

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА: ОСАЖДЕНИЕ И ОТЖИГ

© 2024 г. Е.Г. Шустин^{1,*}¹ Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал

*E-mail: shustin2005@ya.ru

Поступила в редакцию 23 апреля 2024 г.

После доработки 10 июня 2024 г.

Принята к публикации 10 июня 2024 г.

Обзор посвящен анализу роли высокотемпературного отжига в технологиях получения графеновых пленок и создания структур для нанoeлектроники на их основе. Как известно, один из способов получения графена – высокотемпературный отжиг монокристаллов Si C. Этот метод позволяет получать высококачественные графеновые пленки, но существенными недостатками этого метода являются высокая температура отжига и малые размеры монокристаллических доменов получаемого графена. Все более широкое распространение получает способ получения графена путем отжига структур с твердыми углеродными слоями, нанесенными на пленку никеля на диэлектрической подложке, с последующим удалением никеля химическим травлением. Отжиг графеновых пленок, независимо от способа их получения, является средством очистки поверхности графена от адсорбированных загрязнений и улучшения его кристаллической структуры. Выявлено, что отжиг может приводить к разным результатам для изолированных графеновых пленок и для графеновых структур, предназначенных для применения в устройствах нанoeлектроники.

Ключевые слова: нанoeлектроника, двумерные материалы, технология производства, графен

DOI: 10.31857/S0544126924050102

1. ВВЕДЕНИЕ

Сразу после открытия возможности получения графена в виде стабильной структуры и получения его первых образцов [1, 2] в мировом научном сообществе начался поиск воспроизводимых методов массового производства структурно совершенных монокристаллических графеновых пленок, пригодных для создания электронных устройств. Графен привлекает внимание как материал для следующего поколения приборов нанoeлектроники и фотоники из-за его уникальных электронных и оптических свойств: высокая подвижность электронов, на порядок превышающая достижимые значения всех полупроводников, высокая теплопроводность, оптическая прозрачность. Как хорошо известно, электронные свойства графеновых пленок зависят от количества графеновых слоев, от плотности структурных дефектов, а также от контакта графеновой пленки с подложкой и проводниками.

Для синтеза графена наиболее распространены два основных метода: высокотемпературный отжиг монокристаллов SiC, при котором с поверхности кристалла испаряется кремний и формируется на нем решетка графена; и метод CVD (химическое осаждение из паровой фазы), который заключается в формировании пленок графена на подложках из переходных металлов с константой кристалли-

ческой решетки, наиболее близкой к константе графена (2,46 Å).

Здесь нет необходимости описывать свойства графена: подробную информацию о его свойствах и способах его получения можно найти в многих обзорах (см., например, [3–6]). В [6] представлены предприятия, которые уже производят графен для промышленного применения в многих областях техники: солнечной энергетике, терморегулировании, в биологических приложениях и других областях. Пока такие пленки не могут быть использованы в промышленной электронике, но уже используются в качестве защитных покрытий и как прозрачные электроды для солнечных батарей. Однако все разработанные пленки имеют размеры кристаллитов, не превышающие 1 мкм, хотя опытные образцы таких приборов демонстрируют их уникальные свойства и параметры.

Наноразмерные графитовые пленки получили названия: однослойный графен (single-layer graphene – SLG), двухслойный графен (bi-layer graphene – BLG) и многослойный графен (few-layer graphene – FLG). Применение SLG в электронных устройствах вряд ли возможно из-за отсутствия запрещенной зоны. По сравнению с SLG, BLG не только обладает большинством преимуществ, но и имеет свои особенности [7, 8]. Запрещенная зона

BLG легко открывается, что имеет большое значение для практического использования. В последние годы были обнаружены сверхпроводниковые свойства BLG [9].

2. ГРАФЕН НА SiC

Одним из самых популярных методов выращивания графена является отжиг монокристалла SiC [10]. Высокотемпературный отжиг монокристаллов SiC после испарения кремния с поверхности кристалла приводит к образованию решетки графена на поверхности кристалла SiC. Обе поверхности кристалла (Si (0001) и C (0001)) при отжиге при высоких температурах (> 1000 °C) в сверхвысоком вакууме, графитизируются при испарении Si.

Следуя [10–12], укажем, что получение графена на SiC привлекательно тем, что этот материал является признанной подложкой для высокочастотной электроники, светоизлучающих устройств и радиационно-стойких устройств. Однако очень большое несоответствие постоянных решетки SiC (3,073 Å) и графена приводит к чрезмерному натяжению пленки и, как следствие, к дефектам ее структуры. Недостатком этой технологии является также стоимость пластин SiC и их меньший размер (обычно не более 4 дюймов) по сравнению с пластинами Si. Один из подходов к снижению стоимости подложки — это выращивание тонких слоев SiC на сапфире с последующим термическим разложением для получения FLG. Другой подход состоит в выращивании SiC на кремнии, но SiC на кремнии обычно имеет кубическую форму, что затрудняет получение непрерывного высококачественного графена из-за искривления и растрескиванию.

Обе поверхности (Si(0001) и C(0001)) при высокотемпературном отжиге (> 1000 °C) в сверхвысоком вакууме преобразуются в графит из-за испарения кремния. В [13] был выращен однослойный графен (SLG) синтезированный на поверхности эпитаксиальных пленок монокристаллического кубического карбида кремния, предварительно выращенных на пластинах Si(001) с доменами ~ 100 мкм². Однако этот размер, вероятно, является пределом для структурно совершенных графеновых пленок при производстве этим способом.

