

УДК 538.975, 539.2

СОЗДАНИЕ МАССИВОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК ГРАФЕНА И МУЛЬТИГРАФЕНА В МАТРИЦЕ ФТОРОГРАФЕНА*

Н. А. Небогатикова, И. В. Антонова, А. И. Комонов, В. Я. Принц

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
E-mail: nadonebo@gmail.com*

Получены проводящие островки (квантовые точки) графена и мультиграфена в матрице фторированного графена методом химической функционализации графена в водном растворе плавиковой кислоты. Образованные структуры исследованы путём измерения вольт-амперных характеристик и с помощью атомно-силового микроскопа в режимах измерения рельефа поверхности и латеральных сил. Показано наличие проводящих островков во фторированной матрице и определены их размеры.

Ключевые слова: графен и мультиграфен, фторирование, квантовые точки, изолирующая матрица.

Введение. Квантовые точки, созданные на разных материалах, всегда вызывали большой интерес. Это, прежде всего, объекты для исследования квантово-размерных эффектов (квантования уровней энергии, взаимодействия нескольких квантовых точек, управления шириной запрещённой зоны). Также они являются перспективными материалами для широкого спектра возможных приложений, таких как элементы памяти, преобразователи излучения для лазерной физики, одноэлектронные транзисторы для нанoeлектроники, маркеры для флуоресценции и магнитного резонанса в биологических исследованиях, материалы для создания солнечных батарей и др. [1, 2]. Появление нового материала графена с предельно малой толщиной в один атом побудило стремление создать отдельные квантовые точки и массивы квантовых точек графена для исследования их свойств.

Формирование методом нанолитографии одиночных проводящих квантовых точек графена в транзисторной структуре — наиболее часто используемый подход к исследованию квантовых точек на основе графена. Размеры получаемых при таком подходе квантовых точек колеблются для разных экспериментов от 50 до 250 нм [3, 4]. Исследование проводимости этих структур при низких (гелиевых) температурах позволяет изучать различные квантово-размерные эффекты. Так, в обзоре [4] приводятся данные о появлении запрещённой зоны 90 мэВ в квантовой точке графена размером 45 нм.

Работа [5] основана на использовании в качестве маски самоформирующихся блок-сополимеров, с помощью которых получены массивы квантовых точек размерами 10 и 20 нм. Авторы показали, что положение пиков на спектрах фотолюминесценции, как и следовало ожидать, коррелирует с размером квантовых точек. Нужно отметить, что массивы одинаковых по размеру квантовых точек дали узкий по энергии пик фотолюминесценции.

В данной работе предложен и реализован простой способ создания квантовых точек, основанный на эффектах самоорганизации во время химической функционализации графена в водном растворе плавиковой кислоты (HF). Простота процесса и малое время, необходимое для создания квантовых точек, — особенность этой работы по сравнению с

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-02-01275 и № 11-02-00722) и Министерства образования и науки РФ (соглашение № 8028).

нанолитографическими и химическими методами, а также с методом, использующим самоформирующиеся блок-сополимеры. В результате экспериментов были созданы проводящие островки графена и мультиграфена (диаметром 20–50 нм) в матрице фторированного графена, являющиеся, судя по размеру, квантовыми точками.

Фторированный графен — это монослой графита, в котором каждый атом углерода соединён с атомом фтора [6]. Фторографен стабилен до температур 400–450 °С и является высококачественным изолятором с сопротивлением более 10^{12} Ом/□ и шириной запрещённой зоны ~ 3 эВ [7]. Фторографен интересен тем, что он более стабильный материал по сравнению с гидрированным графеном (графаном) и оксидом графена. Также в зависимости от степени фторирования возможно управление шириной запрещённой зоны фторографена, что невозможно для оксида графена из-за нестехиометричности его состава.

Известны два основных подхода к получению фторографена. Различие между ними заключается в изменении последовательности двух процессов — образование плёнок графена (расслоение) и их фторирование. Первый способ основан на отделении тонких слоёв графена или мультиграфена от объёмного кристалла предварительно фторированного графита. Формирование происходит в результате длительной обработки (как правило, более 100 ч) кристаллов графита во фторсодержащей атмосфере (F_2 или XeF_2) при повышенной температуре 120–400 °С [8]. Кроме большой длительности процесса получения образцов и использования ядовитой атмосферы при повышенной температуре нужно отметить ещё одну проблему, связанную с данным способом. Последующее отслоение тонких плёнок от кристалла фторографита приводит к появлению большого количества дефектов и не является технологичным, так как позволяет получать только небольшие кусочки плёнок, как правило, с характерными размерами в несколько десятков микрон.

