Челябинский физико-математический журнал. 2017. Т. 2, вып. 4. С. 483–488.

УДК 539.234

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОПУСКАНИЯ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК НА СТЕКЛЕ

В. М. Березин[a], И. И. Шеповалов[b], В. С. Лукашев[c]

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия
[a]berezinvm@susu.ru, [b]shepovalov.ii@bk.ru, [c]lukashevcv@gmail.com

Методом сканирующего электронно-лучевого распыления пирографита (мишени) в безмасляном вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) получена серия тонкоплёночных образцов углерода на стекле. Приведены измерения оптических и электрических свойств серии образцов в зависимости от толщины плёнок. На основании полученных экспериментальных зависимостей оптических и электрических свойств от толщины плёночных образцов выявлены две доминирующие стадии роста плёнок: послойный до 9 слоёв графена и поликристаллические плёнки с чешуйчатой структурой при дальнейшей конденсации.

Ключевые слова: *графен, тонкие плёнки, электросопротивление, коэффициент пропускания.*

Введение

Графен и подобные ему структуры представляют интерес как объект физики твёрдого тела и как материалы для изделий наноэлектроники [1–4]. В настоящее время известно несколько способов получения графена [5; 6]. Однако метод осаждения плёнок в вакууме не нашел распространения, что, по-видимому, объясняется сложностью технической реализации, а также сложностью контроля однородности получаемых плёночных образцов. В настоящей работе применён метод получения серии тонкоплёночных образцов различной толщины методом сканирующего электронно-лучевого распыления и осаждения на стеклянную подложку в безмасляном вакууме.

Под термином «графеноподобные плёнки» мы, следуя [1], понимаем субмикронные тонкие плёнки из графеновых слоёв, ориентированных преимущественно в плоскости подложки, включающие различные структурные и топологические дефекты, а также возможные шероховатости подложки.

Электронно-лучевые технологии формирования тонких плёнок графена представляют интерес для экспериментаторов в силу ряда преимуществ перед остальными известными методами: удобство управления процессом распыления, контроль чистоты плёнки, сравнительно точный контроль толщины плёнки in situ и др. В работе [2] микромеханическим методом получены графеноподобные плёнки различной толщины и измерены коэффициенты пропускания света в зависимости от толщины плёнки до 5 мм. Получены линейные зависимости, указывающие на графеноподобную структуру плёнок с коэффициентом поглощения одного слоя графена 2.3 %.

В данной работе исследуется более широкий диапазон толщин плёночных образцов, напылённых в едином технологическом процессе, т. е. при одинаковых технологических параметрах процесса, а также измерены оптические коэффициенты пропускания и электросопротивление полученных образцов.

1. Экспериментальная часть

Получение серии тонкоплёночных образцов методом электронно-лучевого распыления в вакууме связано с подбором технологического режима, обеспечивающего достаточно медленный рост по возможности однородных плёнок на подложке. Опытным путём мы подбирали интенсивность электронного луча, частоту его сканирования, температуру подложки и другие параметры, добиваясь плоской поверхности мишени после окончания процесса напыления. Это указывает на однородность потока испаряемого углерода.

Двухступенчатая система форвакуумного и турбомолекулярного насосов обеспечивала безмасляный вакуум до 10^{-5} мм рт. ст. Интенсивность луча и частота сканирования по двум перпендикулярным координатам подбирались такой, чтобы обеспечить приемлемое время напыления $\sim$1 мин. Толщина плёнки задавалась стандартным контроллером управления SQC-300 и контролировалась пьезокварцевым измерителем толщины (КИТ). Вакуум создавался двумя механическими насосами: форвакуумным и высоковакуумным турбомолекулярным. Стеклянные подложки 18$\times$18 мм (ГОСТ 6672-75) устанавливались в специальную кассету, которая позволяла путём поворота на 60° переходить от одной подложки к другой в условиях вакуума. Подробности методики получения серии образцов можно найти в [7].

Измерение коэффициентов пропускания света осуществлялось на воздухе по стандартной методике с помощью спектрофотометра Agilent Cary 300. Измерение электросопротивления осуществлялось по стандартной четырёхзондовой методике, реализованной в приборе ИУС-3 [8]. Результаты измерений приведены на рис. 1 и 2.