3. МЕТОД CVD И PECVD СИНТЕЗА

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) — один из наиболее часто используемых методов крупномасштабного промышленного производства тонких полупроводниковых материалов. Этот метод также является одним из основных методов получения графеновых пленок. Было приложено очень много усилий для выращивания графена большой площади (масштаба сантиметров) с использованием различных углеводородных предшественников, с применением

различных металлов в качестве подложек. На этих подложках были созданы пленки SLG и FLG.

Теме CVD и PECVD синтеза графена посвящено много обзоров, поэтому здесь мы освещаем это направление достаточно кратко.

Первая статья о пленках графена, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), была опубликована в 2006 г. [14]. В этой работе для синтеза графена на никелевых фольгах использовался природный, экологически чистый и недорогой источник углерода — камфора. В процессе синтеза графена на никелевых фольгах использовалась газовая смесь H_2 и CH_4 . Полученные пленки графена были успешно перенесены на гибкую прозрачную подложку из полидиметилсилоксана, не меняя их свойств и показав 80% прозрачности в видимом спектре. При дальнейших исследованиях графен был синтезирован методом CVD на медной фольге с площадью 1 см² [15]. Позже в работе [16] сообщалось о формировании от трех до четырех слоев графена на поликристаллической никелевой фольге толщиной 500 мкм. Полученные в этих работах пленки были сильно дефектными как по структуре, так и по морфологии (с множественными складками и неоднородные по толщине). Однако эти работы открыли путь к синтезу графеновых пленок, который стал основным в последующие несколько лет.

Затем была разработана технология отделения этих пленок от металла и переноса их на диэлектрическую подложку при помощи связующей пленки полиметилметакрилата (ПММА) и химического вытравливания металлической подложки.

В качестве подложек использовались различные переходные металлы, наибольшее распространение получили никель, медь и кобальт. Графен переносился на различные диэлектрические подложки, что позволяло применять их в различных областях. A. Reina et al. [17] сообщили о масштабируемом и дешевом способе изготовления крупномасштабных ($\sim$ см²) однослойных или многослойных графеновых пленок методом CVD и переноса пленок на подложки. Количество слоев графена варьировалось от 1 до 12. Однослойные или двухслойные кристаллиты могли иметь поперечный размер до 1 мкм. После них были успешно приготовлены более крупномасштабные BLG [18–20] с площадью более 5×5 см² с двухслойным покрытием более 99%. В последующих многочисленных сообщениях размер графена был увеличен, вплоть до пленок площадью в кв. метры, полученных методом «roll to roll» [21]. Такие пленки создавались для использования в качестве прозрачных электродов и по своим электрофизическим параметрам не пригодны для использования в электронных приборах.

Графен осаждается при высокотемпературном ($T > 800$ °C) крекинге углеродсодержащих газов, в большинстве работ метана CH_4 , в смеси с водородом и часто с аргоном. Утверждалось, что концентрация водорода критически влияет на качество

получаемой пленки, однако анализ режимов синтеза показывает, что в успешных экспериментах по синтезу графена соотношение концентраций $H:CH_4$ варьировалось от 11:1 до 1:4 (см. табл. 1 из [22], источники данных представлены в этой статье).

Существенное различие между никелем и медью и другими переходными металлами заключается в заметной растворимости углерода в никеле (~0,6% при 1300 °C) и практическом отсутствии растворимости в меди и других металлах. Следовательно, механизм образования графена на этих металлах различен. На медных подложках графеновая пленка образуется при осаждении углерода в виде атомов, ионов и радикалов CH_x на поверхности подложки. На никеле происходит частичное растворение углерода в объеме металла с последующей его сегрегацией на поверхности при охлаждении подложки.

Толщина пленки зависит от растворимости углерода в этом металле, температуры, при которой углерод вводится, и скорости охлаждения. Поэтому для процесса CVD на никель весьма существенными являются толщина металла, времена нагрева и остывания подложки.

Последние достижения в выращивании графена с помощью термического CVD подтвердили воспроизводимость синтеза поликристаллического графена

на подложке сантиметрового масштаба и возможность успешного переноса на многие другие подложки, включая Si и SiO_2 . Эти разработки открывают новые возможности для применения графена в фотоэлектрической и гибкой электронике. Однако в ближайшем будущем необходимо решить вопрос эффективного управления количеством атомных слоев и их структурной однородностью, чтобы определить перспективы реальных применений.

Снижение температуры роста важно для большинства применений, особенно при рассмотрении процесса создания дополнительных металлооксидных полупроводниковых устройств (CMOS). Одним из наиболее распространенных и недорогих методов производства является технология плазмохимического осаждения из паровой фазы (PECVD) (см., например, [23]). Создание плазмы реагирующих газов позволяет осаждение при более низкой температуре подложки по сравнению с термическим CVD. Использование плазмы для уменьшения температуры во время роста и осаждения широко использовалось при выращивании графена. Методы PECVD применялись для выращивания графена при температуре подложки до 500 °C, что более приемлемо для крупномасштабного промышленного применения. В системах PECVD используется дуговая, высокочастотная

Таблица 1.

