

DOI 10.30898/1684-1719.2020.3.14

УДК 535.016

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОДСЛОЯ ГРАФЕНА НА МОРФОЛОГИЮ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ МЕДНЫХ ПЛЕНОК

Д. И. Якубовский, Р. В. Киртаев

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

Статья поступила в редакцию 19 марта 2020 г.

**Аннотация.** Монослой графена является перспективным функциональным материалом в различных устройствах нано- и оптоэлектроники. Известно, что кинетика роста металлов на поверхности графена может существенно отличаться от роста на обычных подложках, что может стать ограничением для получения сплошных тонких пленок металлов. Изучение процесса роста тонких пленок металлов на графене и исследование их свойств представляется важным для разработки технологии создания графен-металлических структур. В данной работе изучены оптические, электрические свойства и морфология тонких пленок меди на подслое графена и проведено сравнение их свойств с аналогичными пленками меди, осажденными на стекло. Показано, что рост меди на графене приводит к образованию наночастиц, размер которых можно контролировать с помощью изменения температуры подложки. В работе также демонстрируется способ осаждения сплошных тонких пленок меди на графене.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, графен, диэлектрическая проницаемость, эллипсометрия.

**Abstract.** In recent time, the graphene monolayer is a widely used functional material in various devices of nano- and optoelectronics. It is known that the kinetics of metal growth on graphene surface can significantly differ from the growth on a conventional substrates (Si, glass), which can be a restriction for the fabrication of continuous thin metal films. Therefore, the study of the growth processes of thin films of metal on graphene and the study of their properties are important for the

development of graphene-metal multilayer structures fabrication. In this paper, we study the optical, electrical properties and structural morphology of thin copper films on graphene and compare them with copper films of the same thickness on glass substrate. It was shown that the growth of copper on graphene leads to the formation of nanoparticles, which size can be controlled by the modification of substrate temperature. In this paper we also demonstrate the method of deposition of continuous thin copper films on graphene.

**Key words:** thin films, graphene, dielectric permittivity, ellipsometry.

## 1. Введение

В настоящее время тонкие металлические пленки с толщинами менее 100 нм и ультратонкие пленки (менее 10 нм) представляют интерес для создания различных устройств наноэлектроники, плазмоники и оптоэлектроники, таких как, фотодетекторы, элементы фотовольтаики, оптические модуляторы, элементы гибкой электроники, био- и химические сенсоры [1]. Тонкие пленки могут иметь различные электрические, оптические и структурные свойства, в зависимости от материала подложки, а также от условий осаждения пленки (температура и скорость осаждения). Поэтому при одних и тех же толщинах, могут значительно различаться характеристики устройств, в которых эти пленки используются [2, 3, 4]. При их создании необходимо рассматривать характер взаимодействия между материалами, из которых состоит структура устройства, которыми, как правило, являются тонкие пленки металла, диэлектрика и слои двумерных материалов. С помощью выбора подложки для осаждения пленки и её модификации возможно управлять электрической проводимостью и коэффициентом пропускания света в металлической пленке. В последнее время изучаются интерфейсы на основе атомно-тонких слоев двумерных материалов, в частности графена и других материалов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и др.) с целью возможного создания на их основе устройств и для модификации поверхности, на которую осаждается металл [5, 6, 7]. Среди множества двумерных материалов наиболее подробно были исследованы структурные,