Второй способ представляет собой длительную (от двух недель до месяца) обработку образцов во фторсодержащей атмосфере при повышенной температуре. Образцы — заранее сформированные (ещё не фторированные) плёнки графена или мультиграфена [6, 7]. Основной проблемой данного способа является невозможность использования подложек SiO_2/Si для графена, так как они разрушаются во время процесса фторирования. В результате необходимо переносить графен на другую инертную и, как правило, металлическую подложку на время обработки в атмосфере фторсодержащих газов, а затем обратно на диэлектрическую подложку. Такие переносы значительно усложняют способ получения фторографена, приводят к увеличению количества дефектов в нём и потере части переносимой плёнки.

Для процессов фторирования [9] известно, что реакции функционализации с большей вероятностью начинаются на оборванных связях, вакансиях решётки, местах механических напряжений. В работе [9] теоретически показано, что фторирование одного из атомов углерода локально увеличивает вероятность реакции фторирования ближайших атомов. Функционализация, возникая на дефектах, постепенно доходит до бездефектных областей. При больших временах обработки возможно настолько обширное разрастание фторированных областей, что они перекрываются между собой. При этом в течение некоторого времени в образце сохраняются области нефторированного графена. Примечательно, что эти области являются наиболее бездефектными в образце. В целом фторирование приводит к образованию системы островков графена, разделённых между собой областями диэлектрика. Для реальных образцов также возможно наличие областей с промежуточной степенью функционализации. Эти участки могут уменьшать эффективный потенциальный барьер между островками графена в изолирующей матрице и влиять на процессы туннелирования электронов между островками.

Проведённые нами исследования химически модифицированных плёнок графена и мультиграфена позволяют сделать вывод о возможности использования обработки в водном растворе плавиковой кислоты для получения фторографена. Предложенный нами спо-

соб является более лёгким, быстрым и технологичным по сравнению с упомянутыми выше. Как будет показано далее, путём фторирования плёнок на основе графена возможно получать нанометровые островки (квантовые точки) графена или мультиграфена во фторированной матрице. Создание, обнаружение этих проводящих островков графена и определение их размера — цель данной работы.

Получение плёнок фторографена с разной степенью фторирования. Образцы графена были получены электростатическим расщеплением высокоориентированного пиролитического графита на подложке окисленного кремния с толщиной окисла 300 нм. Альтернативный вариант — вакуумное осаждение графена на медной подложке с последующим переносом на подложку SiO₂/Si. Нужно отметить, что и в первом и во втором случае исследуемые плёнки являются поликристаллами с характерным размером доменов 3–10 мкм. В данной работе использовались образцы графена, биграфена и плёнки толщиной 2 нм (5–6 слоёв). Для измерения вольт-амперных характеристик к плёнкам были созданы два контакта из серебряной пасты. Паста наносилась на поверхность измеряемой плёнки и затем проводился отжиг при температуре 125 °С в течение 20 мин для удаления полимерной составляющей пасты.

Функционализация плёнок графена или мультиграфена проводилась путём обработки в 0,5 %-ном водном растворе плавиковой кислоты в течение нескольких минут. Показано, что в ходе обработки параллельно идут два процесса: химическая модификация образцов и стравливание оксида кремния. Скорость стравливания при комнатной температуре оценена как ~0,2 нм/с в соответствии с толщиной стравленного слоя SiO₂ в зависимости от времени обработки. Обычно суммарное время обработки не превышало 20 мин, чтобы толщина остаточного окисла была не менее 50 нм.

Измерения сопротивления структур разной толщины в зависимости от длительности времени обработки в растворе плавиковой кислоты показали, что начиная с некоторого критического времени (t_{cr}) наблюдается резкое увеличение сопротивления структур, и это время увеличивается с ростом толщины плёнки (t_{cr} составляло ~1 мин для графена и 5 мин для плёнки 4–5 нм) [10, 11]. Доказательства протекания реакции фторирования при обработке в водном растворе HF основаны на исследованиях обработанных образцов методами комбинационного рассеяния, измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров, а также сопротивления и кинетики изохронного отжига структур [10, 11]. Как и следовало ожидать, при фторировании наблюдается переход из проводящего состояния материала в изолирующее. Удобно использовать понятие критического времени обработки — это время, которое необходимо для того, чтобы произошёл скачок сопротивления. Было показано [10, 11], что t_{cr} зависит от таких параметров, как концентрация раствора, температура и толщина плёнок графена, дополнительная химическая обработка, связанная, например, с получением плёнки. Фторирование в водном растворе HF начинается на краях плёнки, дефектах и границах отдельных кристаллитов. Как отмечалось выше, скачок сопротивления связан с формированием сетки фторографена, блокирующей проводимость образца. Увеличение времени обработки повышало степень фторирования материала. Очевидно, что такая динамика фторирования должна приводить к разбиению плёнки на изолированные друг от друга проводящие островки графена.