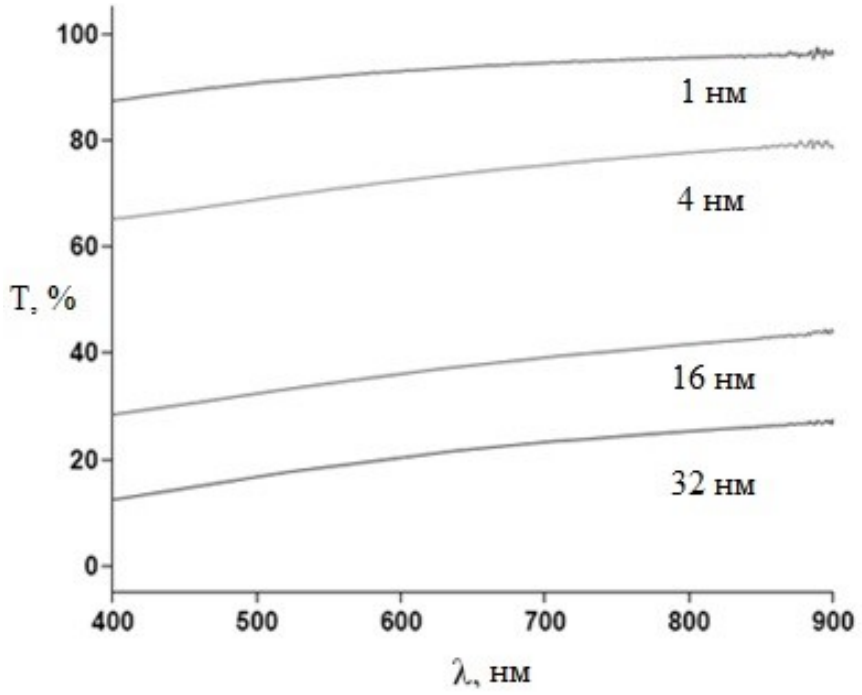


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания от длины волны для образцов различной толщины