Характеристики процесса	Соотношение углеводорода и других компонентов ratio	Температура °C	Давление	Параметры результата
Тонкий графит на Ni	$H_2:CH_4$ 92:8	950	40–80 мТорр	Слой толщиной 1–2 нм DC
Графен на поликристаллическом никеле	$CH_4:H_2:Ar$: 0.15:1:2	1000	1 атм	3–4 –слойный графенг
Графен на никеле	$CH_4:H_2:Ar$: 550:65:200	1000	—	Поликристаллический графит большой площади
Графен на никеле с последующим травлением никеля	Поток Ar и H_2 в течение 10–20 мин.	900–1000		
Графен на MgO	$CH_4:Ar$: 1:4	1000	40 мТорр	5-слойный графит
Графен на меди	Поток смеси газов со скоростью 20–35 см ³ /с	1000	40–500 мТорр	Одно-, двух- и трехслойный графен
Графен на медной фольге большой площади	$H_2:CH_4$: 1:4	1000		
Roll-to-roll графен на гибкой подложке	Отжиг пленки Cu в среде $CH_4:H_2$ (3:1)	1000	90–460 мТорр	

и микроволновая плазма. Нижний предел температуры синтеза определяется значением $\sim 480^\circ\text{C}$, при котором образование поверхностного карбида преобладает над ростом графена.

В процессе в качестве подложек использовались Si, Ni, W, Mo и некоторые другие металлы. Плазмообразующая среда — $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$.

Поскольку эмиссия из плазмы высокоэнергичных ионов и УФ излучения может внести радиационные повреждения структуры пленки, необходимо разработать оборудование и выбрать режимы процесса, которые минимизируют это повреждение. С этой точки зрения наибольший интерес представляют технологии с удаленной плазмой, в которых область генерации плазмы (обычно УВЧ-разряд) отделена от реакционной камеры.

Однако все описанные выше достижения привели к получению пленок поликристаллического графена с размером кристаллитов не более 1 мкм (см., например, [21–27]). Для массового производства нанoeлектронных устройств, нужны, конечно, монокристаллические пленки с размерами порядка используемых в настоящее время подложек размером по крайней мере в несколько сантиметров и с минимальной плотностью структурных дефектов. Основными препятствиями на этом пути являются большое несоответствие постоянных решетки решетке графена в металлах с малой растворимостью углерода (Cu и др.) и относительно высокая растворимость углерода в никеле, которая препятствует получению однородной по толщине пленки графена. Двойниковая природа монокристаллических пленок никеля на сапфире (кристаллическая форма Al_2O_3), полученных гетероэпитаксиальным синтезом, также ограничивает размер монокристаллических доменов.

4. ОТЖИГ

Впервые метод синтеза однослойного эпитаксиального графена путем отжига структур с твердыми источниками углерода на диэлектрических подложках, покрытых металлической пленкой, был применен в [30]. Этот подход открыл новый путь для производства графена и получил широкое распространение. В этом методе твердый источник углерода осаждается между слоями никеля и изолирующими подложками или над ними, и эта структура подвергается отжигу при температурах от 500°C до 1000°C . Углерод диффундирует в пленку никеля, и при охлаждении на верхней и нижней поверхности никеля образуется однослойный или двухслойный графен, приобретая кристаллическую структуру на матрице Ni. После травливания никеля непосредственно на подложке получается графен.

В [29–30] в качестве подложки использовался SiO_2 , поэтому с помощью такой технологии можно было получить только поликристаллический графен.

Информацию о получении графена путем отжига металлических пленок с твердыми источниками углерода можно также найти в [31–36], где эксперименты показали образование графена за счет диффузии углерода из твердого или газового источника через Ni или другие металлы. Однако во всех этих работах в качестве матриц использовались поликристаллические металлические пленки, препятствующие созданию монокристаллического графена.

В [37, 38] продемонстрированы результаты получения высокосовершенного монокристаллического графена. Однако в первой из этих работ использовался очень сложный способ, а во втором в качестве подложки был использован массивный монокристалл никеля. Таким образом, предложенные здесь методы вряд ли будут могут быть использованы в промышленном производстве.

Монокристаллические пленки графена были получены в [39]. Однослойный графен сантиметрового масштаба был получен на поверхности никеля, нанесенного на подложку из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В этой статье было продемонстрировано, как оптимизация времени и температуры отжига обеспечивает точный контроль толщины и структуры графенового слоя.

Этот путь был применен в работе автора обзора с соавторами [40]. Мы подтвердили возможность получения графена таким способом. В этой работе на пластины ВОПГ был нанесен слой никеля толщиной 60 нм с относительно высоким совершенством кристаллической структуры (полуширина кривой качания менее 0,3). Если в [39] отжиг проводился в течение 6–30 ч при $600\text{--}900^\circ\text{C}$, то нами отжиг в аргоне проводился при температуре 600°C . После предварительного отжига в водороде для восстановления пленки естественного оксида на поверхности никеля отжиг проводят с добавлением водорода. Отжиг структуры приводит к образованию графитовой пленки на поверхности никеля. При времени отжига 1 ч мы обнаружили рамановский спектр аморфного углерода (а-В); при времени отжига от 2 до 4 ч спектр представляет собой суперпозицию графеновых пиков и непрерывного спектра, типичного для аморфного углерода. При повторном отжиге образцов при температуре 500°C пленка трансформировалась в структурно совершенный графит (рис. 1). Таким образом, в данной работе установлено, что структура тонких пленок графита, полученных в результате отжига, может быть улучшена путем последовательных сеансов отжига.

