

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОДНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА ВО ВРЕМЕНИ

А. А. Харченко¹, А. К. Федотов¹, Ю. А. Федотова¹,
М. В. Чичков², В. Д. Малинкович²

¹ *Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская, 11, 220006 Минск, Беларусь,
e-mail: XaaTM@mail.ru*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский пр-кт, 4, 119049 Москва, Россия,
e-mail: malinkovich@yandex.ru*

Температурные зависимости CVD графена выращенного на медной фольге с последующим переносом на подложку SiO₂ описываются в рамках комбинации двух механизмов: проводимость Друде в условиях слабой локализации и активационного механизма. Показано, что в CVD графене наблюдается изменение характера проводимости во времени, проявляющееся в уменьшении сопротивления и снижении вклада активационного механизма в проводимость.

Ключевые слова: графен; CVD графен; электротранспорт; временные изменения; слабая локализация.

TIME VARIATION OF CONDUCTIVITY OF POLYCRYSTALLINE SINGLE-LAYER GRAPHENE

A. A. Kharchanka¹, A. K. Fedotov¹, J. A. Fedotova¹,
M. V. Chichkov², M. D. Malinkovich²

¹ *Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Bobruiskaya str., 11,
220006, Minsk, Belarus*

² *National University of Science and Technology MISiS, Leninskiy Prospekt 4,
119049, Moscow, Russia*

Corresponding author: A. A. Kharchanka (XaaTM@mail.ru)

Temperature dependences of CVD graphene grown on copper foil with subsequent transfer to SiO₂ substrate are described within the framework of a combination of two mechanisms: Drude conductivity under weak localization conditions and an activation mechanism. It is shown that in CVD graphene, a change in the nature of carrier transport is observed over time, manifested in the lowering of resistance and a decrease in the contribution of the activation mechanism to conductivity.

Key words: grapheme; CVD grapheme; electric transport; time changes; weak localization.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие графен, одна из важнейших аллотропных модификаций углеродных наноматериалов, широко изучается из-за его необычайных физических свойств. Это инициирует проектирование различных гибридных структур на основе графена для изготовления их новых типов с дополнительными функциональными

возможностями, которые могут быть использованы в магнито- и газочувствительных датчиках и преобразователях, спинтронных устройствах, мемристорах и других электронных устройствах, а также для применения в области хранения энергии, термоэлектричества, магнитной биовизуализации и т. д. При этом используемый материал должен оставаться стабильным на протяжении длительного срока при условиях близких к эксплуатации. Цель работы заключалась в установлении изменений во времени в электротранспортных свойствах CVD графена при хранении образца в нормальных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез графена производился на установке PlanarTech G2 методом CVD на медной фольге. В качестве прекурсора использовался ацетилен, а для его разбавления в реактор добавлялся водород в соотношении $C_2H_2:H_2 = 1:4$. Температура процесса составляла $1040^\circ C$, давление 6 Torr. Перенос был произведён с использованием пленки полиметилметакрилата (ПММА) в качестве промежуточной подложки. Жидкий полимер (4% раствор ПММА в анизоле) наносился на медную фольгу с графеном на центрифуге на скорости 1500 об/мин, и спекался в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$. Травление меди производилось в водном растворе хлорного железа. Полученная пленка ПММА промывалась дважды в деионизированной воде и укладывалась на подложку. После сушки на центрифуге на скорости 3000 rpm, пленка прогревалась до температуры $120^\circ C$ для устранения складок. Удаление ПММА проводилось с помощью ацетона.

Температурные зависимости электросопротивления $R(T)$ измерялись четырехзондовым методом на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне $2 < T < 300$ K в атмосфере газообразного гелия. При исследовании $R(T)$ ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от $100 \mu\Omega$ до $10 G\Omega$ с точностью не хуже 0.1%. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0.0005 K и имеющими воспроизводимость 0.001 K, что позволило стабилизировать и измерить температуру с помощью контроллера LakeShore 331.

Проведено 3 измерения температурных зависимостей сопротивления. Второе измерение (далее измерение 2) проводилось спустя 94 дня после первого (измерение 1). Измерение 3 осуществлялось спустя 237 дней после второго (331 день после первого). Хранение образца между измерениями проводилось в тёмном пространстве в воздушной атмосфере. В процессе хранения контакты не нарушались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперные характеристики (ВАХ) (вставка к рис.1, *a*), измеренные при температурах $T = 300$ K, демонстрируют линейный характер для всех температур и измерений. Это указывает, как на хорошее качество контактов (их «омичность»), так и на то, что контакты слабо деградируют со временем. Изменение наклона ВАХ указывает на падение сопротивления образца со временем. На рис. 1, *a* показано изменение поверхностного сопротивления R_{\square} при $T = 300$ K со временем. Видно, что R_{\square} последовательно уменьшается с каждым измерением: например, изменение сопротивления при последнем измерении относительно первого составило 17,3%. При

этом более быстрое падение сопротивления образец демонстрирует в первые 100 дней, после чего происходит его замедление.