Изменение морфологии поверхности фторированных плёнок. Рассмотрим, какие изменения происходят с морфологией поверхности изучаемых плёнок при обработке в водном растворе HF. Состояние поверхности контролировалось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изображения поверхности в контактном режиме представлены на рис. 1. В процессе обработки в HF рельеф поверхности изменяется: сначала (перед скачком сопротивления) на поверхности формируется сетка с высотой «стен» 4–10 нм. Сетка соответствует границам доменов графена. Далее сеть «разрастается» и вся поверхность

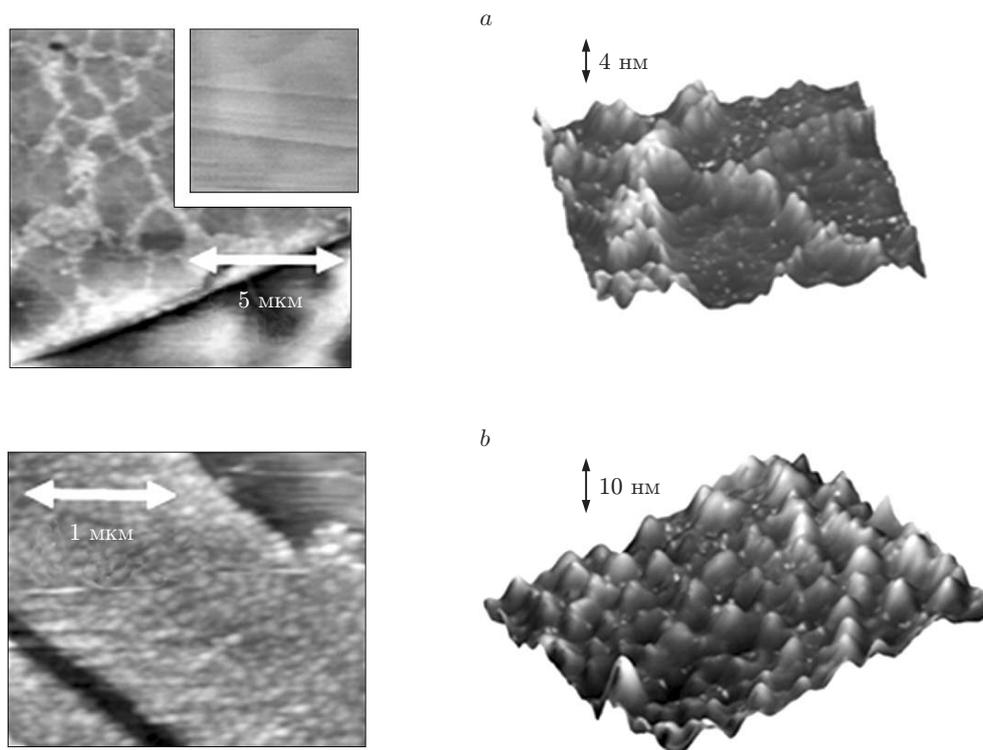


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности плёнки толщиной 2 нм, обработанной в водном растворе HF: в течение 4 мин (*a*) и 7 мин (*b*). Фрагмент — изображение поверхности необработанной структуры

образцов становится гофрированной с характерным размером рельефа 100–200 нм в плоскости слоя и 6–10 нм в высоту. Формирование гофрированной поверхности коррелирует по времени со скачком сопротивления. Предполагается, что сразу после образования гофрированной поверхности в образце должны ещё сохраняться островки проводящего графена, более длительная обработка приводит к их уменьшению, а со временем к фторированию всей поверхности. Изменение морфологии поверхности связано с большей постоянной решётки фторографена (приблизительно на 1 %) по сравнению с графеном [7]. Фторирование локальных областей (границ доменов в первую очередь) в этом случае приводит к формированию локальных напряжённых областей и при релаксации напряжения происходит деформация фторированной области. Интерес именно к гофрированной поверхности связан с достаточно малыми размерами рельефа и соответственно с предположительно малыми размерами островков графена, если они ещё существуют при формировании гофрировки.

