08

Изменение сопротивления тонких пленок Bi_2Se_3 и гетероструктур Bi_2Se_3 на графене при растягивающих деформациях

© Н.А. Небогатикова,[1] И.В. Антонова,[1,2] Р.А. Соотс,[1] К.А. Кох,[3] Е.С. Климова,[3] В.А. Володин[1,4]

[1] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
[2] Новосибирский государственный технический университет,
630087 Новосибирск, Россия
[3] Институт геологии и минералогии им. С.Л. Соболева СО РАН,
630058 Новосибирск, Россия
[4] Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: nadonebo@gmail.com, nadonebo@isp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 13 ноября 2023 г.
В окончательной редакции 8 декабря 2023 г.
Принято к публикации 18 декабря 2023 г.

Создание вертикальных гетероструктур Bi_2Se_3 на графене, полученных методом физического осаждения из газовой фазы, приводит не только к более совершенной структуре и проводимости слоя Bi_2Se_3, но и к улучшению механических свойств. Пленки Bi_2Se_3 с толщиной 20−40 nm на CVD-графене слабо меняли свое сопротивление при растягивающих деформациях, создаваемых при изгибе структур. Было установлено, что сопротивление возрастает всего на 20−30% при растяжении до 3.3%. При выращивании Bi_2Se_3 на слое напечатанного графена сформирована неоднородная по площади и толщине пленка Bi_2Se_3, трескающаяся при деформации более 1.5%.

Ключевые слова: вертикальные гетероструктуры, Bi_2Se_3 на графене, растягивающие деформации, изменение сопротивления.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57081.281-23

Введение

Развитие технологий синтеза или послойного выращивания вертикальных гетероструктур из различных 2*D*-материалов является одним из основных направлений развития современной наноэлектроники [1,2]. В настоящее время графен широко используется в качестве подложки для выращивания 2*D*-материалов или квантовых точек. Графен, как правило, увеличивает скорость роста, улучшает структуру выращиваемых материалов или заметно влияет на свойства выращиваемого слоя [3–6]. В настоящее время гетероструктуры топологический изолятор (в частности, Bi_2Se_3) / графен рассматриваются как способ объединения спин-зависимых свойств топологического изолятора с высокой подвижностью электронов в графене [5]. Было продемонстрировано, что графен обеспечивает качественную границу раздела с толстыми пленками Bi_2Se_3 и высокую подвижность носителей заряда на топологических состояниях поверхности при низкой температуре [6–8]. Помимо спинтроники, двухслойные тонкие пленки имеют большой потенциал для использования в вертикальных гетероструктурах из 2*D*-материалов в качестве канала с высокой проводимостью.

Слои Bi_2Se_3, как известно из литературы, имеют относительно низкие механические характеристики: модуль Юнга $E = 70.3$ GPa (величина, характеризующая способность вещества сопротивляться продольному растяжению или сжатию при упругой деформации) и предел прочности на разрыв $\sim 0.0218-0.0417$ N/m [9,10]. Для графена модуль Юнга $E \approx 900-1200$ GPa и предел прочности на разрыв ~ 42 N/m [11–13]. Показано, что рост слоев MoS_2 на графене сопровождается улучшением механических свойств получаемой гетероструктуры (увеличение модуля Юнга, модуля изгиба, предела прочности при растяжении и деформации), т. е. наблюдается механическое усиление гетероструктур, обеспечиваемое слоем графена [14].

В настоящей работе рассмотрен рост гетероструктур топологического изолятора Bi_2Se_3 и влияние наличия либо отсутствия слоя графена на гибкость получаемых гетероструктур. Как обсуждалось в работе [6], наблюдается селективный рост слоев Bi_2Se_3 на графене, что позволяет получить слои с высокой проводимостью и подвижностью носителей заряда. В настоящей работе приводятся результаты исследования слоев Bi_2Se_3 или гетероструктур Bi_2Se_3/G (здесь и далее „G“ означает графен), перенесенных на гибкую подложку полиэтилентерефталата (ПЭТ). Показано, что рост Bi_2Se_3 на CVD-графене приводит к значительному уменьшению реакции структуры (изменению сопротивления) на деформации растяжения, возникающие при изгибе.