химические, оптические и электрические свойства графена, показывающие перспективы его использования в различных приложениях [8, 9, 10]. Помимо этого, важно изучение графен-металлических интерфейсов, так как известно, что кинетика роста металлов на поверхности графена может существенно отличаться от кинетики роста на стандартных подложках, таких как  $\text{SiO}_2$ , Si и стекло [11, 12, 13], и это может стать ограничением для получения сплошных тонких пленок определенных металлов. Такие характеристики тонких металлических пленок, осажденных на графен, как сплошность (непрерывность поверхности), электрическая проводимость и коэффициент пропускания света могут значительно отличаться от известных значений. Таким образом, изучение кинетики роста тонких металлических пленок на графене и исследование их свойств представляется важным для разработки технологии создания гибридных графен-металлических многослойных структур. В контексте оптических и плазмонных применений тонких пленок золота и меди на графене было показано, что наличие графена на стандартной подложке (Si и стекло) приводит к значительному изменению процессов роста пленки и заметному отличию их структурных и оптических свойств [14, 15]. Было показано, что активная миграция атомов меди на графене приводит к образованию кластеров, что ведет к низкому плазмонному отклику у несплошной пленки, по сравнению со сплошными металлическими пленками на  $\text{SiO}_2$ . Однако, несмачиваемый характер роста меди на поверхности графена можно использовать для создания крупных наночастиц меди, которые присутствуют в различных плазмонных применениях, таких как спектроскопия усиленного комбинационного рассеяния, оптические биосенсоры и фотодетекторы. Кроме того, медь обладает сравнимыми с золотом оптическими потерями и удельным сопротивлением, а также используется в нанoeлектронике, что делает интересным рассмотрение пленок меди.

В настоящей работе были изучены структурные и оптические свойства тонких пленок меди с толщинами менее 10 нм и электрические свойства пленок с толщиной 25 нм, полученных на поверхности графена, перенесенного на

стеклянную подложку. Было проведено сравнение свойств пленок меди на различных подложках, графен на стекле и стекло, и показано влияние параметров напыления (температуры и скорости напыления) на оптические и электрические свойства и структурную морфологию полученных пленок.

## 2. Описание эксперимента

В эксперименте для получения тонких пленок использовался метод электронно-лучевого испарения металла в высоком вакууме на установке Nano-Master NEE-4000 при давлении  $10^{-6}$  Торр. Скорость напыления ( $\sim 0.5$  А/с) меди и толщина пленки контролировались датчиком массы на основе кварцевого резонатора, установленного в системе напыления. Монослои графена были изготовлены методом осаждения из газовой фазы (CVD) и далее получены на стекле методом переноса. Визуализация морфологии поверхности пленок проводилась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL JSM 7001F). Оптические свойства, комплексная диэлектрическая проницаемость и коэффициент пропускания света через пленку, были измерены с помощью спектроскопического эллипсометра Woollam V-VASE в диапазоне длин волн 300-2200 нм и при углах падения  $60^\circ$ ,  $65^\circ$  и  $70^\circ$ , и  $0^\circ$  в случае пропускания. Измерение поверхностного сопротивления проводящих пленок было выполнено 4-х зондовым методом.

## 3. Результаты и их обсуждение

Известно, что структура металлической пленки определяется кинетикой роста на начальном этапе формирования пленки, которая зависит от осаждаемого материала, свойств подложки и параметров осаждения. Плотность первоначальных центров нуклеации и подвижность адатомов на поверхности определяют порог перколяции пленки и ее сплошность при малых толщинах. Известно, что на начальных этапах роста на типовых подложках при толщинах до 20 нм, как правило, формируются островковые и перколированные металлические пленки [4]. В работе для анализа влияния графена на морфологию медных пленок было произведено напыление серии пленок меди толщиной до 10 нм на поверхности графен/стекло и стекло. Результаты СЭМ

поверхности пленок на примере толщины 8 нм, полученных при комнатной температуре подложки 20 °С, представлены на рис. 1(а). Обнаружено, что медь демонстрирует заметное различие в заполнении поверхности на стекле (85 %) и графене (70 %), что обусловлено особенностями кинетики роста пленки на графене [14]: для меди малой толщины на графене характерно образование изолированных кластеров, состоящих из наночастиц в результате большей подвижности осаждаемых адатомов на поверхности.