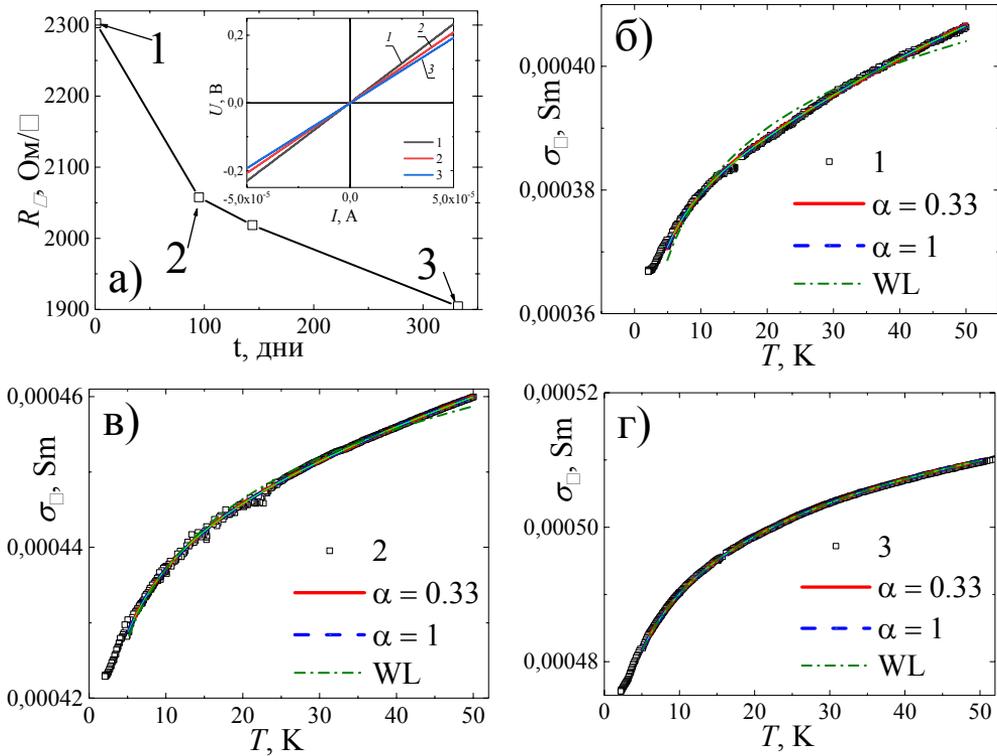


Рис. 1. а – Зависимость изменения поверхностного сопротивления R_{\square} от времени, цифры обозначают соответствие точки номеру измерений (см. методику); б–г – экспериментальные температурные зависимости поверхностной проводимости σ_{\square} (черные точки) и их аппроксимация уравнением 1 (зеленая штрихпунктирная линия) и уравнением 3 при $\alpha = 0,33$ (сплошная красная линия) и при $\alpha = 1$ (пунктирная синяя линия) для первого (б), второго (в) и третьего (г) измерений $\sigma_{\square}(T)$. На вставке вольтамперные характеристики при $T = 300$ К

В работе [1] при анализе магнетопольевых зависимостей сопротивления было показано, что в образце проявляются эффекты, связанные с квантовыми поправками к проводимости Друде в условиях слабой локализации (WL). Температурные зависимости проводимости в предположении наличия WL можно представить [2]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + pG_0 \text{Ln}(T), \quad (1)$$

где σ_0 – компонента проводимости, слабо зависящая от температуры, T – температура, $G_0 = e^2/(2\pi^2 \hbar) = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, e – заряд электрона, \hbar – приведённая постоянная Планка.

Аппроксимация температурных зависимостей проводимости уравнением 1 показана на рисунке 1, б–г (зелёная штрихпунктирная кривая). Видно, что аппроксимация не описывает экспериментальные кривые для измерений 1 и 2 (рис. 1, б и в), при этом наблюдается уменьшение расхождения экспериментальных и аппроксимирую-

щих линий с временем хранения. Так для измерения 3 видно, что аппроксимация приемлемо описывает экспериментальную кривую, а коэффициентом детерминации $R^2 = 0,99955$.