Параметры исследованных гетероструктур: толщины выращенных или напечатанных слоев графена G и Bi_2Se_3, G1 — CVD-графен, G2 — напечатанный слой графена, слоевое сопротивление гетероструктур ρ и их сопротивление R до и после переноса на гибкую подложку соответственно

Образцы	Способ переноса	Толщина слоя графена, nm	Толщина Bi_2Se_3, nm	ρ (структуры на SiO_2/Si), kΩ/sq	R (структуры на ПЭТ), kΩ
BS/PET	Ламинатор	–	20–40	0.9–1.5	10–30
BS/G1/PET	Поликарбонат	∼ 1	20–40	0.5–1.2	7–150
BS/G2/PET	Поликарбонат	6–8	20–40	1–3	5–20

1. Методики создания образцов и их исследования

В настоящей работе были использованы два типа графеновых слоев:

1. Графен был выращен на меди методом CVD и затем перенесен на подложку SiO_2/Si для роста второго слоя из Bi_2Se_3.

2. С использованием частиц мультиграфена толщиной от 0.4 до 3 nm и размером 100–400 nm с помощью струйного 2D-принтера на поверхности подложки SiO_2/Si печатался слой, толщина напечатанного слоя составляла ∼ 6–8 nm.

Гетероструктуры Bi_2Se_3 на графене (BS/G) были получены путем осаждения из газовой фазы при 500°C в рамках госзадания ИГМ СО РАН 122041400031-2 [15]. Время роста составляло 1–1.5 h. Толщина выращенного слоя определялась с использованием атомно-силового микроскопа и составляла 20–40 nm. По мере удаления от источника толщина слоя Bi_2Se_3 уменьшалась. Для переноса гетероструктур на гибкую подложку ПЭТ использовалась пленка поликарбоната с ее последующим удалением в хлороформе. Для сравнения использовались слои Bi_2Se_3, выращенные на слюде, и перенесенные на ПЭТ с использованием ламинатора.

Таким образом, в настоящей работе были использованы три типа образцов, их данные и условные обозначения приведены в таблице. Нужно отметить, что графен и пленка напечатанного графена имела p-тип проводимости, а выращенные слои Bi_2Se_3 — n-тип проводимости, т. е. для гетероструктур формировался вертикальный p–n-переход.

Для 2D-печати слоев графена был использован струйный принтер DMP-2831 Dimatix FUJIFILM (Fujifilm, Lebanon, PA, USA). CVD-графен был приобретен в компании Русграфен, Москва. Анализ морфологии поверхности слоев и структур, а также измерение толщины выращенных слоев проводились с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver PRO NT-MD в контактном и полуконтактном режимах. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) при возбуждении излучением с длиной волны 532 nm были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с детектором LN/CCD. Для измерения вольт-амперных характеристик использовался пикоамперметр Keithley (модель 6485), а к пленкам создавались два контакта из серебряной пасты. Для диагностики выращенных пленок рассчитывалось слоевое сопротивление $\rho = RW/L$ (в Ω/sq), где R — измеренное сопротивление выращенной пленки, W и L — ширина и длина тестируемой структуры соответственно. В случае тестирования исходных пленок или структур большой площади использовалась четырехзондовая головка JANDEL и тестовая установка HM21 (Jandel Engineering Limited, Лимслейд, Великобритания), измерения проводились при комнатной температуре.