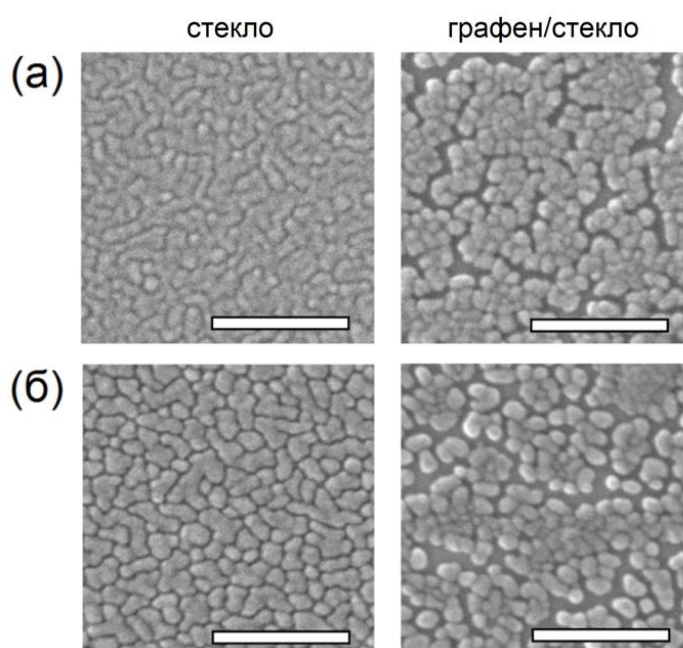


Рис. 1. Морфология поверхности медных пленок с толщиной 8 нм, полученных на поверхности стекла и графена при комнатной температуре подложки 20 °С (а) и температуре 170 °С (б), полученные с помощью СЭМ (размер масштабной линейки 200 нм).

С целью анализа оптических свойств были измерены коэффициент пропускания и эффективные действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  диэлектрические проницаемости осажденных медных пленок. Их значения были получены с помощью анализа данных спектральной эллипсометрии ( $\Delta$  и  $\Psi$ ) с использованием модели эффективной среды для меди толщиной 8 нм. Полученные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от длины волны света в диапазоне от 300 до 2200 нм приведены на рис. 2(а). Пунктирные линии демонстрируют сравнение эффективных диэлектрических проницаемостей пленок меди 8 нм на поверхности графена и поверхности стекла, осажденных при комнатной

температуре. Для меди на стекле (красная пунктирная кривая) наблюдается оптический отклик, соответствующий несплошной перколированной тонкой пленке, что подтверждается анализом морфологии, приведенном в результатах СЭМ на рис. 1(а). В свою очередь, диэлектрическая проницаемость  $\epsilon''$  меди на графене (синяя пунктирная кривая) показывает пик поглощения, что согласуется с провалом в измеренном коэффициенте пропускания света на рис. 2(б). Данные пики объясняются вкладом локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) в оптическое поглощение, который возникает в изолированных металлических наночастицах в пленке, образованных в результате островкового роста меди на графене. Было показано, что на кинетику роста металла на графене значительное влияние оказывает температура подложки в процессе напыления [4]. Повышение температуры приводит к возрастанию подвижности атомов меди и преимущественной кластеризации медной пленки. Для анализа влияния данного эффекта было произведено напыление пленки меди 8 нм при более высокой температуре 170 °С. Результаты СЭМ пленок на стекле и графене на рис. 1(б) показывают укрупнение и обособление частиц меди в результате повышения температуры. Процент заполнения металлом поверхности на стекле составил 76 %, а на графене снизился до 65%. Аналогично были измерены оптические свойства данных пленок. Увеличение температуры напыления привело к появлению пика оптического поглощения в пленке меди на стекле, которое демонстрируется на рис. 2(а) (красная сплошная кривая) в спектральной зависимости  $\epsilon''$ , что согласуется также с минимумом значения пропускания света, измеренного для этой пленки на рис. 2(б). В случае пленок меди 8 нм на графене повышение температуры процесса роста меди ведет к более регулярному распределению изолированных наночастиц на поверхности, что сказывается на уменьшении ширины ЛППР, демонстрируемом на полученных спектрах эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  (рис. 2(а) – синие кривые) и оптического пропускания (рис. 2(б) - синие кривые).

