

МОДИФІКОВАНІ ГРАФЕНОПОДІБНІ ПЛІВКИ ЯК НОВИЙ КЛАС НАПІВПРОВІДНИКІВ ЗІ ЗМІННОЮ ШИРИНОЮ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ

В.Г. ЛИТОВЧЕНКО, М.В. СТРИХА, М.І. КЛЮЙ

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680; e-mail: lv@isp.kiev.ua)

УДК ???
©2011

Теоретично передбачено й експериментально доведено, що в деформованих плівках тонкого графітоподібного вуглецю в К-точці з'являється заборонена зона, пропорційна до міри дефектності плівки. Виявлений фазовий перехід метал-напівпровідник у тонкій графітовій (або багат шаровій графеновій) плівці може виявитися перспективним в інженерії напівпровідникових матеріалів.

1. Вступ

Кристалічний вуглець існує у двох алотропних формах: sp^3 (діелектрик алмаз з надзвичайно міцною кристалічною ґраткою) та sp^2 (крихкий напівметал графіт). Протягом останніх років інтенсивно вивчають також змішані sp^2/sp^3 форми: аморфний вуглець (див. [1]), де відсутній далекий кристалічний порядок, але наявні локалізовані π -електрони, що описується моделлю Андерсона [2], та алмазоподібні вуглецеві плівки (АВП), що містять значну частку гібридизованих sp^3 атомів вуглецю і можуть також містити значну кількість атомів водню. Залежно від умов отримання такі плівки можуть бути цілком аморфними, або ж містити алмазні кристаліти [3].

Додатковий поштовх цим дослідженням дав інтенсивний розвиток фізики графену (див., наприклад, огляди [5, 6]). Як відомо, створення на основі графену польового транзистора зазнає труднощів принципового характеру. Відсутність у графені забороненої зони приводить до того, що при будь-яких прикладених до затвора напругах складно домогтися суттєвої зміни опору, необхідної для створення двох станів: провідного і непровідного, на яких ґрунтується двійкова логіка. Отже, потрібно створити в графені заборонену зону такої ширини, щоб термічно збуджені носії при робочій температурі давали малий внесок у провідність.

Один із можливих способів полягає в створенні графенових нанострічок, де квантово-розмірні ефекти дозволяють отримати заборонену зону потрібної ши-

рини (ширині стрічки в 20 нм відповідає заборонена зона, еквівалентна кімнатній температурі в енергетичних одиницях) [6]. Інший можливий підхід полягає в гідрогенізації поверхні графену й утворенні так званого графену, в якому існує заборонена зона [7]. Існують також інші підходи, пов'язані із заміною водню фтором, внесення в графен механічних напружень і дефектів тощо (див. [5]). Проте про остаточне вирішення цієї проблеми говорити передчасно.

З цього погляду великий інтерес може становити вивчення тонких (у декілька моношарів) вуглецевих плівок. На присутність діраківських ферміонів у надтонкому графіті вказують результати досліджень методами фотоemisії з кутовим розділенням [8], скануючої тунельної спектроскопії [9] і інфрачервоного віддзеркалення [10]. Свідченням наявності таких ферміонів є експериментальне спостереження незвичайного цілочисельного квантового ефекту Холла (ЦКЕХ) в тонкому графіті, вперше здійснене ще до отримання моноатомного графену [11], хоча теоретичний зв'язок явища незвичайного ЦКЕХ з діраківським спектром носіїв було встановлено дещо пізніше [12] вже на основі експериментів на моноатомному графені.