Деформация для тестирования слоев и гетероструктур создавалась путем изгиба структур. Формула, по которой вычисляется растягивающая деформация в работе: $\varepsilon = d/2R$, где d — толщина структуры, R — радиус изгиба подложки. Толщина гибкой подложки ПЭТ составляла 100 μm, толщиной слоев графена и Bi_2Se_3 на фоне подложки можно пренебречь.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлены спектры КРС для подложки ПЭТ и для слоя Bi_2Se_3, перенесенного на подложку ПЭТ. В спектрах для слоя Bi_2Se_3 наблюдались три характерных пика при 71, 130 и 173 cm^{-1}, которые соответствуют внеплоскостной колебательной моде (A^1_{1g}) пары Bi-Se, плоской моде (E^2_g) и моде (A^2_{1g}) колебаний решетки ромбоэдров Bi_2Se_3 [16]. Пик в области 250–300 cm^{-1}, связанный с окислением Bi_2Se_3, в спектрах КРС отсутствует. Типичный спектр КРС для исходного слоя напечатанного графена приведен на вставке рис. 1, *d*. Спектры КРС для гетероструктур BS/G1 и BS/G2 приведены на рис. 1, *c, d*. Пики D, G и 2D соответствуют графену [17,18]. Линия G (∼ 1580 cm^{-1}) соответствует моде колебаний C–C в плоскости графена, и процесс ее возникновения является типичным процессом первого порядка, а пик 2D связан с междолинными процессами КРС второго порядка. Для высококачественного CVD-графена характерны низкая интенсивность связанного с дефектами пика D и высокое отношение интенсивности пика 2D к интенсивности пика G. Высокая интенсивность пика D по сравнению с интенсивностью пика G на вставке рис. 1, *d* для напечатанного графена обусловлена использованием относительно мелких частиц графена при печати графенового слоя. Такая зависимость связана