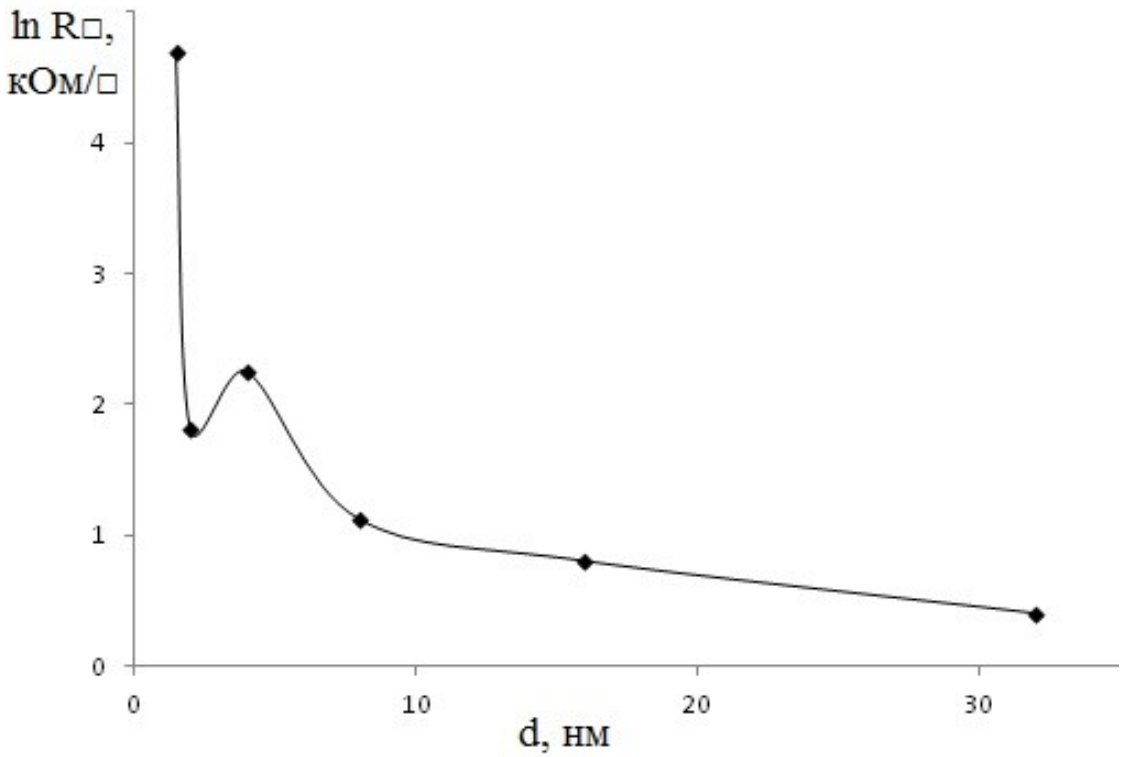


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления плёнки
от её толщины в полулогарифмических координатах

Слабая зависимость от длины волны коэффициента пропускания согласуется с данными работы [2], полученными для образцов толщиной до 5 нм.

2. Обсуждение результатов эксперимента

Из полученных экспериментальных графиков видно резкое изменение оптических и электрических свойств между образцами толщиной 4 и 16 нм. Аномалии электросопротивления в области 2–3 нм можно объяснить структурными изменениями в плёнке, а также сменой механизма электропроводности от полупроводникового на полуметаллический с увеличением толщины образца. Ранее такой переход был обнаружен на температурных зависимостях электросопротивления плёночных образцов [8].

Результаты измерений и расчётов

d, нм	T, %	k_{abc}, %	n_e	n_t
1	93	7	3	3
4	77	23	7	11
16	43	57	24	43
32	25	75	33	85

Для сравнения результатов оптических измерений с данными работы [2] был рассчитан коэффициент поглощения плёночных образцов k_{abs} (табл.), а также число графеновых слоёв в идеальной графеноподобной структуре (стопка графеновых слоёв) — n_t, n_e, где n_t — число слоёв, рассчитанное исходя из структуры графита (межслоевое расстояние — 0.335 nm), n_e — число слоёв, рассчитанное с помощью экспериментальных значений коэффициента поглощения на длине волны 850 нм.

Согласно литературным данным, идеальная структура графена имеет коэффициент пропускания 97.7 %. Общая формула для коэффициента пропускания T многослойной структуры [2]:

$$T = (1 - \pi\alpha)^n,$$

где n — число графеновых слоёв, $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx 0.0073$ — постоянная тонкой структуры.

На рис. 3 приведены сравнительные зависимости рассчитанного и экспериментально измеренного коэффициента пропускания. Видно, что для образцов толщиной 4 нм и более наблюдается существенное отклонение коэффициента пропускания от теоретического, что можно связать с нарушением идеальности графеноподобной структуры.