Водночас властивості аморфного гідрогенізованого вуглецю (а-С:Н – плівки) сильно залежать від концентрації і стану водню [3]. Фактично ці плівки – це нові двокомпонентні сполуки з вмістом водню в приблизно 50% H_2 , де ближчий порядок має вигляд спотвореної чотиригранної алмазоподібної структури sp^3 . З іншого боку, ця плівка містить гексагональні компоненти sp^2 , і відношення між цими двома структурами може змінюватися (залежно від режимів технології виготовлення, температури, товщини, тощо) в широких межах. Щоб одержати конкретні дані щодо “співіснування” цих двох зовсім відмінних структур, ми дослідили оптичну спектральну залежність, що визначається електронною структурою матеріалу. Значення співвідношення sp^3/sp^2 , як виявилось, сильно залежать від

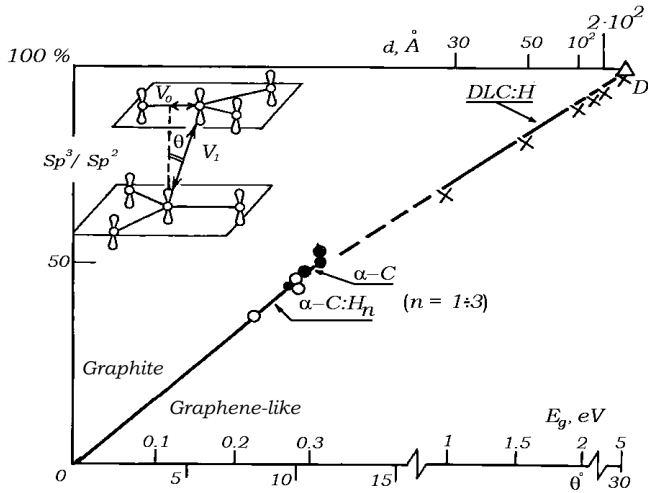


Рис. 1. Залежність індукованої деформацією ширини забороненої зони E_g від кута θ та від sp^3/sp^2 для різних модифікацій вуглецю (d – розмір sp^3 кластера, див. [19])

кількості та виду структурних дефектів структури.

Попередні публікації авторів [13–18], результати яких підсумовані в огляді [19], продемонстрували: наявна заміна металічних властивостей дефектних плівок d напівпровідниковими. Теоретичний аналіз стрічкових структур з пошкодженими хімічними групами sp^2 , виконаний в наближенні моделі лінійної комбінації атомних орбіталей, також доводить появу забороненої зони, ширина якої пропорційна до міри спотворення ґратки. **Важливо, що ефект має місце не лише в аморфному вугледі (де він досліджувався також іншими авторами [1]), але й у тонких (до 0,5 мкм) плівках монокристалічного графіту.**

Якісний механізм цього можна пов'язати з появою ефективних часткових зв'язків sp^3 і описати як зміну кута зміщення одного моношару в ідеальному графіті щодо другого (тобто як зміщення одного шару щодо другого). Ми стверджуємо, що наявність певних точкових дефектів може бути використана як корисний інженерний підхід для створення нового класу вуглецевих напівпровідників, що можуть бути використані в мікро- та наноелектроніці (зокрема, й для створення польових транзисторів).

2. Теоретичні моделі

В роботі [15] було показано: у K -точці деформованого тонкого графіту (мірою деформації є кут θ , введений так, як це зображено на рис. 1, вставка; недеформова-

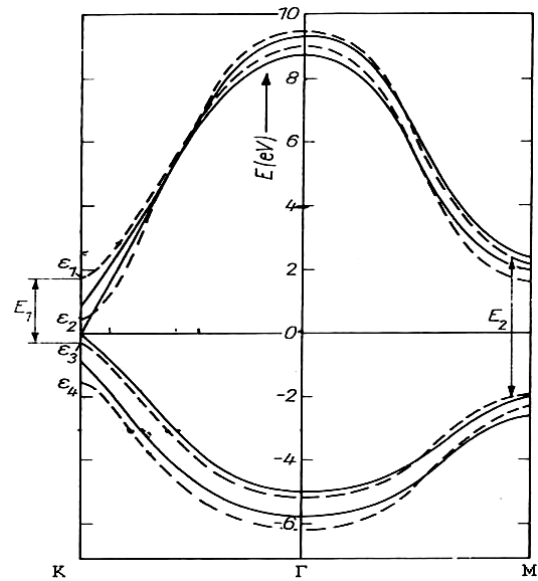


Рис. 2. Зонна структура тонкого графітоподібного вуглецю (суцільні лінії) зі внесеними деформаціями й індукованою ними забороненою зоною в K -точці (пунктир) [14, 15]