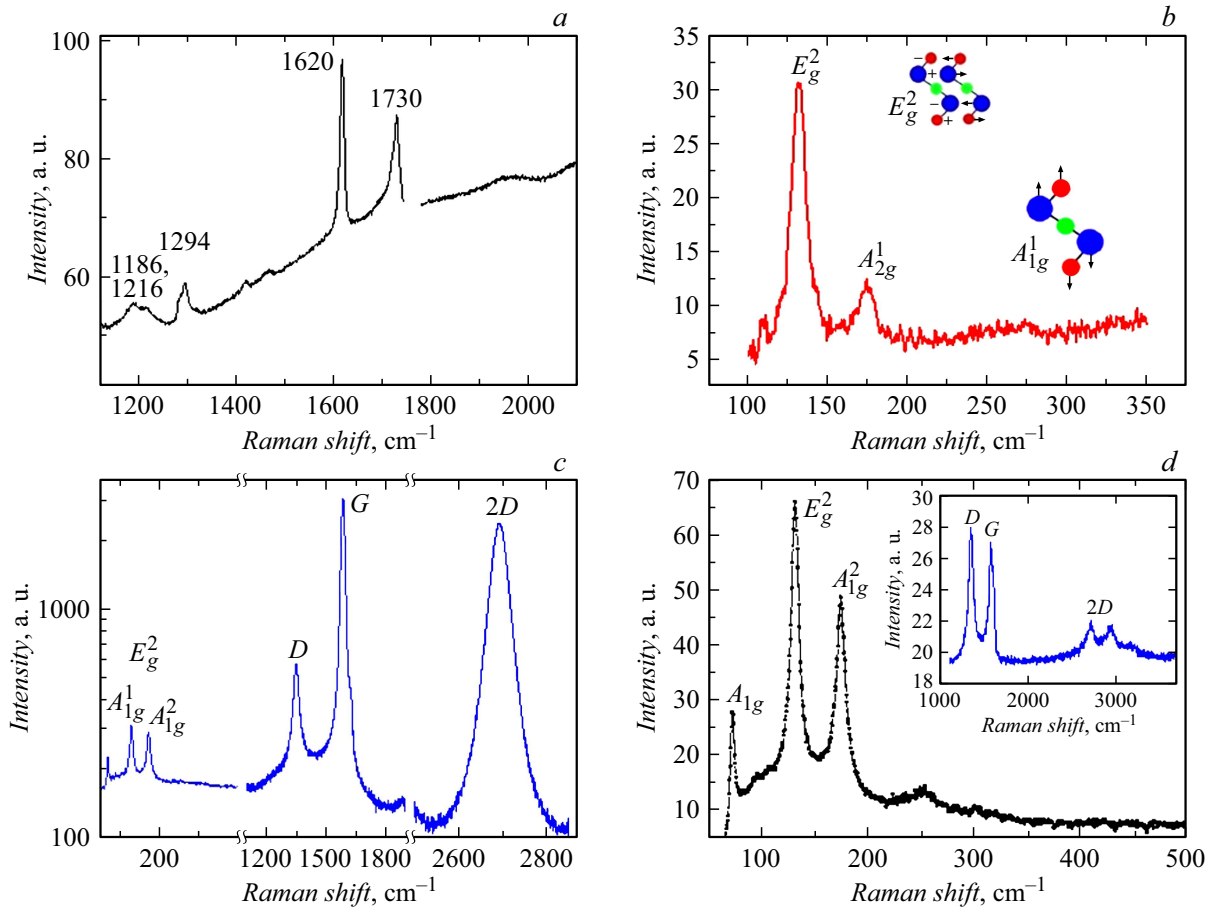

Рис. 1. Спектры КРС для гибкой подложки ПЭТ (*a*) и пленки Bi_2Se_3, выращенной на слюде и перенесенной на ПЭТ (*b*); *c* — спектры КРС для пленок Bi_2Se_3 на CVD-графене; *d* — спектры КРС для пленок Bi_2Se_3 на напечатанном графене. Вставка соответствует диапазону пиков, связанных с графеном.

с тем, что для частиц с малым латеральным размером доля краевых атомов с оборванными связями на единицу площади материала существенно выше по сравнению с более крупными в диаметре частицами или слоями.

АСМ-изображения для пленок Bi_2Se_3, выращенных поверх разного вида графеновых слоев, приведены на рис. 2. В случае роста на CVD-графене пленка формируется более ровной, чем при росте на напечатанном графене. В случае роста на напечатанном графене Bi_2Se_3 сначала растет на каждой частице графена индивидуально и только потом срастается в единую пленку. В случае роста слоя Bi_2Se_3 на CVD-графене (рис. 2, *a*) наблюдается селективный рост, когда скорость роста на поверхности графена заметно выше скорости роста на SiO_2/Si. После переноса полученных гетероструктур на гибкую подложку было проведено измерение их сопротивлений в зависимости от растягивающих деформаций, возникающих при изгибе. На рис. 3–5 представлены вольт-амперные характеристики и величина сопротивления для структур BS/PET, BS/G1/PET и BS/G2/PET в зависимости от изгиба структур.

На рис. 3 видно, что для структуры BS/PET (слой Bi_2Se_3 после переноса на ПЭТ, без графенового слоя) деформации приводят к резкому уменьшению тока через структуру, т. е. к росту сопротивления слоя. При увеличении деформации растяжения более 1.7% сопротивление возрастало от 15 до 33 kΩ, что составляет 120%. Т. е. изменения сопротивления были достаточно сильные. Повторные измерения при радиусе изгиба 1.5 mm (деформация 1.7%) показали, что происходит дальнейшая деградация слоя при удержании его в изогнутом состоянии. Измерения были проведены на нескольких образцах и такой резкий рост сопротивления, как приведен на рис. 3, *b*, воспроизводился на всех образцах. Снятие деформации еще приводило к восстановлению исходного сопротивления. Деформации $\sim 2\%$ и более приводили к необратимому росту сопротивления из-за разрывов слоя Bi_2Se_3.

Изменение сопротивления гетероструктур BS/G2/PET в условиях растягивающей деформации представлено на рис. 4. Как было отмечено выше, в случае роста на напечатанном графене Bi_2Se_3 растет на каждой частице графена индивидуально и постепенно срастается в единую пленку. Сопротивление меняется значительно уже при растягивающих деформациях более 1.5%. Причем восстановления сопротивления не наблюдается.