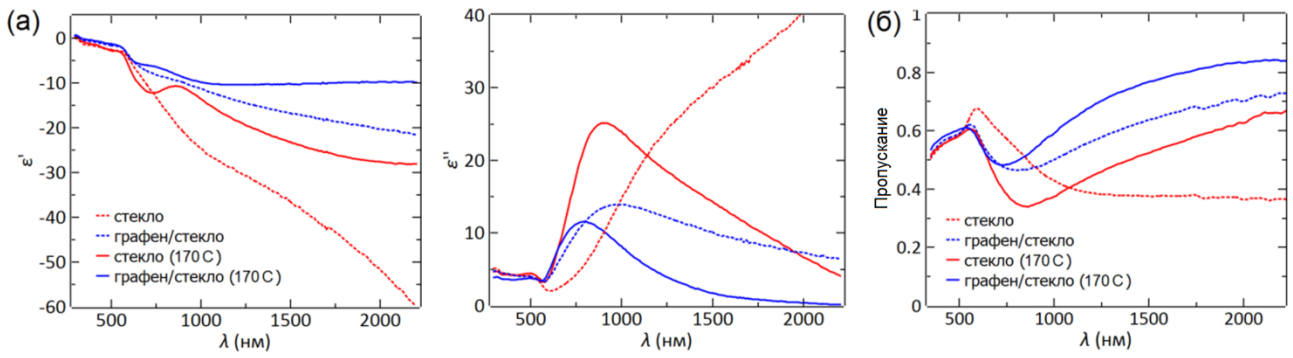


Рис. 2. Измеренные эффективные диэлектрические проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (а) и коэффициент пропускания света (б) медных пленок 8 нм на стекле и графене, полученных при разных температурах напыления.

Измерения действительной части эффективной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на рис. 2(а), величина которой зависит от заполнения металлом поверхности, также показывают модификацию структуры пленки меди 8 нм в результате повышения температуры. Увеличение площади пустот при одной толщине пленки соответствует меньшим по модулю значениям  $\epsilon'$  в инфракрасной области спектра, что наблюдалось также в других работах по изучению оптических свойств несплошных пленок [7, 14]. Таким образом, увеличение температуры подложки графена приводит к сливанию меди в частицы больших размеров и увеличению площади пустот в пленке, что вызывает уменьшение ширину ЛППР в наночастицах и уменьшение модуля  $\epsilon'$ .

Далее в работе были рассмотрены свойства пленок меди с толщиной 25 нм, при которой пленка гарантированно является перколированной, с целью создания и анализа проводящих сплошных пленок меди на графене. В результате осаждения медной пленки 25 нм на поверхность графена при скорости напыления 1 А/с, было обнаружено наличие пустот и щелей в структуре пленки, как видно из рис. 3(а). Незаращение пустот при данной толщине, как и в случае с ультратонкими пленками меди менее 10 нм, вызвано высокой миграцией атомов меди на графене, приводящей к кластеризации меди и высокому порогу перколяции. Для создания большего числа нуклеационных центров меди на начальном этапе роста на поверхности графена и изменения кинетики роста было произведено осаждение меди при больших скоростях напыления в диапазоне от 1 до 15 А/с. Результаты

электронной микроскопии на рис. 3(а) показывают сравнение морфологии пленок меди 25 нм, полученных при малой и большой скорости напыления, и демонстрируют образование сплошной и свободной от пустот пленки в результате повышения скорости. Наличие пустот в пленке металла негативно сказывается на величине проводимости пленки, т.к. возрастают омические потери, связанные с дефектами и разрывами в металле. В работе для изучения электрических свойств медных пленок 25 нм, полученных при разных скоростях напыления, было измерено их поверхностное сопротивление с использованием 4-х точечного зондового метода. Измерения производились для пленок одинаковой толщины, осажденных на стекле и графене. На рис. 3(б) приведены зависимости поверхностного сопротивления пленок, полученных при разных скоростях напыления.