Режимы отжига этих экспериментов были использованы в работе [41]. Сначала на структуру (0001) $\text{Al}_2\text{O}_3/(111)\text{ Ni}$ в разряде полого катода наносилась пленка алмазоподобного углерода (DLC) или монокристаллического графита толщиной 60–100 нм [42]. При отжиге при температурах от 600 до 800°C диффузия углерода через пленку никеля приводит к образованию графитовой пленки из 4–10 атомных

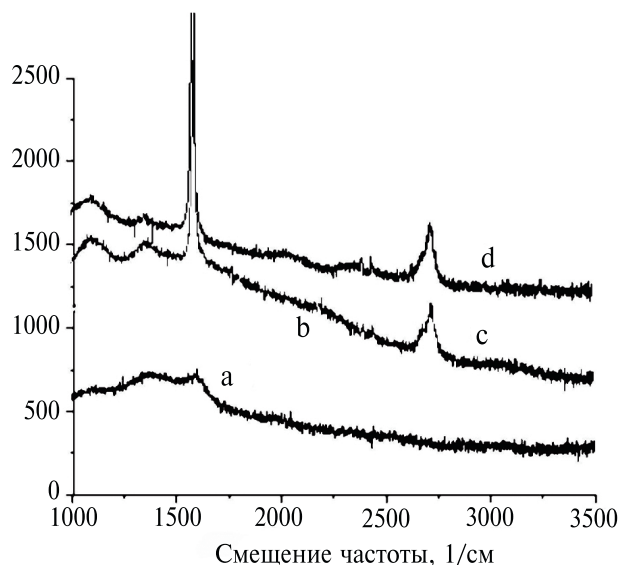


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния на структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ВОПГ}$.

слоев с достаточно низкой плотностью дефектов на границе раздела никель-сапфир. Мы также наблюдаем превращение нанесенной ДЛС-пленки на верхней плоскости пленки никеля в дефектный слой графита. При удалении никеля мокрым травлением на слое сапфира образуется графитовая пленка, а другая графитовая пленка всплывает и может быть перенесена на любую подложку. Как и в [39], повторные сеансы отжига улучшают структуру полученных таким образом пленок (см. рис. 2). Таким образом, эффективность и перспективность способа получения структурно совершенных графеновых пленок на диэлектрических подложках путем отжига структур с твердыми источниками углерода доказана достаточно убедительно.

5. PECVD + ОТЖИГ

Отжиг графена, независимо от способа его получения, является мощным средством воздействия на его кристаллическую структуру и, как следствие, из-

менения электрофизических свойств образцов на его основе. Например, мы укажем здесь на статью [43], где отжиг графена, полученного механическим расщеплением высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с последующим его утонением с помощью плазменного травления, применяется для самовосстановления дефектов решетки, вызванных эффектом ионной бомбардировки. Показано, что отжиг графена в смеси H_2 и Ag при $T = 250\text{--}750^\circ\text{C}$ приводит к очистке поверхности графена от адсорбированных загрязнений и к модификации температурной зависимости сопротивления.

В [44] применен отжиг для уменьшения дефектов в графене, изготовленном методом CVD и перенесенном на подложку Si/SiO_2 . Мы отжигали образцы CVD при пяти различных температурах в N_2 в течение 30 с. Рамановская спектроскопия показывает, что дефекты можно уменьшить в диапазоне от 200 до 600°C . Атомно-силовая микроскопия (АСМ) также показывает, что гораздо более гладкая поверхность может быть достигнута при температуре ниже 600°C . Когда температура отжига превышает 800°C , среднее расстояние углерод-углерод увеличивается с ростом температуры. Это приведет к увеличению гофрирования, что является одним из видов дефектов. Тепловое расширение, вызванное высокой температурой, также повредит структуру решетки графена и, следовательно, приведет к еще большим нарушениям.

В [43–45] проводится сравнительное исследование структурных и электронных изменений графена для графена после выращивания графена со структурой в форме микропята. В то время как выращенный графен, нагретый на воздухе или Ag , почти не подвергался структурным изменениям, графен с микропятами демонстрировал сильное уширение пиков G и 2D. Различное поведение нагретого графена с микропятами означает, что с графеновыми устройствами следует обращаться иначе, чем с однородным выращенным графеном.

В [46] изучено влияние высокотемпературного отжига на графен и контакты никель — графен. Авторы обнаружили, что при отжиге образца графена выше 600°C контакт никель-графен начал разрушаться, а графен выдерживал и более высокие температуры процесса.

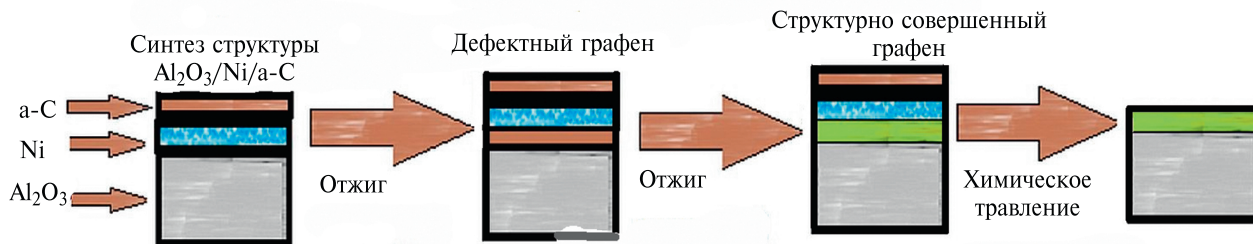


Рис. 2. Схема получения графена методом отжига.