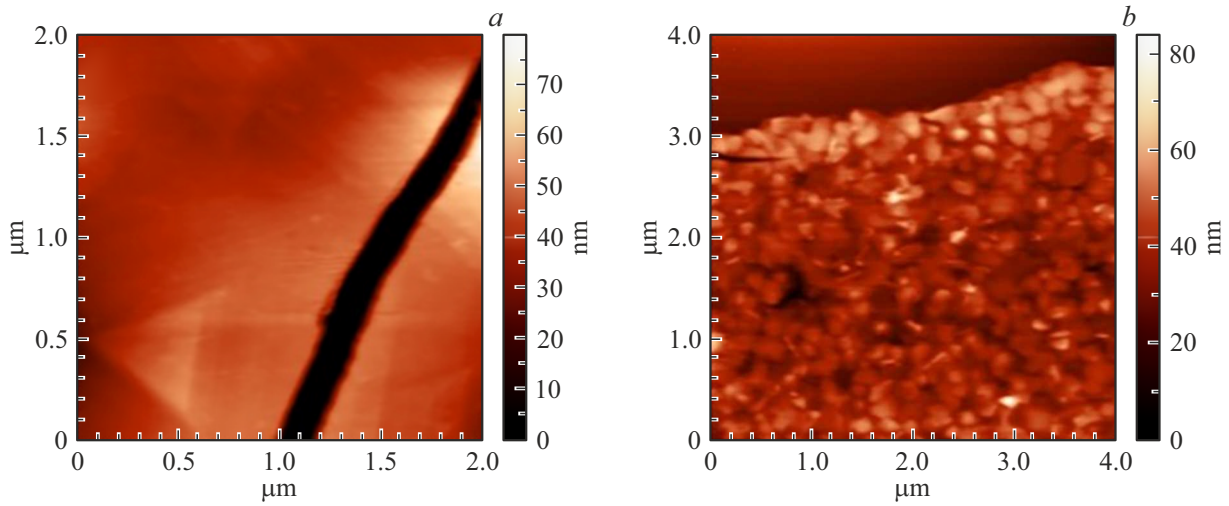

Рис. 2. Изображения поверхности слоев Bi_2Se_3, полученные с помощью АСМ: *a* — структура BS/G1/PET (слой Bi_2Se_3 выращен поверх CVD-графена); *b* — структура BS/G2/PET (слой Bi_2Se_3 выращен на поверхности напечатанного графена). Слои Bi_2Se_3 были выращены при одинаковых режимах роста, после роста полученные структуры были перенесены на гибкую подложку ПЭТ.