Помимо квантовых поправок проводимость в графене может быть связана с прыжковыми или активационными механизмами, и могут описываться выражением:

$$\sigma_h(T) \sigma_{h0} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right], \quad (2)$$

где α , σ_{h0} и T_0 характеризуют прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка (VRH). Так для VRH для двумерной системы параметр α равен 1/3 как для модели прыжковой проводимости Мотта, так и для модели Шкловского-Эфроса. Для зонной модели и прыжковой проводимости с постоянной длиной прыжка параметр $\alpha = 1$.

Отметим, выражение 2 не может описать ход экспериментальных кривых $\sigma(T)$. Если предположить одновременное существование механизмов WL и активационной/прыжковой проводимости, то температурную зависимость проводимости $\sigma(T)$ можно представить как:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + pG_0 \ln(T) + \sigma_{h0} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right]. \quad (3)$$

Как видно из рис. 1, б–в, выражение 3 хорошо описывает экспериментальные кривые проводимости в температурном диапазоне аппроксимирования. Параметры аппроксимации температурных зависимостей проводимости представлены в таблице. Для всех измерений параметр $p \cdot G_0 \approx 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, что соответствует механизму рассеяния носителей заряда на дефектах. Отметим, что для измерения 3 компонента связанная с активационной/прыжковой проводимостью отсутствует. Уравнение 3 позволяет описать экспериментальные кривые как при $\alpha = 0,33$, так и при $\alpha = 1$ с близкими значениями коэффициента детерминации R^2 (см. таблицу).

Параметры, полученные из аппроксимации температурных зависимостей проводимости уравнением 3

измерение	α	$\sigma_0, \text{ Ом}^{-1}$	$p \cdot G_0, \text{ Ом}^{-1}$	$\sigma_h, \text{ Ом}^{-1}$	$T_0, \text{ К}$	R^2
1	1	$(3,51 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(3,88 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$	83 ± 2	0,99918
1	0,33	$(3,51 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$0,0039 \pm 0,0006$	12700 ± 900	0,99863
2	1	$(4,09 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(2,43 \pm 0,26) \cdot 10^{-5}$	104 ± 5	0,99875
2	0,33	$(4,09 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$0,007 \pm 0,003$	25000 ± 4000	0,99862
3	1	$(4,62 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(0 \pm 2,4) \cdot 10^{-7}$	-	0,99955
3	0,33	$(4,62 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(0 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	-	0,99955

На рисунке 2 представлены температурные зависимости слагаемых в уравнении 3, соответствующие разным вкладам от механизмов проводимости. Видно, что доминирующим механизмом является проводимость Друде в условиях слабой локализации (первые два слагаемых в выражении 3). Вклад при $T = 50 \text{ К}$ от активационного механизма составляет не более 1,9% и 0,7% для измерений 1 и 2 соответственно. Отметим, что при увеличении времени хранения, наблюдается как уменьшение относительного вклада активационного механизма, за счет роста вклада проводимости

Друде в условиях слабой локализации, так и падение абсолютного значения вклада от активационного механизма в проводимость. На рис. 2 и 3 не приводится измерение 3 так как в этом случае экспериментально измеряемая проводимость полностью определяется проводимостью Друде в условиях слабой локализации.

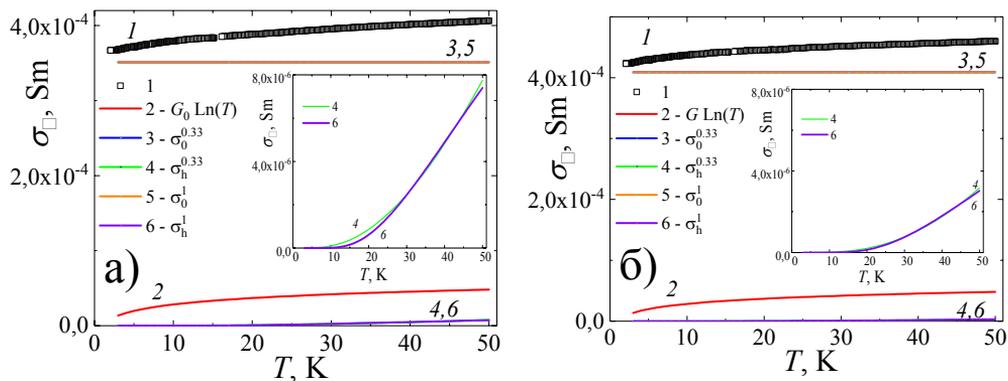


Рис. 2. Температурные зависимости вкладов слагаемых выражения 3 в проводимость для первого (а) и второго (б) измерения: 1 – экспериментальная кривая; 2 – вклад от второго слагаемого; 3 – вклад от первого слагаемого при $\alpha = 0,33$; 4 – вклад от третьего слагаемого при $\alpha = 0,33$; 5 – вклад от первого слагаемого при $\alpha = 1$; 6 – вклад от третьего слагаемого при $\alpha = 0,33$

