

УДК 53.086

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КАЧЕСТВА ПЛЕНОК CVD-СИНТЕЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2020 г. Член-корреспондент РАН А. Б. Ринкевич^{1,*}, Ю. В. Корх^{1,**},
А. С. Клепикова^{1,***}, Е. А. Толмачева^{1,****}

Поступило 19.08.2020 г.
После доработки 19.08.2020 г.
Принято к публикации 21.08.2020 г.

Исследован вопрос эффективности использования электрических свойств для характеристики графеновых структур, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, сформированных на подложках из различных материалов: медной фольги, стекла, кремния, Al_2O_3 . В работе показана высокая чувствительность методов зонда Кельвина, сканирующей емкостной и электростатической микроскопии к количеству слоев графена на поверхности подложек из разных материалов.

Ключевые слова: графен, сканирующая зондовая микроскопия, поверхностный потенциал

DOI: 10.31857/S2686740020050168

Уникальные электрофизические свойства графеновых структур составляют предмет многочисленных научных исследований и открывают широкие перспективы использования графена в науке и технике [1–4]. Наиболее распространенным методом получения графена является метод каталитического осаждения из газовой фазы (CVD) [5]. Чувствительность структуры графена к газодинамическим параметрам CVD-синтеза, а также последующий перенос графена на ту или иную подложку для создания наноустройства, вносящий дефекты и загрязнения в его структуру, ограничивают промышленное использование графена в настоящее время [6, 7]. Поэтому изготовление устройств на основе графеновых пленок с заданной структурой, точным количеством слоев и управляемыми физико-химическими свойствами в настоящее время является актуальной задачей. Исследование особенностей структуры графеновых пленок, напыленных при различных параметрах и перенесенных на различные подложки, представляет особый интерес.

Целью данной работы является оценка информативности локальных электрических параметров, детектированных методами сканирующей

зондовой микроскопии, для характеристики качества получаемых графеновых пленок в зависимости от режимов их напыления и материала подложки. Также интерес представляет исследование взаимосвязей между распределением значений поверхностных электропотенциалов и толщиной полученных графеновых структур.

Объектом исследования являлись графеновые пленки, полученные методом CVD на установке EasyTube (FirstNano©) в исходном виде – на медной фольге, и после переноса на различные подложки (кремний с защитным слоем оксида кремния, сапфир, предметное стекло). Для характеристики полученных графеновых пленок были использованы методы конфокальной рамановской микроскопии (КРС) и различные методики сканирующей зондовой микроскопии: метод зонда Кельвина, сканирующая емкостная и электростатическая микроскопия – с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next.

В методе зонда Кельвина измеряют контактную разность потенциалов между проводящим зондом и поверхностью пленки, зависящую от работы выхода электрона из материала зонда и образца [8]. Сканирующая емкостная микроскопия, предназначенная для исследования распределения поверхностной емкости, позволяет изучать локальные диэлектрические свойства приповерхностных слоев образца. Сканирующая электростатическая силовая микроскопия является эффективным средством для исследования распределения электрического поля и зарядов по поверхности образца с субмикронным разрешением.