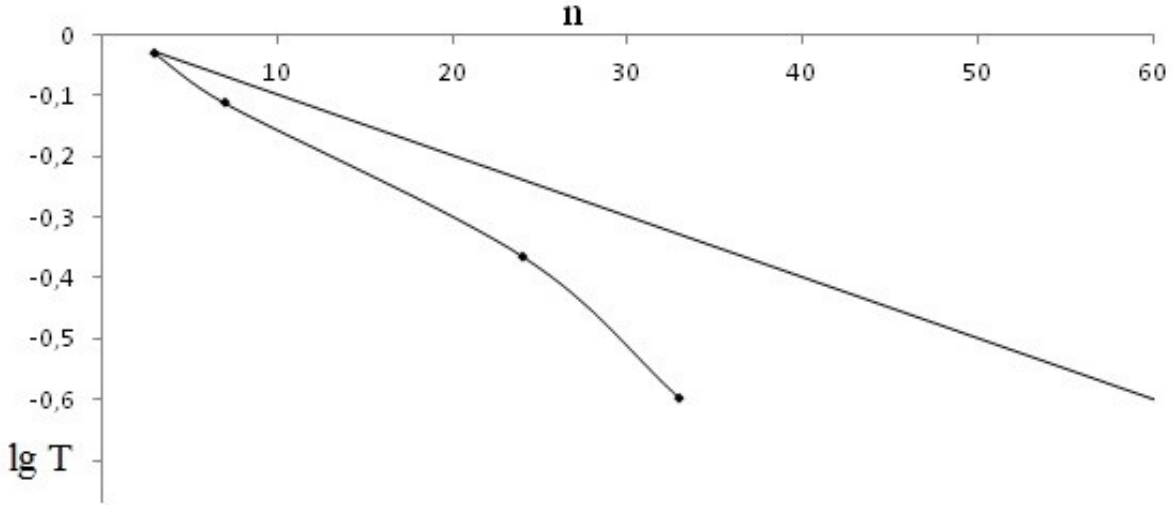


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента пропускания от числа слоёв: прямая линия — рассчитано по формуле (1), точки — эксперимент

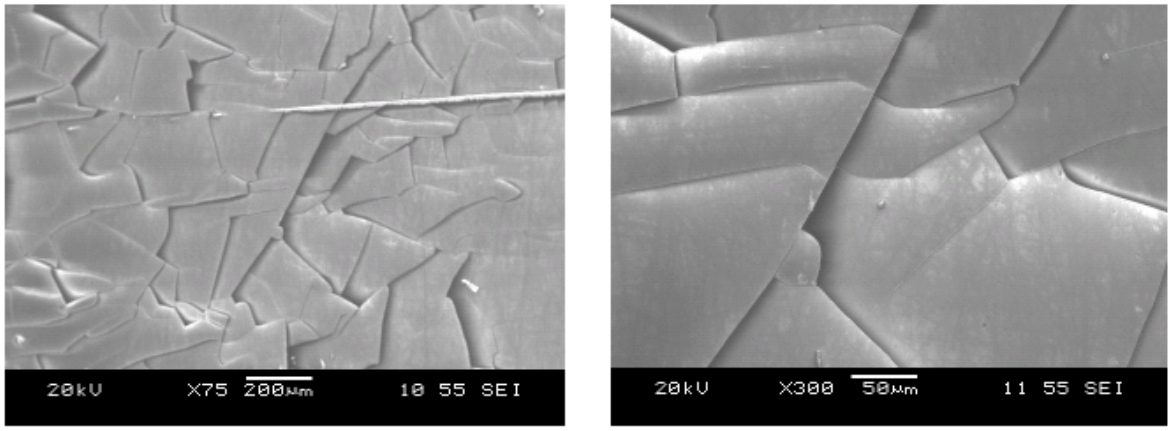


Рис. 4. Электронные изображения графеноподобной плёнки

С целью исследования микроструктуры толстых образцов сделаны электронномикроскопические снимки (рис. 4). Для тонких образцов такие снимки сделать не удалось, так как электронный луч быстро нагревает образцы и изменяет их кристаллическую структуру. На приведённых фотографиях видна поликристалличность структуры в виде отдельных чешуек пластин. Причинами появления поликристалличности могут быть упругие напряжения в плёнках, а также топологические и структурные дефекты в графеновых слоях.

Сочетание электропроводящих и оптически прозрачных свойств тонкоплёночных образцов может быть использовано в оптоэлектронных приборах и преобразователях энергии. Для надёжной работы электродов этих приборов следует исключить аномалии электронно-оптических свойств, связанных с перестройкой атомно-кристаллической структуры.

3. Заключение

В работе исследованы электронно-оптические свойства графеноподобных тонких плёнок на стеклянных подложках, полученных электронно-лучевым распылением пирографита в безмасляном вакууме. На основании сравнения экспериментальных данных с теоретическими установлено две стадии роста плёнок: структура, близкая к идеальной, до 9 графеновых слоёв и поликристаллическая для более толстых плёнок.

Авторы статьи признательны Д. С. Исакову за помощь в спектрофотометрических измерениях на приборе Agilent Cary 300.