Для более детального описания влияния вкладов от различных механизмов на изменение зависимости проводимости от температуры удобно использовать производную по температуре (рис. 3). Видно, что независимо от измерения при температурах менее 10 К температурная зависимость проводимости полностью определяется вкладом от WL (кривая 3). При $T > 30$ К вклад в ход температурной кривой от активационного механизма (кривые 5,6) становится сопоставимым с вкладом от WL. Для первого измерения при $T = 50$ К вклад от активационного механизма превышает таковой от WL. Таким образом, не смотря на малое значение вклада от активационного механизма (менее 2%) данный вклад оказывает заметное влияние на изменение проводимости с температурой.

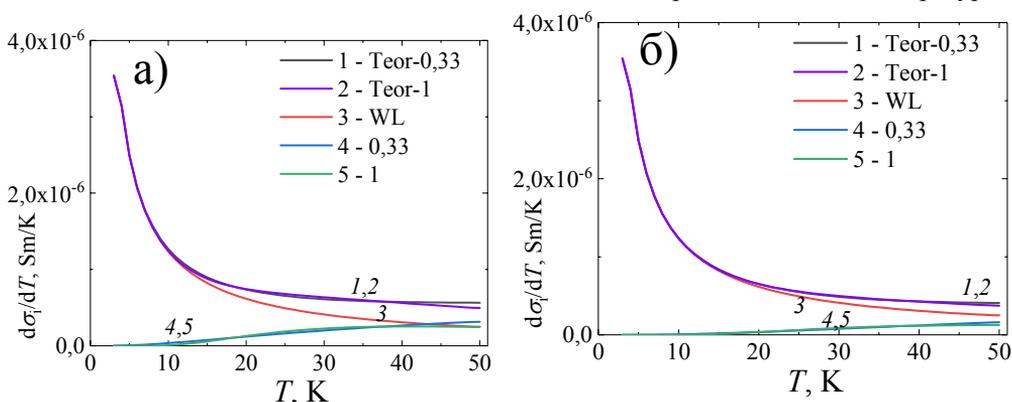


Рис. 3. Температурные зависимости производной проводимости по температуре ($d\sigma_s/dT$) слагаемых выражения 3 для первого (а) и второго (б) измерения. Производные: 1 – суммы всех слагаемых при $\alpha = 0,33$; 2 – суммы всех слагаемых при $\alpha = 1$; 3 – вклада от второго слагаемого; 4 – вклада от третьего слагаемого при $\alpha = 0,33$; 5 – вклад от третьего слагаемого при $\alpha = 1$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в графене, выращенном методом CVD на медной фольге с последующим переносом на подложку SiO₂, при хранении образца в нормальных условиях наблюдается изменение электротранспортных свойств со временем, что проявляется в уменьшении сопротивления на 17,3 % за 331 день. Также наблюдается уменьшение вклада активационной проводимости до полного его исчезновения со временем хранения.

Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», 2021–2025 годы», «Микро- и наноэлектроника») № г.р. 20212560.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Влияние магнитных частиц Co - CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова [и др.] // ФТТ. – 2020. – Т. 62, № 2. – С. 316–325.
2. Полянская, Т.А. вантовые поправки к проводимости в полупроводниках с двумерным и трехмерным электронным газом/ Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев // ФТП. – 1989. – Т. 23, № 1. – С. 3–32.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДИФФУЗИИ НА РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СВЕРХРЕШЕТАТЫХ НАНОПРОВОЛОКАХ Si/Ge

А. Л. Хомец¹, И. В. Сафронов², А. Б. Филонов¹, Д. Б. Мигас^{1,3}

¹⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220089 Минск, Беларусь,
e-mail: migas@bsuir.by

²⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 230030 Минск, Беларусь

³⁾ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское шоссе, 31, 115409 Москва, Россия,

В работе с помощью методов молекулярной динамики проведено исследование влияния диффузионного перемешивания на границах раздела на решеточную теплопроводность сверхрешетчатых Si/Ge нанопроволок с <001>, <110>, <111>, <112> направлениями роста. Показано, что при увеличении толщины диффузионно-перемешанных границ раздела с 0 до 2 моноатомных слоев наибольшее снижение теплопроводности на ~43–57 % до значений порядка ~1.2–1.8 Вт/(м·К) характерно для <001>, <110> и <111> нанопроволок. Обсуждена роль механизмов рассеяния фононов в сверхрешетчатых Si/Ge нанопроволках с различным диффузионным перемешиванием на границе раздела.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы; кремний; германий; нанопроволока; решеточная теплопроводность; молекулярная динамика.