¹ Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

*E-mail: rin@imp.uran.ru

**E-mail: korkh@imp.uran.ru

***E-mail: klepikova@imp.uran.ru

****E-mail: tolmacheva_ea@imp.uran.ru

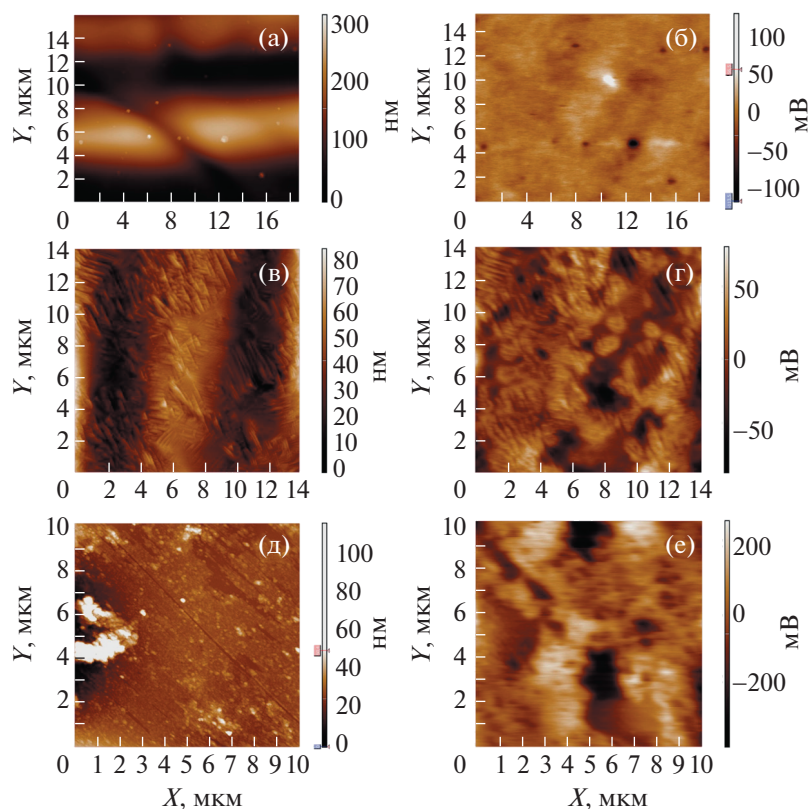


Рис. 1. Топография (левая колонка) и пространственные распределения поверхностного электрического потенциала данных участков (правая колонка), полученные методом зонда Кельвина (прикладываемое напряжение $BV = 0$ В, высота зазора $dz = 40$ нм) для образцов: чистая медная фольга (а, б); фольга с напыленным графеном (в, г); графен, перенесенный на кремниевую подложку (д, е).

Для оценки качества напыления графеновых пленок были сняты спектры КРС, которые показали наличие одного-двух слоев графена и многослойного графена на всех исследуемых образцах. При помощи метода зонда Кельвина были построены пространственные распределения поверхностного электрического потенциала (пример показан на рис. 1). Обнаружено, что поверхностный потенциал однослойного графена на медной фольге (темный фон, рис. 1д) примерно на 130 мВ ниже, чем двухслойного (светлые островки на кельвин-картине, не связанные с рельефом – рис. 1в), что хорошо согласуется с литературными данными [8, 9]. Различие между двухслойным и многослойным графеном незначительно (не более 30–40 мВ), поэтому на детектированных изображениях поверхностного потенциала отсутствуют резкие перепады яркости. В случае графена, перенесенного на кремний, по топографии (рис. 1д) кажется, что пленка достаточно однородна (кроме отдельного загрязнения слева), однако кельвин-картина (рис. 1е) показывает, что пленка неоднородна и содержит темные участки, не связанные с рельефом, на которых величина электрических потенциалов падает на 200–500 мВ, по

сравнению со светлыми участками, что говорит о наличии в данных местах монослоев графена.

Исследование гистограмм распределения величин поверхностного потенциала показало возможность их использования для приближенной оценки соотношения площадей участков поверхности, заполненных однослойным, двухслойным и многослойным графеном. Полученные гистограммы, усредненные по 5–7 участкам образца площадью 20×20 мкм, для исследуемых образцов приведены на рис. 2а.

Получено, что для исходной медной подложки без графена (линия 1) характерна монотонная убывающая гистограмма с максимальным значением потенциала 0 В, что говорит об отсутствии графеновых фаз на поверхности меди. Для образцов с графеном характерны немонотонные ступенчатые гистограммы, локальные максимумы которых соответствуют наличию нескольких фаз на поверхности. Так, для графена на меди (рис. 2а, линия 2) характерен четко выраженный сдвиг значений потенциала в отрицательную область, что говорит о большой площади, занятой однослойным графеном. Наибольший сдвиг в отрицательные величины электрических потенциалов харак-