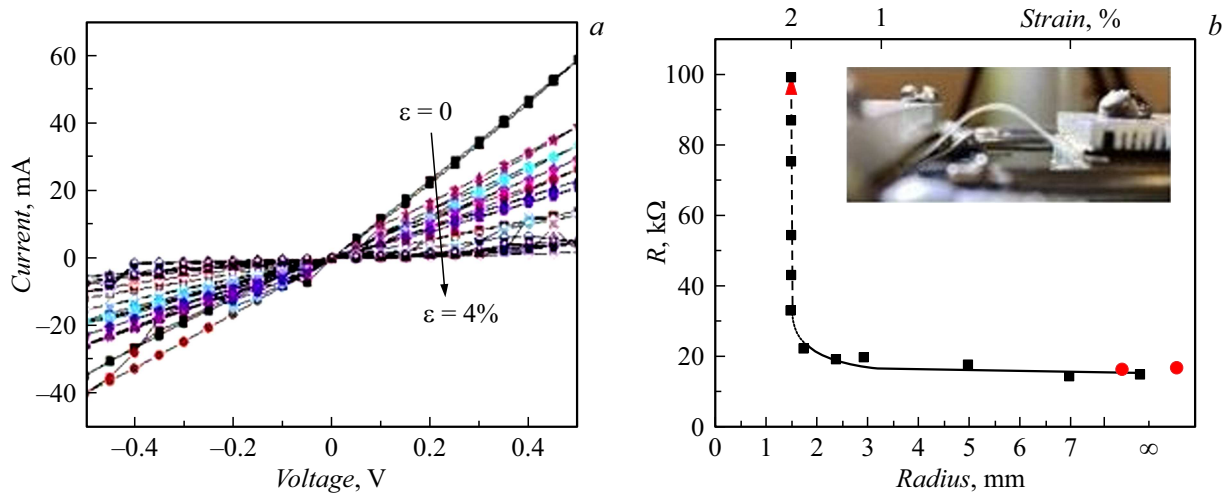

Рис. 3. *a* — вольт-амперные характеристики до изгибов и при разных деформациях для структуры BS/PET (отсутствует слой графена); *b* — зависимость сопротивления от радиуса изгиба (растягивающей деформации). Красные точки соответствуют сопротивлению структуры после снятия деформации. Красной стрелкой отмечен рост сопротивления при повторных деформациях. На вставке — фотография измеряемой структуры.

Это может быть связано с нарушениями структуры пленки в наиболее тонких и хрупких местах соединения отдельных частиц.

На рис. 5 приведены данные по изменению сопротивления в двух структурах BS/G1/PET, выращенных на поверхности CVD-графена, в зависимости от радиуса изгиба и при постепенном снятии деформации. Структуры имели разные геометрические параметры и, по-видимому, разную дефектность слоя графена. Видно, что изгиб вплоть до радиуса 1.5 mm (соответствует деформации 3.2%) приводит к относительно слабому росту сопротивления для обоих образцов, величина роста составляет $\sim 20-30\%$. После снятия деформации сопротивление полностью восстанавливалось.

Проводя сравнение трех типов исследованных структур с толщиной Bi_2Se_3 20–40 nm, нужно констатировать, что использование подслоя CVD-графена значительно уменьшает изменение сопротивления (до 20–25%) при растяжении до 3.3% (структура BS/G1/PET). Структура без графена (BS/PET) выдерживала только 1.7% растягивающие деформации. Структура на напечатанном графене (BS/G2/PET) из-за неоднородностей слоя Bi_2Se_3 по толщине в областях соединения частиц, растущих на отдельных частицах графена, продемонстрировала необратимый рост сопротивления при растяжении 1.5%.

Более стабильные свойства слоев Bi_2Se_3, выращенных на CVD-графене, не связаны с простым участием гра-

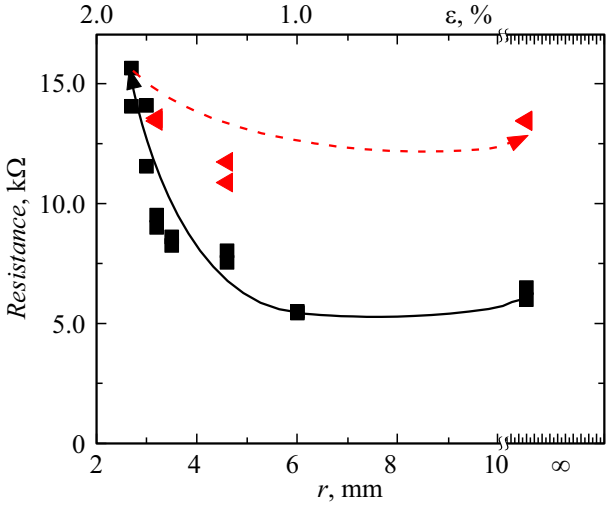

Рис. 4. Зависимость сопротивления от радиуса изгиба r (или растягивающей деформации ε) для структуры BS/G2/PET, выращенной на слое напечатанного графена. Квадратные точки соответствуют уменьшению радиуса изгиба (росту величины растягивающих деформаций). Треугольные символы соответствуют измерениям сопротивления при уменьшении величины деформации.

фена в проводимости, так как Bi_2Se_3 и графен имеют разные типы проводимости (Bi_2Se_3 — n-тип проводимости и графен — p-тип проводимости). Причина связана с улучшенными свойствами слоя Bi_2Se_3 при росте непосредственно на графене, и, в частности, с более высокой подвижностью носителей заряда в слоях Bi_2Se_3 и лучшей структурой слоев [19]. Незначительный и обратимый рост сопротивления в гетероструктурах BS/G1/PET связан с известным уменьшением проводимости и подвижности носителей в 2D-материалах при растягивающих деформациях [20].