ному випадкові відповідає $\theta = 0$) виникає заборонена зона, яка дорівнює:

$$E_g = \frac{V_0^2 \sin^2 \theta}{2V_1 + \Delta}, \quad (1)$$

$$\Delta = 2V_1(\cos \theta \cos(\pi \cos \theta + kd \sin \theta) - 1) +$$

$$+ 2V_0 \frac{a^2}{d^2} \sin \theta (\pi \sin \theta + kd \cos \theta).$$

Тут $k^2 = k_x^2 + k_y^2$; стала ґратки графіну $a = 0,246$ нм; відстань між графеновими площинами в тонкому графіті $d = 0,4$ нм, $V_0 = 2,39$ еВ; $V_1 = 0,4$ еВ є матричними елементами міжатомних σ та π зв'язків.

Як було показано в роботі [19], кут θ у тонкому графіті (або в сучасній термінології – у *багатошаровому графіні*) у наближенні малих деформацій пропорційний до відношення N_D – числа sp^3 зв'язків, які вносять збурення у багатошаровий графен з N_0 sp^2 зв'язків. Підстановка параметрів вуглецю С до (1) приводить при θ порядку 10 градусів до значень забороненої зони близько 0,3 еВ.

Загальний вигляд трансформації зонної структури гексагонального графітоподібного тонкого вуглецю при цьому має вигляд, зображений на рис. 2.

Важливо наголосити: для неспотвореного графенового шару в K -точці має місце лінійний закон дисперсії $E = \pm vk$ (див. також [5, 6]), тоді як для типових

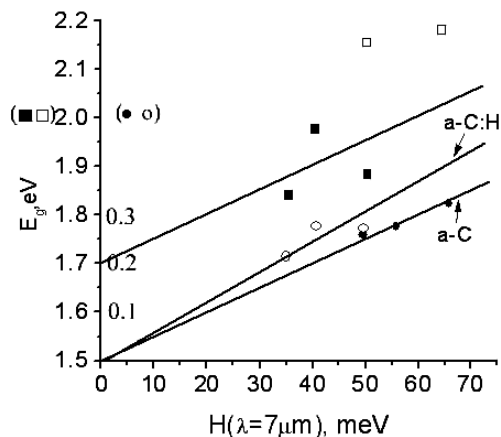


Рис. 3. Залежність енергетичних щілин у тонкому графені від ступеня розширення ліній (ступеня дефектності). Верхня лінія $E_{g1} = \varepsilon_1 - \varepsilon_3$, нижні лінії – $E_{g2} = \varepsilon_2 - \varepsilon_3$ (див. рис. 1)

напівпровідників, а також для інших особливих точок (Γ , M) реалізується звичайна, параболічна дисперсія зонного спектра: $E = E_0 \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. Такий зонний спектр графену має наслідком аномально високу рухливість носіїв заряду (теоретична верхня межа при розсіянні на власних акустичних фононах становить $\sim 10^6$ см²/В·с), що відкриває перспективи для надвисоко-частотної електроніки майбутнього у випадку, якщо вдасться надати графену напівпровідникових характеристик, не знизивши при цьому суттєво його рухливість.

Водночас [1] в рамках моделі випадково впорядкованих кластерів було показано, що аналогічна енергетична щілина виникає в аморфному вуглеці:

$$E_g = 2\beta M^{-0.5}. \tag{2}$$

Тут $\beta = 2,9$ еВ, M – число бензолподібних кілець у кластері. Відзначимо, що підхід, використаний в [1], діаметрально протилежний до застосованого в нашій роботі [14]: в першому випадку відправною точкою була цілком невпорядкована структура, в другому – незбурена впорядкована структура тонкого графіту (багаточислового графену).