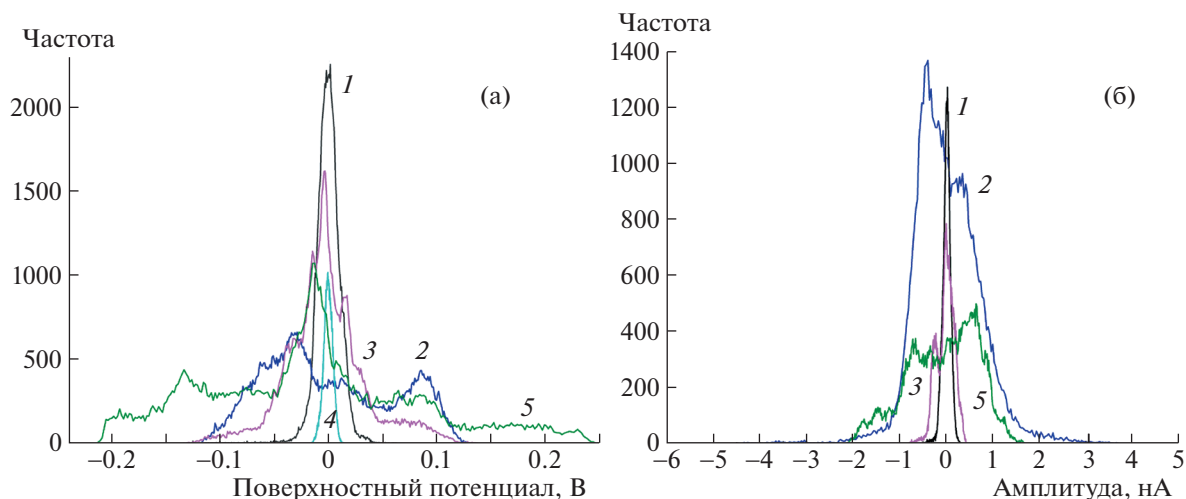


Рис. 2. Усредненные гистограммы распределения величин: поверхностного потенциала, детектированных методом зонда Кельвина (а) и локальной емкости, детектированных методом сканирующей емкостной микроскопии (б); для чистой медной фольги (1), пленки графена на медной фольге (2) и перенесенных графеновых пленок на кремний (3), стекло (4) и Al_2O_3 (5).

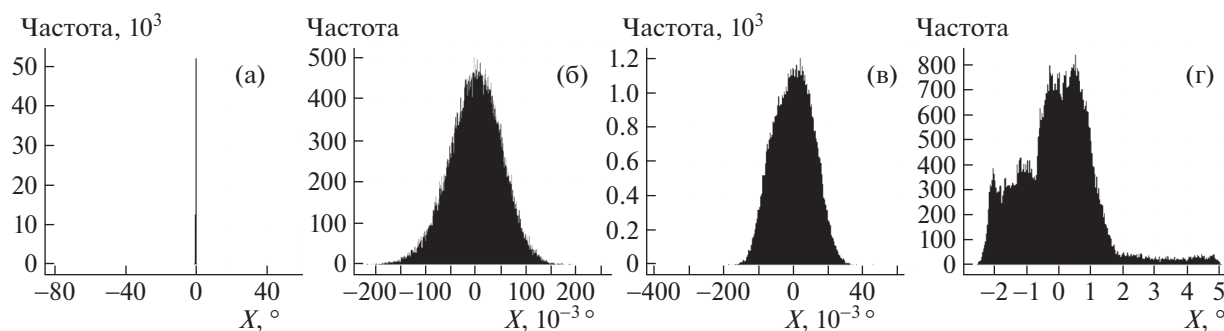


Рис. 3. Гистограмма распределения электрической фазы (ζ -составляющей градиента электрического поля по поверхности образца) для образцов: исходная медная фольга (а), графен на медной фольге (б), графен на кремнии (в), графен на Al_2O_3 (г).

терен для графена, перенесенного на подложку из Al_2O_3 (линия 5), также видны четыре локальных максимума, соответствующих однослойному графену (около -140 мВ), двухслойному (-20 мВ), многослойному графену (10 мВ), подложке (около 70 мВ). Разница численных значений между детектированными фазами графена хорошо соотносится с литературными данными [8–10].