В статье [47] представлен новый метод формирования графеновых нанолент с использованием нанопроволок никеля в качестве шаблона. Модификация электрохимической процедуры синтеза нанопроволок никеля была внесена путем внедрения квантовых точек графена в качестве источника углерода. Таким образом были получены нанопроволоки никеля с квантовыми точками графена. Эти проволоки подвергались быстрому термическому отжигу при температурах 500–800 °С. Во время этого процесса атомы углерода растворяются в металле и осаждаются на поверхности никеля, образуя нанопроволоки никель-углерод. После травления никеля были получены графеновые наноленты со средней шириной 32 нм и средней длиной 4 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре автор пытается показать, что отжиг как технологическая процедура является универсальным инструментом для получения наноразмерных пленок графена и модификации свойств пленок и структур на их основе. Отжиг структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{C}$ не только конкурентоспособен для получения структурно совершенных монокристаллических пленок графена, но и имеет очевидные преимущества — принципиальную возможность получения однородных по площади пленок на диэлектрической подложке. Широкие возможности открывает отжиг пленок и структур с графеном для управления их электрофизическими и теплофизическими параметрами. Экспериментатору следует иметь в виду, что свойства изолированного графена и структур на его основе могут существенно различаться после отжига.

Несмотря на продолжающийся поток публикаций по исследованию и применениям графена, включая последние обзоры [50–52], до сих пор не описан способ получения структурно совершенного графена с размерами пленки, приемлемыми для применения в полупроводниковой электронике. Это связано прежде всего с тем, что не найден способ синтеза монокристаллической подложки переходного металла с постоянной решеткой, близкой к постоянной решетке графита. Наиболее подходящим для этой задачи металлом является никель, однако пока нет способа получить пленки никеля с бездвойниковой кристаллической структурой. Эта задача на настоящий момент представляется наиболее актуальной.

Во всех обзорах по графену не рассматривается метод отжига структуры с твердым углеродсодержащим материалом. Настоящий обзор заполняет этот пробел.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит своих коллег и соавторов статей [40–42] Д. В. Колодко, Е. Н. Миргородскую, В. А. Лузанова, И. А. Сорокина, М. П. Темирязеву, участие которых в совместной работе легло в основу настоящего обзора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. V. 306. P. 666–669.
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* The rise of graphene. *Nat Mater*. 2007. V. 6(3). P. 183–191.
3. *Randviir E.P., Brownson D.A.C., Banks C.E.* A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*. 2014. V. 17(9). P. 426–432.
4. *Bhuyan S.A., Uddin N., Islam M. et al.* Synthesis of graphene. *Int. Nano Let.* 20. V. 6. P. 65–83.
5. *Lee H.C., Liu W.W., Chai S.P. et al.* Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv*. 2017. V. 7. P. 15644.
6. *Zhu Y., Ji H., Cheng H.M., Ruoff R.S.* Mass production and industrial applications of graphene materials. *National Science Review*. 2018. V. 5. P. 90–101.
7. *Huang Y., Li X., Cui H., Zhou Z.* Bi-layer graphene: structure, properties, preparation and prospects. *Current Graphene Science*. 2018. V. 2. P. 97–105.
8. *Ohta T., Bostwick A., Seyller T., et al.* Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science* 2006. V. 313(5789) P. 951–954.
9. *Cao Y., Fatemi V., Fang S., et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*. 2018. V. 556(7699) P. 43–50.
10. *Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.* The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Cond. Matter*. 2008. V. 20(32) P. 20323202.
11. *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., et al.* Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater*. 2009. V. 8 (3) P. 203–207.
12. *Landois P., Wang T., Nachawaty A., et al.* Growth of low doped monolayer graphene on SiC(0001) via sublimation at low argon pressure *Phys Chem Chem Phys* 2017. V. 19(24) P. 15833–15841.
13. *Аристов В.Ю., Чайка А.Н., Молодцова О.В. и др.* Наноструктурированный графен на SiC/Si(001): атомная и электронная структура, магнитные и транспортные свойства (Миниобзор). *Письма в ЖЭТФ*. 2021. T113(3), С. 189–209.
14. *Somani P.R., Somani S.P., Umeno M.* Planar nanographenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*. 2006. V. 430 P. 56–59.
15. *Obraztsov A.N., Obraztsova E.A., Tyurnina A.V., Zolotukhin A.A.* Chemical vapor deposition of thin