3. Експеримент

Методом хімічного осаджування з пари ($T = 200\text{--}300$ °С, горюча суміш $\text{CH}_4\text{--H}_2$, тиск у камері – $0,1\text{--}0,8$ Тор, $V \sim 2000$ В), використовуючи підкладку Si як катод, можемо отримати алмазоподібні вуглецеві плівки, які в середньому мають аморфну структуру із спотвореними елементарними комірками. Генератор

радіочастоти в 13,5 МГц використовували для генерації плазми. Товщина плівок змінювалася в межах $0,1\text{--}1$ мкм, мікротвердість становила близько 2 ГПа, але після імплантації іонів N+ зросла до 8 ГПа [18]. Зовнішня морфологія, досліджена електронним або атомним силовим мікроскопом, виявляє пористу або глобулоподібну структуру.

Інший метод використовували для виготовлення графітоподібних вуглецевих плівок. Їх отримували, осаджуючи у вакуумі при кімнатній температурі мідної підкладки атоми вуглецю низької енергії (1–2 еВ) з газової плазми. У газову суміш додавали H_2 , додатковий відпал не проводили. Такі плівки мали низьку густину ($\rho = 2,4\text{--}2,5$ г/см²), високу мікротвердість $H \sim 35$ ГПа, опір – $10^4\text{--}10^5$ Ом·см, товщини $0,5\text{--}10$ мкм.

Оптичну заборонену зону було визначено з даних спектральної еліпсометрії з використанням рівняння Тауца (залежність $[\alpha(h\nu)]^{1/2}$ від $h\nu$ екстраполювалася прямою). Хвости у довгохвильовій області при цьому використовували для визначення параметра півширини лінії H , який відомий як значення “міри дефектності”: $H \sim N_D$. Точніші значення було отримано з визначення площі “хвостів”.

Спектральну залежність оптичних констант в ІЧ-області було вираховано з використанням спектрів відбиття. Оптичні параметри знаходили з урахуванням наявності двох поверхонь відбиття. Обчислення здійснювали з використанням процедури оптимізації (див. [17]). Таким чином, з вигляду довгохвильових “хвостів” можна зробити висновок про міру дефектності плівок. Як було зазначено в попередніх роботах [15, 16, 19], в спектрах поглинання практично для всіх зразків можна спостерігати три особливості. Дві з них, в області ~ 3 мкм і ~ 7 мкм, відповідають C–H_n ($n = 1\text{--}3$) і C–C зв’язкам вуглецю відповідно. Третя особливість ($\lambda = 4,5$ мкм) пов’язана з переходом через зону E_g і з’являється завдяки описаному вище розщепленню в точці $k = 0$, спричиненому деформацією елементарної комірки (через дефекти, механічний тиск тощо).

Для зміни типу й кількості дефектів ми використовували, крім варіації режимів технології, процедури імплантації іонів (N+, Ag+, C+, H+). Залежність індукованої деформацією ширини забороненої зони E_g від кута θ для різних модифікацій вуглецю наведено на рис. 1.

Залежність величини енергетичних щілин E_{g1} та E_{g2} (див. рис. 2) від ступеня дефектності надтонких плівок (врахованого з розширення оптичної лінії H), наведено на рис. 3.

4. Висновки

Експериментальні результати перебувають у добрій відповідності з передбаченнями теорії (1). Оцінки внесених у графітоподібні плівки деформацій, що приводять до відповідних розщеплень, лежать у розумних межах малих деформацій. Водночас для вищих деформацій теорія задовільно описує результати для аморфного вуглецю. Відзначимо, що опис цих результатів за допомогою співвідношення (2) зазнає суттєвих труднощів [1].

Таким чином, можна стверджувати, що напівметалічний тонкий графітовий шар перетворюється в напівпровідник вже при невеликих пружних деформаціях, при введенні дефектів структури чи під час легування. Було знайдено фізичну природу такого фазового переходу – спотворення зв'язку завдяки змішаній гібридизації $sp^2 - sp^3$, яка можлива тільки для вуглецю, здатного до полігібридних зв'язків. Виявлений фазовий перехід метал–напівпровідник у тонкій графітовій (або багатошаровій графеновій) плівці є перспективним в інженерії напівпровідникових матеріалів.