Список литературы

1. **Geim, A. K.** The rise of grapheme / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature Materials. — 2007. — Vol. 6. — P. 183–191.
2. **Nair, R. R.** Fine structure constant defines visual transparency of graphene / R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko [et al.] // Science. — 2008. — Vol. 320. — P. 1368.
3. **Wang, W.** Edge plasmons in grapheme nanostrucstures / W. Wang, P. Apell, J. Kinaret // Physical Review B. — 2011. — Vol. 84. — P. 085423.
4. **Сорокин, П. Б.** Полупроводниковые наноструктуры на основе графена / П. Б. Сорокин, Л. А. Чернозатонский // Успехи физ. наук. — 2013. — Т. 183, № 2. — С. 113–132.
5. **Колокольцев, С. Н.** Углеродные материалы. Свойства, технологии, применение / С. Н. Колокольцев. — Долгопрудный: Интеллект, 2012. — 296 с.
6. **Ивановский, А. Л.** Графеновые и графеноподобные материалы / А. Л. Ивановский // Успехи химии. — 2012. — Т. 81. — С. 571–605.
7. **Троицкий, А. А.** Структура и свойства углеродных плёнок, получаемых электронно-лучевым распылением в вакууме / А. А. Троицкий, В. М. Березин, В. С. Лукашев // Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер.: Математика. Механика. Физика. — 2012. — Т. 34, № 7. — С. 130–136.
8. **Березин, В. М.** Проявление квантового размерного эффекта электросопротивления в тонких плёнках углерода / В. М. Березин // Нано- и микросистем. техника. — 2014. — № 10. — С. 36–39.

Поступила в редакцию 20.10.2017
После переработки 07.11.2017

Сведения об авторах

Березин Владимир Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физической электроники, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия; e-mail: berezinvm@susu.ru.

Шеповалов Игорь Игоревич, студент, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия; e-mail: shepovalov.ii@bk.ru.

Лукашев Владимир Сергеевич, инженер, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия; lukashevcv@gmail.com.

Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal. 2017. Vol. 2, iss. 4. P. 483–488.

TRANSPARENCY FACTORS AND ELECTRICAL RESISTANCE OF GRAPHITE-LIKE FILMS ON GLASS

V.M. Berezin[a], I.I. Shepovalov[b], V.S. Lukashev[c]

South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia
[a] berezinvm@susu.ru, [b] shepovalov.ii@bk.ru, [c] lukashevcv@gmail.com

A series of thin-film carbon samples on glass was obtained by scanning electron-beam sputtering of pyrographite (target) in an oil-free vacuum (10^{-5} mm Hg). The optical and electrical properties of the series of samples are measured depending on the thickness of the films. On the basis of the obtained experimental dependences of the optical and electrical properties on the thickness of film samples, two dominant stages of films growth were revealed: layered up to 9 layers of graphene and polycrystalline films with a flake structure with further condensation.

Keywords: *graphene, thin films, electrical resistivity, transparency factor.*

References

1. **Geim A.K., Novoselov K.S.** The rise of grapheme. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 183–191.
2. **Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N. [et al.]** Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008, vol. 320, p. 1368.
3. **Wang W., Apell P., Kinaret J.** Edge plasmons in grapheme nanostrucstures. *Physical Review B*, 2011, vol. 84, p. 085423.
4. **Sorokin P.B., Chernozatonsky L.A.** Semiconductor nanostructures based on graphene. *Physics-Uspekhi*, 2013, vol. 56, pp. 105–122.
5. **Kolokoltsev S.N.** *Uglerodnye materialy. Svoystva, tekhnologii, primenenie* [Carbon materials. Properties, technologies, application]. Dolgoprudny, Intelligence Publ., 2012. 296 p. (In Russ.).
6. **Ivanovskii A.L.** Graphene-based and graphene-like materials. *Russian Chemical Reviews*, 2012, vol. 81, no. 7, pp. 571–605.
7. **Troitsky A.A., Berezin V.M., Lukashev V.S.** Struktura i svoystva uglerodnykh plyonok, poluchayemykh elektronno-luchevym raspyleniyem v vakuume [Structure and properties of carbon films obtained by electron beam sputtering in vacuum]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Matematika. Mekhanika. Fizika* [Bulletin of South Ural State University. Ser.: Mathematics. Mechanics. Physics], 2012, vol. 34, no. 7, pp. 130–136. (In Russ.).
8. **Berezin V.M.** The manifestation of quantum size effect of electrical resistivity in thin carbon films. *Nano- and microsystem technology*, 2014, no. 10, pp. 36–39.

Accepted article received 20.10.2017
Corrections received 07.11.2017