- graphite films of nanometer thickness. *Carbon*. 2007. V. 45 P. 2017–2022.
16. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. 113103.
 17. Reina S., Thiele S., Jia X., et al. Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Res.* 2009. V. 2. P. 509–516.
 18. Sun Z., Raji A.R., Zhu Y., et al. Large-area Bernal-stacked bi-, tree- and tetralayer graphene. *ACS Nano*. 2012. V. 6(11) P. 9790–9796.
 19. Liu L., Zhou H., Cheng R., et al. High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene. *ACS Nano*. 2012. V. 6(9) P. 8241–8249.
 20. Yan K., Peng H., Zhou Y., et al. Formation of bilayer Bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 2011. V. 11(3). P. 1106–1110.
 21. Bae S., Kim H., Lee Y., et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*. 2010. V. 5. P. 574–578.
 22. Bhutan S.A., Uddin N., Islam M., et al. Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.* 2016. V. 6. P. 65–83.
 23. Nandamuri G., Roumimov S., Solanki R. Remote plasma assisted growth of graphene films. *Applied Physics Letters*. 2010. V. 96. 54101.
 24. Kim J., Ishihara M., Koga Y., et al. Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 2011. V. 98. 091502.
 25. Chan S.H., Chens S.H., Lin W.T., et al. Low-temperature remote plasma-enhanced atomic layer deposition of graphene and characterization of its atomic-level structure. *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 285–289.
 26. Kuo C., Chen S., Ji H.; et al. Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 2062–2065.
 27. Zhang Y., Ren W., Jiang Z., et al. Low-temperature remote plasma-enhanced atomic layer deposition of graphene and characterization of its atomic-level structure. *J. Mater. Chem.* 2014. V. 2. P. 7570–7574.
 28. Mishra N., Forti S., Fabbri F., et al. Wafer-Scale Synthesis of Graphene on Sapphire: Toward Fab-Compatible Graphene. *Small*. 2019. V 151904906.
 29. Peng Z., Yan Z., Yao J., et al. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*. 2010. V. 468. P. 549–552.
 30. Peng Z., Yan Z., Sun Z., Tour J.M. Direct growth of bilayer graphene on SiO₂ substrates by carbon diffusion through nickel. *ACS Nano*. 2011. V. 5(10). P. 8241–8247.
 31. Prekodravac J., Markovic Z.S., Jovanović S. et al. The effect of annealing temperature and time on synthesis of graphene. *Synthetic Metals*. 2015. V. 209. P. 461–467.
 32. Wang H., Zhang X., Takamatsu H. Ultraclean suspended monolayer graphene achieved by in situ current annealing. *Nanotechnology*. 2017. V. 28. 045706.
 33. Karlsson L., Birch J., Mockute A. et al. Graphene on graphene formation from PMMA residues during annealing. *Vacuum*. 2017. V. 137. P. 191–194.
 34. Zhu Z., Zhan L., Shih T., et al. Critical annealing temperature for stacking orientation of bilayer graphene. *Small*. 2018. V. 14. 1802498.
 35. Bleu Y., Bourquard F., Loir A.C., et al. Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing. *J Raman Spectrosc.* 2019. V. 50. P. 1630–1641.
 36. Li H., Li X., Weia J., et al. Crystalline transformation from ta-C to graphene induced by a catalytic Ni layer during annealing. *Diamond a. related materials*. 2020. V. 101. 107556.
 37. Zhizhin E.V., Pudikov D.A., Rybkin A.G. et al. Physics of the Solid State. 2015. V. 57(9). P. 1888–1894.
 38. Kovalenko S.L., Pavlova T.V., Andryushechkin B.V. et al. Epitaxial growth of a graphene single crystal on the Ni(111) surface. *JETP Letters*. 2017. V. 105. P. 185–188.
 39. Xu J., Fujita D., Sagisaka K., et al. Production of extended single-layer graphene. *ACS Nano*. 2011. V. 5(2). P. 1522–1528
 40. Шустин Е.Г., Исаев Н.В., Лузанов В.А., Темиряева М.П. Формирование тонких графитовых пленок при диффузии углерода через никель. *ЖТФ*. 2017. Т. 87(7) С. 1053–1056.
 41. Сорокин И.А., Колодко Д.В., Лузанов В.А., Шустин Е.Г. Получение тонких пленок графита на диэлектрической подложке с помощью гетероэпитаксиального синтеза. *Письма в ЖТФ*. 2020. Т. 46(10). С. 38–41.
 42. Сорокин И.А., Колодко Д.В., Шустин Е.Г. Синтез пленок нанокристаллического графита в разряде с полым катодом. *ЖТФ*. 2018. Т. 88(8). С. 1191–1194.
 43. Zhang L., Feng S., Xiao S., et al. Layer-controllable graphene by plasma thinning and post-annealing. *Applied Surface Science*, 2018. V. 441 P. 639–646.
 44. Shen Y.L.; Zhou P.; Wang L.H.; Sun Q.Q., et al. The annealing effect of chemical vapor deposited graphene. *IEEE10th International Conference on ASIC*. 2013.
 45. Tolochko A.V., Larionova T.V., Kozlova M.V. et al. Variation of the resistivity and chemical composition of CVD graphene under annealing in a reductive atmosphere. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2017. V. 816. 012012.
 46. Son J., Choi M., Honga J., Yangy B. Raman study on the effects of annealing atmosphere of patterned graphene. *J. Raman Spectrosc*, 2018. V. 49. P. 183–188.
 47. Kaplas T., Jakstas V., Biciunas A., et al. Effect of High-Temperature Annealing on Graphene with Nickel Contacts, *Condens. Matter*. 2019. V. 4. P. 21–27.
 48. Park C.S. Disorder induced transition of electrical properties of graphene by thermal annealing. *Results in Physics*. 2018. V. 9. P. 1534–1536.
 49. Tosic D., Markovic Z., Jovanovic C., et al. Rapid thermal annealing of nickel-carbon nanowires for graphene nanoribbons formation, *Synthetic Metals*. 2016. V. 218. P. 43–49.
 50. Kumar N., Salehiyan R., ChaukeV. et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *Flat.Chem*. 2021. V. 27. 100224.
 51. Zhang F., Yang K., Liu G., Chen Y. Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2022. V.160. 107051.
 52. Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *Journal of the Minerals, Metals a. Materials Society*. 2023. V. 75(3). P. 614–630.

