медной плёнки проходило также неоднородно и приводило к неоднородности выращенного слоя.

Другим развивающимся направлением роста графена, который не требует его переноса на изолирующую подложку, является латеральный рост от периодически расположенных на поверхности металлических катализаторов. Так, в работах [33-35] была показана возможность использования для такого роста никелевых площадок, сформированных на подложке SiO₂/Si. Расположение никелевых площадок на достаточно близком расстоянии позволяет получить перекрытие графена, растущего латерально от каждой из площадок. Эти никелевые площадки могут быть использованы в качестве контактов для тестирования свойств получаемого слоя. Слои, выращенные таким образом, демонстрируют низкую подвижность носителей заряда (порядка $100 \, \text{см}^2 \, \text{B}^{-1} \, \text{c}^{-1}$ [33]). Важным достоинством данных слоёв является возможность варьировать величину тока на семь порядков за счёт напряжения на затворе [33-35]. Следует обратить внимание на то, что обычно величина тока в графене модулируется напряжением на затворе только в несколько раз или, в лучшем случае, на порядок [1, 36]. Возможность изменять ток на несколько порядков очень важна для создания транзисторов. С другой стороны, очевидно, что плёнки, полученные в работах [33– 35], представляют собой, скорее всего, химически модифицированный графен, так как имеют свойства, не характерные для графена.

В целом такие подходы, не требующие переноса плёнки, очень перспективны, так как перенос графена — достаточно сложная технологическая операция, которая иногда и определяет конечные параметры полученного слоя. Так, использование полидиметилсилоксана (ПДМС), как правило, приводит к высокому сопротивлению полученного слоя и низкой подвижности вследствие загрязнения графена [37, 38].

4. Влияние различных параметров процесса выращивания на качество и свойства получаемого графена

4.1. Роль водорода в газовой смеси, используемой для выращивания

Роль водорода, добавляемого в процессе роста графена, анализируется в работе [21]. Авторы, имеющие большой опыт в выращивании графена [13, 14, 17, 22, 23], пришли к выводу, что форма растущих доменов определяется парциальным давлением водорода в процессе выращивания. 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). В работе [39] приведены прямые доказательства возможности использовать отжиг в водороде для травления выращенного графена. Причём наблюдалось не только уменьшение

1121

размеров островков графена, но и появление гексагональных отверстий в плёнке, скорее всего, на месте дефектов.

Авторы работы [40] показали, что тонкий (20 нм) слой аморфного углерода, напылённого на медную подложку, может быть превращён в графен в результате отжига при температуре 1035 °C в течение 30 мин в потоке H₂ со скоростью 2 см³ мин⁻¹. Без водорода этот процесс не идёт. Авторы предполагают участие водорода в реакциях с образованием газообразных углеводородов и монослоя графена на подложке.

4.2. Характерные значения

концентрации метана во время роста

В работе [19] показано, что, если для CVD-роста при атмосферном давлении используется концентрация метана выше, чем 5 ppm (1 ppm = 10^{-6} г/г = 10^{-4} %), то растёт многослойная графитоподобная плёнка. Графен формируется при снижении концентрации метана до уровня 41 ppt (1 ppt = 10^{-12} г/г = 10^{-10} %). В случае СVD при пониженном давлении (LPCVD), как показано в [13], сплошная плёнка получается начиная с 8 см³ мин⁻¹ (см³ мин⁻¹ при стандартных условиях) для давления газа 1 торр при температуре роста $1000 \,^{\circ}\text{C}$ и $30 \,\text{см}^3 \,\text{мин}^{-1}$ при 900 °С. При концентрации метана 13 см³ мин⁻¹, том же давлении газа и температуре роста 1000 °C начинается зарождение второго слоя. Как было показано выше, для уменьшения концентрации зародышей и разращивания крупных доменов графена используют потоки метана 0,5-2 см³ мин⁻¹ [22, 25]. В целом процесс роста зависит от большого количества взаимозависимых параметров, что позволяет только грубо обозначить некоторые типичные значения концентрации метана, необходимого для роста.