Доказательства существования островков графена в матрице фторографена. Следуя предположению о существовании островков графена в плёнке в результате обработки в водном растворе HF в течение времени t_{cr} , приведшей к скачку сопротивления (рис. 2, *a*), мы попытались восстановить проводимость плёнки, прикладывая более высокие напряжения к двум контактам на поверхности графена. На рис. 2, *b* представлены вольт-амперные характеристики биграфена, где видно восстановление проводимости (оно наблюдается при приложении напряжения более 7–8 В). При измерении сопротивления (см. рис. 2, *a*) было использовано напряжение до 5 В. Обратная развёртка напряжения (см. рис. 2, *b*) демонстрирует большой гистерезис вольт-амперных характеристик, связанный, скорее всего, с захватом носителей на островки биграфена. Аналогичные измерения, проведённые на этом же образце, дополнительно обработанном в водном растворе HF в течение 2 мин, показали, что напряжение до ± 13 В уже не приводило к восстановлению проводимости.

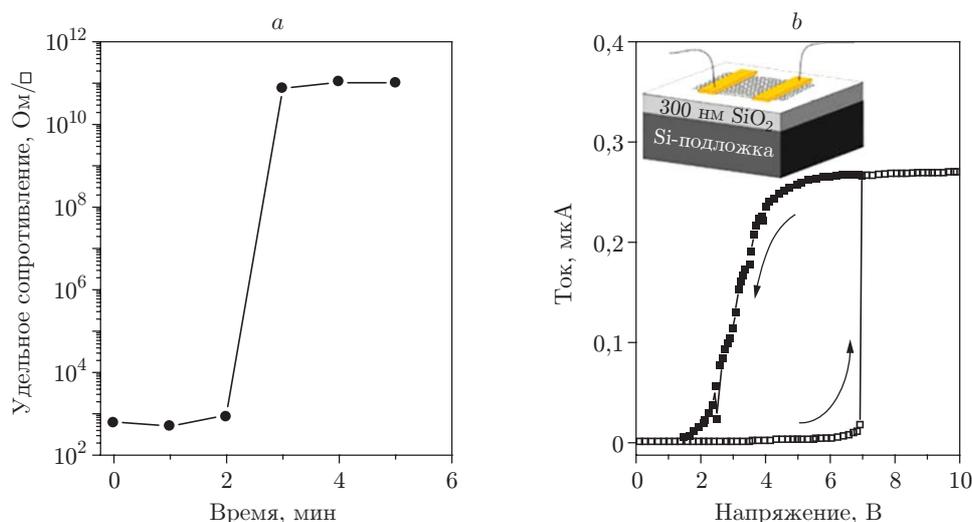


Рис. 2. Результаты измерения вольт-амперных характеристик: сопротивление биграфена, измеренное при развёртке напряжения ± 5 В (а); вольт-амперные характеристики биграфена, обработанного в водном растворе HF в течение 3 мин, измеренные при использовании напряжения до 10 В (b). Вставка — схема расположения контактов при измерениях

Для визуализации островков графена на поверхности фторированной плёнки был использован метод атомно-силовой микроскопии в режиме латеральных сил. В данном режиме измеряются силы трения между зондом и поверхностью и изменение химической природы материала, как правило, позволяет визуализировать это при исследовании поверхности благодаря локальным изменениям коэффициента трения. Так, использование режима измерения латеральных сил даёт возможность наблюдать адсорбцию различных газов на ступеньках мультиграфеновых образцов (рис. 3, а) после выдержки их на воздухе. Края ступенек становятся более заметными, и процесс анализа их формы значительно упрощается по сравнению с изображениями поверхности, получаемыми методом АСМ в режиме измерения высоты. На рис. 3, b приведено изображение графена на подложке SiO_2/Si . Видно, что графен и подложка существенно различаются между собой по цвету, т. е. по величине коэффициента трения. На рис. 4 представлены изображения, полученные также в режиме латеральных сил, для образцов мультиграфена, прошедших обработку в водном растворе плавиковой кислоты в течение разного времени. Видно, что на начальном этапе (рис. 4, а) происходит локальное фторирование краёв монослойных ступеней (пассивация) на поверхности. Результат пассивации краёв моноступеней проявляется при вольт-амперных измерениях: к образцу можно прикладывать существенно более высокое напряжение без риска «сжечь» образец (до 5 В вместо 0,7 В до пассивации). Более длительная обработка приводит к появлению на поверхности образцов фторированной сетки (рис. 4, b, c) (фторированные области имеют более светлую окраску).