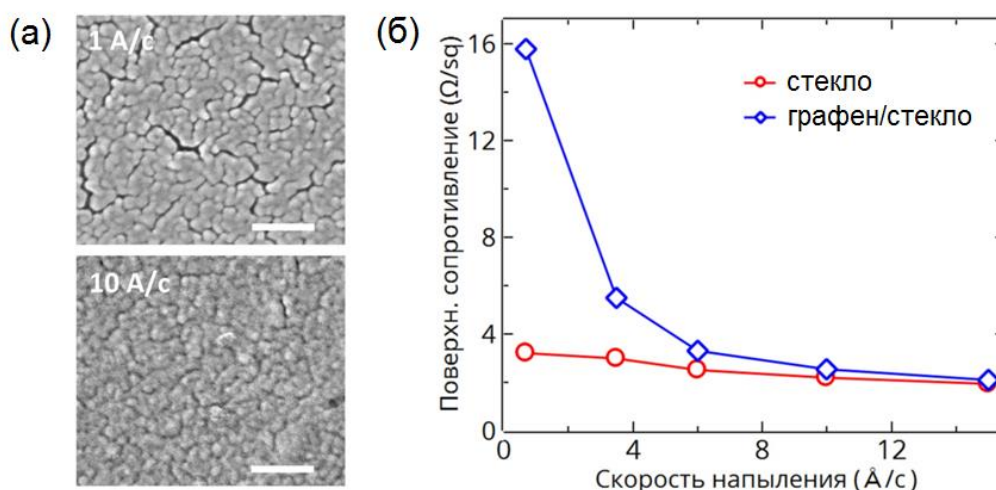


Рис. 3. (а) Результаты СЭМ поверхности пленок меди на графене толщиной 25 нм, полученных при скоростях напыления 1 А/с и 10 А/с. (б) Измерения поверхностного сопротивления медных пленок толщиной 25 нм на графене и стекле в зависимости от скорости их напыления.

Из анализа зависимости сопротивления пленок меди на рис. 3(б) можно установить, что увеличение скорости напыления существенно влияет на сопротивление в случае пленок на поверхности графена, по сравнению с пленками на стекле. При этом наблюдается резкое уменьшение поверхностного сопротивления (в 8 раз) с ростом скорости осаждения: минимальное сопротивление медной пленки на графене достигается при скорости около



15 А/с и равно сопротивлению пленки, осажденной на стекле при той же скорости. Данные результаты показывают возможность осаждения сплошных тонких пленок меди на графене, имеющих сопротивление, сравнимое с пленками на стекле.

#### 4. Заключение

В работе было проведено исследование оптических свойств и морфологии ультратонких пленок меди с толщиной до 10 нм, осажденных на поверхности графена и стекла, и продемонстрировано влияние подслоя графена на свойства медных пленок при малых толщинах. Морфология медной пленки на графене, полученная с помощью СЭМ, и измеренные оптические свойства: эффективные диэлектрические проницаемости  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и коэффициент пропускания, показывают наличие изолированных наночастиц меди. Повышение температуры подложки на 150 °С при напылении приводит увеличению наночастиц и улучшению характеристики ЛППР в пленке меди на графене, что может быть использовано в методе создания эффективных подложек для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света на основе металлических наночастиц, а также для разработки фотодетекторов и оптических сенсоров с графеном. В работе показано, что для создания сплошной тонкой пленки меди 25 нм с низким поверхностным сопротивлением необходимо повышение скорости осаждения меди на порядок. Были проведены измерения поверхностного сопротивления и морфология пленок меди на графене и стекле, в зависимости от скорости напыления, которые показывают уменьшение сопротивления пленки с ростом скорости. Представленный в работе анализ свойств пленок с толщиной 8 нм и 25 нм демонстрируют значительное отличие кинетики роста пленок меди на CVD графене от роста стандартной подложки, которое необходимо учитывать при создании структур, включающих графен и медные пленки, таких как проводящие контакты и высокоотражающие поверхности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-37-00308\19 мол\_а.