PRODUCING OF GRAPHENE: DEPOSITION AND ANNEALING

© 2024 E. G. Shustin^{1,*}¹ V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics, Fryazino branch

*E-mail: shustin2005@ya.ru

The review is devoted to the analysis of the role of high -temperature annealing as a technological procedure in technologies for obtaining graphene films and creating structures for nanoelectronics based on them. As is well known, one of the ways to obtain graphene is a high -temperature annealing of the SiC single crystals. This method allows you to obtain high quality graphene films, but the significant disadvantages of this method are the high annealing temperature, which creates serious problems of sampling pollution, and the small sizes of monocrystalline domains of the resulting graphene. The method of obtaining graphene by annealing structures with solid carbon layers deposited onto the nickel film on the dielectric substrate was widespread. In this case, graphene is obtained between a nickel film and a substrate. The annealing of graphene films, regardless of the method of their obtaining, is a means of cleaning the surface of graphene from adsorbed pollution and improving its crystalline structure. It was revealed that annealing can lead to different results for isolated graphene films and for graphene structures used in nanoelectronics devices.

Keywords: nano electronics, 2D materials, technology of production, graphene

REFERENCES

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. V. 306. P. 666–669.
2. *Geim A.K., Novoselov K.S.* The rise of graphene. *Nat Mater*. 2007. V. 6(3). P. 183–191.
3. *Randviir E.P., Brownson D.A.C., Banks C.E.* A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*. 2014. V. 17(9). P. 426–432.
4. *Bhuyan S.A., Uddin N., Islam M., et al.* Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett*. 20. V. 6. P. 65–83.
5. *Lee H. C., Liu W.W., Chai S.P. et al.* Review of the synthesis, transfer, characterization and grow mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv*. 2017. V. 7. 15644.
6. *Zhu Y., Ji H., Cheng H.M., Ruoff R.S.* Mass production and industrial applications of graphene materials. *National Science Review*. 2018. V. 5. P. 90–101.
7. *Huang Y., Li X., Cui H., Zhou Z.* Bi-layer graphene: structure, properties, preparation and prospects. *Current Graphene Science*. 2018. V. 2. P. 97–105.
8. *Ohta T., Bostwick A., Seyller T., et al.* Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science* 2006. V. 313(5789) P. 951–954.
9. *Cao Y., Fatemi V., Fang S., et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*. 2018. V.556(7699) P. 43–50.
10. *Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.* The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Cond. Matter*. 2008. V. 20 323202.
11. *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., et al.* Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater*. 2009. V. 8 (3). P. 203–207.
12. *Landois P., Wang T., Nachawaty A., et al.* Growth of low doped monolayer graphene on SiC(0001) via sublimation at low argon pressure *Phys Chem Chem Phys* 2017. V. 19(24) P. 15833–15841.
13. *Aristov V.Yu., Tchayka A.N., Molodtsova O.V. et al.* Nano structured graphene on SiC (Minireview) *JhETP Letts* 2021 113(3), P. 189–209.
14. *Somani P.R., Somani S.P., Umeno M.* Planer nanographenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*. 2006. V. 430 P. 56–59.
15. *Obraztsov A.N., Obraztsova E.A., Tyurnina A.V., Zolotukhin A.A.* Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon*. 2007. V. 45 P. 2017–2022.
16. *Yu Q., Lian J., Siriponglert S., et al.* Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl. Phys. Lett*. 2008. V. 93. 113103.
17. *Reina S., Thiele S, Jia X., et al.* Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces. *Nano Res*. 2009. V. 2. P. 509–516.
18. *Sun Z., Raji A.R., Zhu Y., et al.* Large-area Bernal-stacked bi-, tree- and tetralayer graphene. *ACS Nano*. 2012. V. 6(11) P. 9790–9796.
19. *Liu L., Zhou H., Cheng R., et al.* High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene. *ACS Nano*. 2012. V. 6(9). P. 8241–8249.
20. *Yan K., Peng H., Zhou Y., et al.* Formation of bilayer Bernal graphene: Layer-by-layer epitaxy via chemical vapor deposition. *Nano Lett*. 2011. V.11(3). P. 1106–1110.
21. *Bae S., Kim H., Lee Y., et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*. 2010. V. 5. P. 574–578.
22. *Bhutan S.A., Uddin N., Islam M., et al.* Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett*. 2016. V. 6. P. 65–83.
23. *Nandamuri G., Roumimov S., Solanki R.* Remote plasma assisted growth of graphene films. *Applied Physics Letters*. 2010. V. 96. 54101.
24. *Kim J., Ishihara M., Koga Y., et al.* Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical

- vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 2011. V. 98. 091502.
25. *Chan S.H., Chens S.H., Lin W.T., et al.* Low-temperature remote plasma-enhanced atomic layer deposition of graphene and characterization of its atomic-level structure. *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 285–289.
 26. *Kuo C., Chen S., Ji H., et al.* Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 2062–2065.
 27. *Zhang Y., Ren W., Jiang Z., et al.* Low-temperature remote plasma-enhanced atomic layer deposition of graphene and characterization of its atomic-level structure. *J. Mater. Chem.* 2014. V. 2. P. 7570–7574.
 28. *Mishra N., Forti S., Fabbri F., et al.* Wafer-Scale Synthesis of Graphene on Sapphire: Toward Fab-Compatible Graphene. *Small*. 2019. V. 15 1904906.
 29. *Peng Z., Yan Z., Yao J., et al.* Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*. 2010. V. 468. P. 549–552.
 30. *Peng Z., Yan Z., Sun Z., Tour J.M.* Direct growth of bilayer graphene on SiO₂ substrates by carbon diffusion through nickel. *ACS Nano*. 2011. V. 5(10). P. 8241–8247
 31. *Prekodravac J., Markovic Z., S. Jovanović S. et al.* The effect of annealing temperature and time on synthesis of graphene. *Synthetic Metals*. 2015. V. 209. P. 461–467.
 32. *Wang H., Zhang X., Takamatsu H.* Ultraclean suspended monolayer graphene achieved by in situ current annealing. *Nanotechnology*. 2017. V. 28. 045706.
 33. *Karlsson L., Birch J., Mockute A., et al.* Graphene on graphene formation from PMMA residues during annealing. *Vacuum*. 2017. V. 137. P. 191–194.
 34. *Zhu Z., Zhan L., Shih T., et al.* Critical annealing temperature for stacking orientation of bilayer graphene. *Small*. 2018. V. 14. 1802498.
 35. *Bleu Y., Bourquard F., Loir A.C., et al.* Raman study of the substrate influence on graphene synthesis using a solid carbon source via rapid thermal annealing. *J Raman Spectrosc.* 2019. V. 50. P. 1630–1641.
 36. *Li H., Li X., Weia J., et al.* Crystalline transformation from ta-C to graphene induced by a catalytic Ni layer during annealing. *Diamond a. related materials*. 2020. V. 101. 107556.
 37. *Zhizhin E.V., Pudikov D.A., Rybkin A.G. et al.* Physics of the Solid State. 2015. V. 57(9). P. 1888–1894.
 38. *Kovalenko S.L., Pavlova T.V., Andryushechkin B.V. et al.* Epitaxial growth of a graphene single crystal on the Ni(111) surface. *JETP Letters*. 2017. V. 105. P. 185–188.
 39. *Xu J., Fujita D., Sagisaka K., et al.* Production of extended single-layer graphene. *ACS Nano*. 2011. V. 5(2). P. 1522–1528.
 40. *Isaev N.V., Luzanov V.A., Temiryazeva M.P.* Formation of thin graphite films upon carbon diffusion through nickel. *Technical Physics*, 2017, Vol. 62, No 7, pp. 1069–1072.
 41. *Sorokin I.A., Kolodko D.V., Luzanov V.A., Shustin E.G.* Growth of thin graphite films on a dielectric substrate using heteroepitaxial synthesis. *Technical Physics Letters*, 2020, Vol. 46, No 5, pp. 497–500.
 42. *Sorokin I.A., Kolodko D.V., Shustin E.G.* Synthesis of Nano-Crystalline Graphite Films in Hollow Cathode Discharge. *Technical Physics*, 2018, Vol. 63, No 8, pp. 1157–1159.
 43. *Zhang L., Feng S., Xiao S., et al.* Layer-controllable graphene by plasma thinning and post-annealing. *Applied Surface Science*, 2018. V. 441 P. 639–646.
 44. *Shen Y.L.; Zhou P.; Wang L.H.; Sun Q.Q., et al.* The annealing effect of chemical vapor deposited graphene. *IEEE 10th International Conference on ASIC*. 2013.
 45. *Tolochko A.V., Larionova T.V., Kozlova M.V., et al.* Variation of the resistivity and chemical composition of CVD graphene under annealing in a reductive atmosphere. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2017. V. 816. 012012.
 46. *Son J., Choi M., Honga J., Yangy B.* Raman study on the effects of annealing atmosphere of patterned graphene. *J. Raman Spectrosc*, 2018. V. 49. P. 183–188.
 47. *Kaplas T., Jakstas V., Biciunas A., et al.* Effect of High-Temperature Annealing on Graphene with Nickel Contacts, *Condens. Matter*. 2019. V. 4. P. 21–27.
 48. *Park C.S.* Disorder induced transition of electrical properties of graphene by thermal annealing. *Results in Physics*. 2018. V. 9. P. 1534–1536.
 49. *Tosic D., Markovic Z., Jovanovic C., et al.* Rapid thermal annealing of nickel-carbon nanowires for graphene nanoribbons formation, *Synthetic Metals*. 2016. V. 218. P. 43–49.
 50. *Kumar N., Salehiyan R., Chauke V., et al.* Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. *Flat. Chem.* 2021. V. 27. 100224.
 51. *Zhang F., Yang K., Liu G., Chen Y.* Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2022. V. 160. 107051.
 52. *Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S.* Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *Journal of the Minerals, Metals a. Materials Society*. 2023. V. 75(3). P. 614–630.