Изображения поверхности образца, прошедшего достаточно длительную обработку в водном растворе HF ($t \sim t_{\text{ст}}$), вследствие чего должны были сформироваться островки графена в изолирующей матрице фторографена, приведены на рис. 5 а, b. Для сравнения даны АСМ-изображения одного и того же участка поверхности в режимах измерения высоты и латеральных сил. Видно, что действительно островки графена (более тёмные участки на поверхности) наблюдаются на рис. 5, b и, как показывает сравнение с рис. 5, а, они локализованы на «дне» гофрированной поверхности. Именно такого расположения следовало ожидать, исходя из механизма формирования гофрированной поверхности. Из рис. 5 и дру-

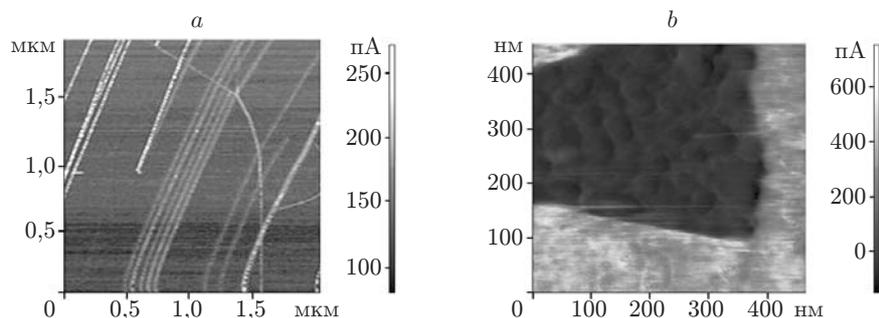


Рис. 3. АСМ-изображения в режиме латеральных сил: для образца мультиграфена с моно-ступенями на поверхности (а); для графена (тёмная область) на подложке SiO_2/Si (b)

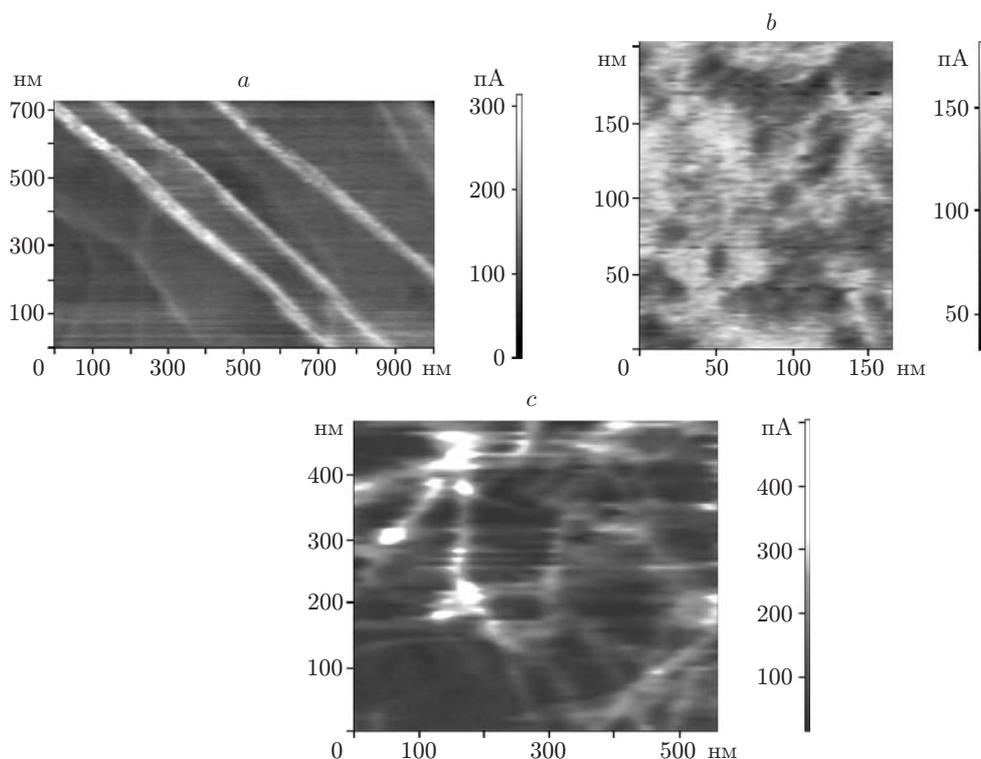


Рис. 4. АСМ-изображения в режиме латеральных сил поверхности мультиграфена после обработки в водном растворе HF: а — в течение 2 мин (видны края монослойных ступеней); б — 4 мин (видны тёмные островки графена в матрице фторографена); в — 4 мин (видна образовавшаяся в результате обработки сеть фторографена)