4.3. Влияние параметров подложки

Рассмотрим ещё раз роль таких параметров, как чистота и ориентация медной подложки. В работе [41] проведено сравнение размеров растущих доменов и их качества для медных подложек с чистотой 99,9995 % (НРСи) и 99,98 % (LPCu). Было показано, что повышение степени чистоты медных подложек позволяет получать более крупные домены графена более правильной формы, по-видимому, благодаря снижению концентрации центров зарождения. Показано также, что ориентация кристаллитов подложки влияет на форму доменов графита (как известно, Cu(111) по структуре близка к графену).

Интересный подход был предложен в работе [42], когда выращивание осуществлялось на одной и той же подложке дважды. Сначала был выращен мультиграфен, затем с помощью литографии были оставлены периодические квадратные островки размером 500 нм с расстоянием между ними 16 мкм (рис. 6). Второй этап роста на данной фольге со сформированными таким образом зародышами привёл к формированию доменов графена на каждом зародыше. В результате получены упорядоченные массивы монокристаллических островков графена размером более 10 мкм [43]. Измерения подвижности дали значения около 10000 см² B^{-1} с⁻¹, тогда как в случае роста без зародышей в этом же режиме подвижность была менее $1000 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Показано также, что зародышами могут быть нанесённые островки углеродсодержащих материалов или гидрокарбонатов [43].



Рис. 6. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: (а) островков зародышей, сформированных из плёнки мультиграфена с помощью литографии (размер 500 нм), рост графена в течение 5 мин (б) и 15 мин (в) при температуре 1050 °С; (г) двух областей роста с зародышами и без зародышей [42].

Выращенный графен может быть удалён с поверхности с использованием электрохимического отслоения графена от медной подложки [44]. В результате медная подложка может использоваться многократно. Интересно, что повторное использование подложки приводит к более высокому качеству полученных слоёв, скорее всего, из-за большей длительности суммарного отжига, используемого при подготовке пластины, который, как известно, улучшает морфологию поверхности. В результате размеры доменов графена возрастают. Сопротивление слоёв при повторном росте уменьшается от 2500 Ом на квадрат для первого цикла до 1600 Ом на квадрат для третьего цикла. При этом практически в два раза возрастает подвижность носителей (от 2000 до 4000 см² В⁻¹ с⁻¹) [44]. Это ещё раз показывает, насколько важна подготовка поверхности медной подложки для получения качественного графена.

5. Заключение

Основной тенденцией в развитии технологий выращивание графена методом CVD в настоящее время является поиск способов получения графена с крупными монокристаллическими доменами. Рекорд в размерах доменов составляет около 300 мкм. Показано, что подвижность носителей в таких доменах (до $\sim 25000 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ на подложке SiO₂/Si) примерно на порядок превышает подвижность носителей в поликристаллической плёнке. Возможность упорядоченного расположения доменов при использовании мультиграфеновых зародышей является вторым важным и интересным достижением в развитии технологии роста в последнее время. Причём, в отличие от латерального роста с использованием Niплощадок, когда подвижность носителей крайне низкая, рост с использованием мультиграфеновых зародышей демонстрирует высокую подвижность носителей $(\sim 10000 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1})$. Проблемой пока является обеспечение гексагональной формы зародышей с одинаковой ориентацией для их эффективной состыковки и возможности образовывать сплошную плёнку без второй, быстрой, стадии роста. Такая возможность принципиально показана при росте на расплавленной меди и пока является нерешённой проблемой при температурах роста ниже температуры плавления меди. Нужно также отметить развитие подходов, не требующих переноса выращенной плёнки на диэлектрическую подложку. Они очень перспективны, так как перенос графена — достаточно сложная технологическая операция, которая иногда и определяет конечные характеристики полученного слоя. Однако высокий уровень параметров плёнок, получаемых таким способом, пока не достигнут.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-02-00722 и гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 8028.