Таким образом, демонстрируется значительное улучшение механических свойств тонких слоев топологического изолятора Bi_2Se_3 при его росте на CVD-графене, что позволяет говорить о возможности использования этих слоев для гибкой электроники.

Выводы

Использование гетероструктур Bi_2Se_3 на CVD-графене приводит не только к лучшей структуре и высокой проводимости слоя Bi_2Se_3, но и к улучшению его механических свойств. В результате пленки Bi_2Se_3 с толщиной 20–40 nm на CVD-графене слабо меняли свое сопротивление при растягивающих деформациях, создаваемых при изгибе структур. Было установлено, что сопротивление возрастает на 20–25% при растяжении до 3%. Аналогичные пленки Bi_2Se_3 без графена выдерживали только 2% растяжение. В структурах на напечатанном графене из-за неоднородностей слоя Bi_2Se_3 по толщине в областях соединения частиц, растущих на отдельных частицах графена, по-видимому, наблюдается частичное разрушение этих соединений с необратимым ростом сопротивления. Таким образом, гетероструктуры Bi_2Se_3 на CVD-графене перспективны для использования в гибкой электронике.

Благодарности

Спектры комбинационного рассеяния света записаны с использованием оборудования Центра коллективного пользования „ВТАН“ Новосибирского государственного университета.

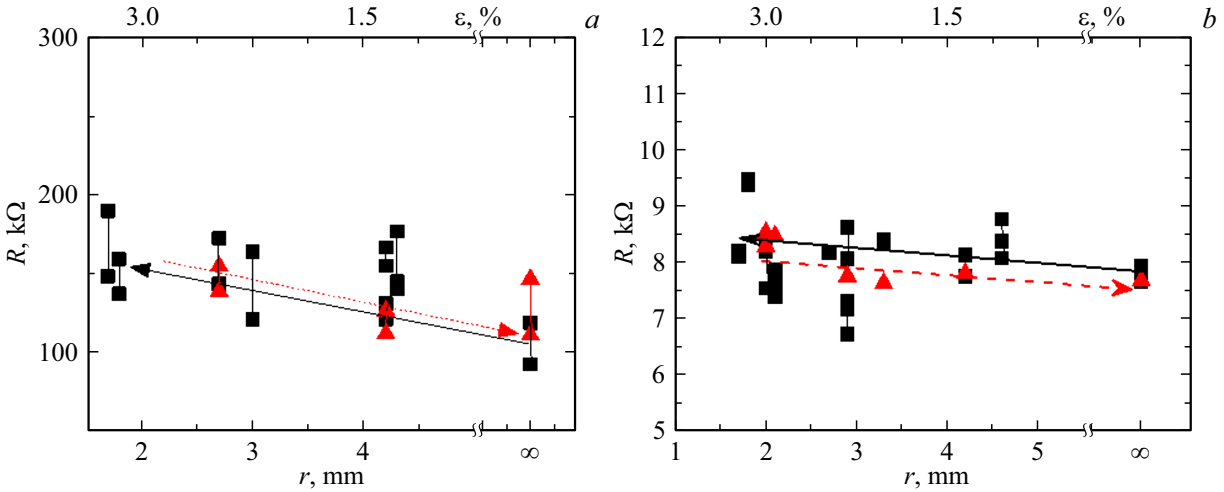

Рис. 5. Зависимость сопротивления от радиуса изгиба r (растягивающей деформации ε) для двух структур BS/G1/PET. Квадратные точки соответствуют уменьшению радиуса изгиба (росту величины растягивающих деформаций), стрелка указывает направление изменений деформации. Треугольными символами и пунктирной стрелкой отмечен обратный ход измерений сопротивления при уменьшении деформации.