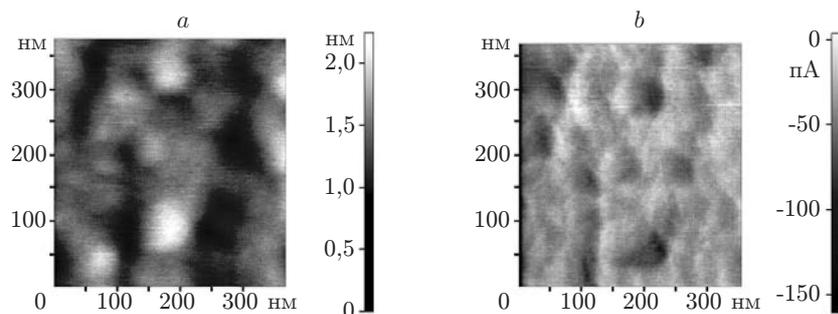


Рис. 5. АСМ-изображения образца графена, обработанного в течение времени $t \sim t_{cr}$: в режиме измерения высоты (а); в режиме измерения латеральных сил (b)

гих аналогичных изображений поверхности можно определить размер островков графена. Оказалось, что размер варьируется в пределах 20–50 нм, т. е. островки графена, обнаруженные для времени обработки $t \sim t_{cr}$, достаточно маленькие, поэтому они являются квантовыми точками.

Заключение. Предложена и реализована новая технология создания фторографена путём обработки графена или мультиграфена (толщиной до нескольких нанометров) в водном растворе плавиковой кислоты. Обнаружено, что выбор времени обработки, приблизительно равного времени перехода от высокой проводимости слоя к непроводящему состоянию, даёт возможность создать массив проводящих островков графена (квантовых точек) в матрице фторографена. Использование атомно-силовой микроскопии в режиме измерения латеральных сил позволяет визуализировать эти островки и определять их размер. Показано, что размер островков графена варьируется в пределах от 20 до 50 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bera D., Qian L., Tseng T.-K., Holloway P. H.** Quantum dots and their multimodal applications: A review // *Materials*. 2010. **3**, N 4. P. 2260–2345.
2. **Bimberg D., Pohl U. W.** Quantum dots: promises and accomplishments // *Mater. Today*. 2011. **14**, N 9. P. 388–397.
3. **Ponomarenko L. A., Schedin F., Katsnelson M. I. et al.** Chaotic Dirac Billiard in graphene quantum dots // *Science*. 2008. **320**, N 5874. P. 356–358.
4. **Güttinger J., Molitor F., Stampfer C. et al.** Transport through graphene quantum dots // *Reports on Progress in Physics*. 2012. **75**, N 12. 126502.
5. **Lee J., Kim K., Park W. I.** Uniform graphene quantum dots patterned from self-assembled silica nanodots // *Nano Lett.* 2012. **12**, N 12. P. 6078–6083.
6. **Cheng S.-H., Zou K., Okino F. et al.** Reversible fluorination of graphene: evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor // *Phys. Rev. B*. 2010. **81**, N 20. 205435.
7. **Nair R. R., Ren W., Jalil R. et al.** Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon // *Small*. 2010. **6**, N 24. P. 2877–2884.
8. **Withersy F., Duboisz M., Savchenko A. K.** Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors // *Phys. Rev. B*. 2010. **82**, N 7. P. 1–4.
9. **Boukhalov D. W., Katsnelson M. I.** Chemical functionalization of graphene // *Journ. Phys.: Condensed Matter*. 2009. **21**, N 34. 344205.
10. **Neboгатикова N. A., Antonova I. V., Volodin V. A., Prinz V. Ya.** Functionalization of graphene and few-layer graphene with aqueous solution of hydrofluoric acid // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2013. **52**. P. 106–111.
11. **Небогатикова Н. А., Антонова И. В., Володин В. А. и др.** Функционализация плёнок графена и мультиграфена в водном растворе плавиковой кислоты // *Росс. нанотех.* 2014. **9**, № 1–2. С. 59–69.

Поступила в редакцию 24 июня 2013 г.