Список литературы

- 1. Novoselov K S et al. *Nature* **490** 192 (2012)
- 2. Wu Y H, Yu T, Shen Z X J. Appl. Phys. 108 71301 (2010)
- 3. Dresselhaus M S, Dresselhaus G Adv. Phys. 51 1 (2002)
- 4. Morozov S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602 (2008)
- 5. Ruan M et al. MRS Bull. 37 1138 (2012)
- 6. Bartelt N C, McCarty K F MRS Bull. 37 1158 (2012)
- 7. Елецкий А В и др. *УФН* **181** 233 (2011) [Eletskii A V et al. *Phys. Usp.* **54** 227 (2011)]
- Hong B H, in Graphene Intern. Conf., Brussels, Belgium, April 10– 13, 2012, Abstract Book, p. 95
- 9. Kobayashi T et al. Appl. Phys. Lett. 102 023112 (2013)
- 10. Mattevi C, Kim H, Chhowalla M J. Mater. Chem. 21 3324 (2011)
- 11. Reina A et al. *Nano Lett.* **9** 30 (2009)
- 12. Cooper D R et al., arXiv:1110.6557

- 13. Li X et al. *ECS Trans.* **19** 41 (2009)
- 14. Li X et al. J. Am. Chem. Soc. 133 2816 (2011)
- 15. Luo Z et al. Chem. Mater. 23 1441 (2011)
- 16. Liu W et al. Carbon 49 4122 (2011)
- 17. Li X et al. Science 324 1312 (2009)
- 18. Wei D et al. Nano Lett. 9 1752 (2009)
- 19. Memon N K et al. Carbon 49 5064 (2011)
- 20. Wu W et al. *Nanotechnology* **23** 035603 (2012)
- 21. Zhang B et al. ACS Nano 6 2471 (2012)
- 22. Li X S et al. Nano Lett. 10 4328 (2010)
- 23. Li X et al. Science 324 1312 (2009)
- 24. Zhang Y et al. Nano Lett. 12 2810 (2012)
- 25. Petrone N et al. *Nano Lett.* **12** 2751 (2012)
- 26. Lee S, Lee K, Zhong Z Nano Lett. 10 4702 (2010)
- 27. Liu L et al. ACS Nano 6 8241 (2012)
- 28. Geng D et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109 7992 (2012)
- 29. Amini S et al. J. Appl. Phys. 108 094321 (2010)
- 30. Lee Y et al. Nano Lett. 10 490 (2010)
- 31. Ismach A et al. *Nano Lett.* **10** 1542 (2010)
- 32. Levendorf M P et al. Nano Lett. 9 4479 (2009)
- 33. Wessely P J et al. Electrochem. Solid State Lett. 15 K31 (2012)
- 34. Wessely P J et al. Solid State Electron. 81 86 (2013); arXiv:1205.6909
- 35. Wessely P J et al. *Physica E* **44** 1132 (2012)
- 36. Schwierz F Nature Nanotechnol. 5 487 (2010)
- 37. Suk J W et al. ACS Nano 5 6916 (2011)
- 38. Ren Y et al. *NANO* 7 1150001 (2012)
- 39. Zhang Y et al. *ACS Nano* **6** 126 (2011)
- 40. Ji H et al. ACS Nano **5** 7656 (2011)
- 41. Fan L et al. Nanotechnology 23 115605 (2012)
- 42. Yu Q et al. *Nature Mater*. **10** 443 (2011)
- 43. Yu Q, Pei S-S "Fabrication of single-crystalline graphene arrays",
- US Patent No. 20120088039 (April 12, 2012)
- 44. Wang Y et al. ACS Nano 5 9927 (2011)

Chemical vapor deposition growth of graphene on copper substrates: current trends

I.V. Antonova

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation E-mail: antonova@isp.nsc.ru

The most interesting recent developments and trends in graphene growth technologies on copper substrates are reviewed. Analysis is given of how the substrate preparation quality and other process parameters affect the properties of films obtained at different pressures and temperatures on a copper foil and lower-thickness copper films. The fabrication methods and properties of large single-crystal graphene domains are discussed together with technologies that do not require graphene film transfer onto a dielectric substrate. Another important possible approach, that of graphene growing laterally from specially formed multigraphene and carbon-containing seeds or metal catalysts, is also discussed.

PACS numbers: 68.65.Pq, 81.05.ue, 81.15.Gh, 81.16.Be

Bibliography - 44 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 183 (10) 1115–1122 (2013)

Received 14 February 2013, revised 2 March 2013

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201310i.1115

Physics-Uspekhi 56 (10) (2013)