Финансирование работы

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (075-15-2020-797, 13.1902.21.0024).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. Li, X. Wang, J.-B. Xu, H. Zhu. Appl. Phys. Rev., **4**, 021306 (2017). DOI: 10.1063/1.4983646
[2] T.D. Thanh, N.D. Chuong, H.V. Hien, T. Kshetri, L.H. Tuan, N.H. Kim, J.H. Lee. Prog. Mat. Sci., **96**, 51 (2018). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.007
[3] J.A. Miwa, M. Dendzik, S.S. Grönborg, M. Bianchi, J.V. Lauritsen, P. Hofmann, S. Ulstrup. ACS Nano, **9** (6), 6502 (2015). DOI: 10.1021/acsnano.5b02345
[4] J.M. Woods, Y. Jung, Y.J. Xie, W. Liu, Y. Liu, H. Wang, J.J. Cha. ACS Nano, **10** (2), 2004 (2016). DOI: 10.1021/acsnano.5b06126
[5] C. Zhang, C. Li, J. Yu, S. Jiang, S. Xu, C. Yang, Y.J. Liu, X. Gao, A. Liu, B. Man. Sens. Actuat. B Chem., **258**, 163 (2018). DOI: 10.1016/j.snb.2017.11.080
[6] I.V. Antonova, K.A. Kokh, N.A. Nebogatikova, E.A. Suprun, V.A. Golyshov, O.E. Tereshenko. Crystal Growth and Design, **22** (9), 5335 (2022). DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00431
[7] X. Gao, M. Zhou, Y. Cheng, G. Ji. Philosophical Magazine, **96** (2), 208 (2016). DOI: 10.1080/14786435.2015.1128126
[8] A. Politano, G. Chiarello. Nano Research, **8**, 1847 (2015) DOI: 10.1007/s12274-014-0691-9
[9] K. Song, D. Soriano, A.W. Cummings, R. Robles, P. Ordejón, S. Roche. Nano Lett., **18** (3), 2033 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b05482
[10] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. Science, **321** (5887), 385 (2008). DOI: 10.1126/science.1157996.
[11] H. Qiao, J. Yuan, Z. Xu, C. Chen, S. Lin, Y. Wang, J. Song, Y. Liu, Q. Khan, H.Y. Hoh, C.-X. Pan, S. Li, Q. Bao. ACS Nano, **9** (2), 1886 (2015). DOI: 10.1021/nn506920z
[12] G. Cao. Polymers, **6** (9), 2404 (2014). DOI: 10.3390/polym6092404
[13] H. Yan, C. Vajner, M. Kuhlman, L. Guo, L. Li, P.T. Araujo, H.-T. Wang. Appl. Phys. Lett., **109** (3), 032103 (2016). DOI: 10.1063/1.4958986
[14] R.M. Elder, M.R. Neupane, T.L. Chantawansri. Appl. Phys. Lett., **107** (7), 073101 (2015). DOI: 10.1063/1.4928752
[15] K.A. Kokh, N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, D.A. Kustov, V.A. Golyashov, E.S. Goldyreva, N.P. Stepina, V.V. Kirienko, O.E. Tereshchenko. Materials Research Bulletin, **129**, 110906 (2020). DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.110906
[16] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J. Wang, M.S. Dresselhaus, Q. Xiong. Nano Lett., **11** (6), 2407 (2011). DOI: 10.1021/nl200773n
[17] S. Ryu, J. Maultzsch, M.Y. Han, P. Kim, L.E. Brus. ACS Nano, **5** (5), 4123 (2011). DOI: 10.1021/nn200799y
[18] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phys. Rev B, **61** (20), 14095 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095
[19] I.V. Antonova, N.A. Nebogatikova, N.P. Stepina, V.A. Volodin, V.V. Kirienko, M.G. Rybin, E.D. Obrazstova, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, O.E. Tereshchenko. J. Mater. Sci., **56**, 9330 (2021). DOI: 10.1007/s10853-021-05836-y
[20] X. He, L. Gao, N. Tang, J. Duan, F. Xu, X. Wang, X. Yang, W. Ge, B. Shen. Appl. Phys. Lett., **105** (8), 083108 (2014). DOI: 10.1063/1.4894082