С помощью построенных гистограмм локальной поверхностной емкости (рис. 2б), детектируемой методом сканирующей емкостной микроскопии, обнаружено, что сечение гистограмм для графеновых пленок примерно в 8–10 раз шире, по сравнению с исходной медной фольгой без графена. Также получено, что для всех графеновых пленок характерен двугорбый характер гистограмм, указывающий на наличие однослойного и многослойного графена на подложке, в то время как ги-

стограмма чистой медной фольги без графена имеет огибающую гаусового типа.

С помощью метода сканирующей электростатической микроскопии получено, что распределение фазы ζ -составляющей градиента электрического поля по поверхности образца имеет очень узкую огибающую только для исходной медной фольги без графена (рис. 3а), в то время как для графеновых пленок фаза детектируемого электростатического сигнала варьируется от -150 до 150° в зависимости от материала подложки (рис. 3б–г).

Таким образом, показана эффективность метода зонда Кельвина для оценки наличия и относительного соотношения участков однослойного, двухслойного и многослойного графена на поверхности образца. Методы сканирующей емкостной микроскопии и электростатической микроскопии эффективны для оценки наличия графена на

поверхности образца и наличия многофазности напыленных графеновых пленок.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы “Функция” № АААА-А19-119012990095-0. Анализ распределений потенциала выполнен при поддержке гранта Российского научного фонда 17–12–01002П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*. 2004. V. 306. I. 5696. P. 666–669.
2. *Lim W.S., Kim Y.Y., Kim H., et al.* Atomic Layer Etching of Graphene for Full Graphene Device Fabrication // *Carbon*. 2012. VI. 50. P. 429–435.
3. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Бедило А.Ф. и др.* Темплатный метод получения графена // *ДАН*. 2019. Т. 488. № 5. С. 508–512.
4. *Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., et al.* Laser-Induced Local Profile Transformation of Multilayered Graphene on a Substrate // *Optics and Laser Technology*. 2015. V. 69. P. 34–38.
5. *Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T., et al.* Production and Processing of Graphene and 2d Crystals // *Materials Today*. 2012. V. 15. P. 564–589.
6. *Kataria S., Wagner S., Ruhkopf J., et al.* Chemical Vapor Deposited Graphene: From Synthesis to Applications // *Physics status solidi*. 2014. V. 211. P. 2439–2449.
7. *Zhou H., Yu W.J., Liu L., et al.* Chemical Vapour Deposition Growth of Large Single Crystals of Monolayer and Bilayer Graphene // *Nature Communication*. 2013. V. 4. P. 2096.
8. *Filleter T., Emtsev K.V., Seyller T., et al.* Local Work Function Measurements of Epitaxial Graphene // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 93. P. 133117.
9. *Давыдов В.Ю., Усачёв Д.Ю., Лебедев С.П. и др.* Исследование кристаллической и электронной структуры графеновых пленок, выращенных на 6H-SiC (0001) // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 8. С. 1116–1124.
10. *Lee N.J., Yoo J.W., Choi Y.J., et al.* The Interlayer Screening Effect of Graphene Sheets Investigated by Kelvin Probe Force Microscopy // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 95. P. 222107.

CVD-SYNTHESIZED GRAPHENE FILMS QUALITY CHARACTERIZATION BY SCANNING PROBE MICROSCOPY

Corresponding Member of RAS **A. B. Rinkevich^a, Yu. V. Korkh^a,
A. S. Klepikova^a, and E. A. Tolmacheva^a**

^a*M.N. Miheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russian Federation*

The question of the efficiency of using electrical properties for characterizing graphene structures obtained by chemical vapor deposition, formed on substrates of various materials: copper foil, glass, silicon, Al₂O₃, was investigated. The paper demonstrates the high sensitivity of the Kelvin probe, scanning capacitive and electrostatic microscopy methods to identify the number of graphene layers on the substrates surface made of different materials.

Keywords: graphene, scanning probe microscopy, surface potential