## Литература

1. Yun J., Ultrathin Metal films for Transparent Electrodes of Flexible Optoelectronic Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2017. Vol. 27. P. 1606641.
2. Fang X., Mak C.L., Dai J., Li K., Ye H., Leung C.W. ITO/Au/ITO Sandwich Structure for Near-Infrared Plasmonics. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 15743-15752.
3. Kossoy A., Merk V., Simakov D., Leosson K., Kéna-Cohen S., Maier S.A. Optical and Structural Properties of Ultra-thin Gold Films. *Adv. Optical Mater.* 2015. Vol. 7. P. 71-77.
4. Malureanu R., Lavrinenko A. Ultra-thin films for plasmonics: A technology overview. *Nanotechnol. Rev.* 2015. Vol. 4. P. 1-17.
5. Grigorenko A.N., Polini M., Novoselov K.S. Graphene plasmonics. *Nature Photon.* 2012. Vol. 6. P. 749-758.
6. Li X., Zhu J., Wei B. Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications. *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45. P. 3145.
7. Yakubovsky D.I., Stebunov Y.V., Kirtaev R.V., Ermolaev G.A., Mironov M.S., Novikov S.M., Arsenin A.V., Volkov V.S. Ultrathin and Ultrasmooth Gold Films on Monolayer MoS<sub>2</sub>. *Adv. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 6. P. 1900196.
8. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 183–191.
9. Echtermeyer T.J., Britnell L., Jasnó P.K., Lombardo A., Gorbachev R.V., Grigorenko A.N., Geim A.K., Ferrari A.C., Novoselov K.S. Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene. *Nat. Commun.* 2011. Vol. 2. P. 458.
10. Fang Z., Liu Z., Wang Y., Ajayan P.M., Nordlander P., Halas N.J. Graphene-antenna sandwich photodetector. *Nano Lett.* 2012. Vol. 12. P. 3808–3813.
11. Ruffino F., Giannazzo F. A review on metal nanoparticles nucleation and growth on/in graphene. *Crystals.* 2017. Vol. 7. P. 219.

12. Zhou H., Qiu C., Liu Z., Yang H., Hu L., Liu J., Gu G., Sun L. Thickness-dependent morphologies of gold on N-layer graphenes. *J. Am. Chem. Soc.*–2009. Vol. 32. P. 944-946.
13. Hodas M., Siffalovic P., Jergel M., Pelletta M., Halahovets Y., Vegso K., Kotlar M., Majkova E. Kinetics of copper growth on graphene revealed by time-resolved small-angle x-ray scattering. *Phys. Rev. B.* 2017. Vol. 95. P. 035424.
14. Yakubovsky D.I., Stebunov Y.V., Kirtaev R.V., Voronin K.V., Voronov A.A., Arsenin A.V., Volkov V.S. Graphene-Supported Thin Metal Films for Nanophotonics and Optoelectronics. *Nanomaterials.* 2018. Vol. 8(12).
15. Tatarkin DE., Yakubovsky D.I., Ermolaev G.A., Stebunov Y.V., Voronov A.A., Arsenin A.V, Volkov V.S., Novikov S.M. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Hybrid Graphene/Gold Substrates near the Percolation Threshold. *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10. P. 164.

**Для цитирования:**

Якубовский Д.И., Киртаев Р.В. Исследование влияния подслоя графена на морфологию, оптические и электрические свойства тонких медных пленок. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2020. №3. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/mar20/14/text.pdf>. DOI 10.30898/1684-1719.2020.3.14