Слід зазначити, що саме багатошаровий графен (тонкий графіт), наприклад, вирощений на основі SiC, сьогодні дедалі частіше розглядають як перспективніший матеріал для технологічних застосувань порівняно з моноатомним графеном. Це зумовлено значно вищою якістю окремих графенових площин в об'ємі тонкого графіту (і, як наслідок, дуже високими значеннями рухливості до $10^6 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) порівняно з гіршою якістю структури моноатомного графену на підкладці та, як наслідок, на 1-2 порядки нижчою рухливістю [11].

Автори щиро вдячні В.І. Гавриленку за обговорення.

1. J. Robertson, *Adv. Phys.* **35**, 317 (1986); *Diamond and Related Mater.* **4**, 297 (1995); C. Casiraghi, A.C. Ferrari, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **72**, 085401 (2005).
2. P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
3. E.G. Gamaly and A.V. Rode, in *Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, Ca, 2004), Vol. 7, p. 783.
4. A. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
5. М.В. Стріха, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **1**, 5 (2010).
6. Zh. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rooks, and P. Avouris, *Physica E* **40**, 228 (2007).
7. D.C. Elias *et al.*, *Science* **323**, 5914 (2009).

8. S.Y. Zhou *et al.*, *Nature Phys.* **2**, 595 (2007).
9. G. Li and E.Y. Andrei, *Nature Phys.* **3**, 623 (2007).
10. M. Orlita *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136403 (2008).
11. Y. Kopelevich, J.H.S. Torres, R.R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, and P. Esquinazi, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156402 (2003); Y.Kopelevich and I. Luk'yanchuk, *condmat/1011.4680*.
12. V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146801 (2005).
13. V.I. Gavrilenko, *Phys. Status Solidi B* **139**, 457 (1987).
14. V.I. Gavrilenko, J. Humlichek, N.I. Klyui, and V.G. Litovchenko, *Phys. Status Solidi B* **55**, 723 (1989).
15. V.I. Gavrilenko, N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, and V.E. Strelmetskii, *Phys. Status Solidi B* **145**, 209 (1988).
16. A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, R.I. Marchenko, N.I. Klyui, V.A. Semenovich, and K.S. Nelep, in *Proceedings of the 8-th International Vacuum Microelectronics Conference IVMC'95 (Portland, Oregon, 1995)*, *Technical digest*, p. 529.
17. V.I. Gavrilenko, S.I. Frolov, and E.V. Pidlisnyi, *Thin Solid Films* **190**, 255 (1990).
18. N.I. Klyui, V.A. Semenovich, V.G. Litovchenko *et al.*, in *Proceedings of the 5-th International Symposium on Trends and New Applications in Thin Films TATF'96 (Colmar, France, 1996)*, p. 160.
19. V. Litovchenko, *Ukr. Fiz. Zh.* **42**, 228 (1997).

Одержано 13.12.10

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ КАК НОВЫЙ КЛАСС ПОЛУПРОВОДНИКОВ С РАЗЛИЧНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ

В.Г. Литовченко, М.В. Стриха, Н.И. Клюй

Р е з ю м е

Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено, что в деформированных пленках тонкого графитоподобного углерода в K -точке появляется запрещенная зона, пропорциональная степени дефектности пленки. Обнаруженный фазовый переход металл–полупроводник в тонкой графитовой (или многослойной графеновой) пленке может быть перспективным в инженерии полупроводниковых материалов.

MODIFIED GRAPHENE-LIKE FILMS AS A NEW CLASS OF SEMICONDUCTORS WITH A VARIABLE ENERGY GAP

V.G. Lytovchenko, M.V. Strikha, M.I. Klyui

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(45, Nauka Ave., Kyiv 03680, Ukraine; e-mail: lvg@isp.kiev.ua)

S u m m a r y

It has been theoretically predicted and experimentally proved that the deformation of thin graphite-like carbon films is accompanied by the appearance of an energy gap at the K -point, the gap being

proportional to a strain. A metal–semiconductor phase transition in a thin graphite (or multilayered graphene) film has been re-

vealed. This phenomenon can be promising for the development of semiconducting materials.