

PACS: 85, 85.75.Nn, 81.05.ue, 81.16.-c, 87.85.Rs, 61.48.Gh

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

Р.В. Біляк, Н.С. Лях-Кагуй, Я.Я.Кость

Сенсори Холла на основі графену: матеріали та підходи до виробництва

Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна, roman.v.biliak@lpnu.ua

Графен залишається одним з найбільш досліджуваних матеріалів завдяки своїм унікальним фізичним властивостям та двовимірній структурі. Стаття розглядає сучасний стан ринку графену, який розвивається стрімкими темпами, з прогнозованим обсягом у 1,5 мільярда доларів США до 2027 року. Обговорюються технології виробництва графенових сенсорів Холла, зокрема, метод хімічного осадження з парової фази (CVD), який широко використовується для створення промислових сенсорів. Важливу роль у властивостях сенсорів відіграє вибір підкладки, яка може бути як жорсткою (кремній, сапфір), так і гнучкою (поліімід). Увага приділена метал-графеновим контактам, де крайові контакти мають значно кращу провідність, ніж поверхневі. Автори підкреслюють, що на поточному етапі розвитку графенової електроніки немає єдиного технологічного процесу, як у класичній напівпровідниковій промисловості, що вимагає подальших досліджень для створення більш ефективних сенсорів.

Ключові слова: графен, сенсори Холла, двовимірні матеріали, пристрої на основі графену, виготовлення сенсорів Холла.

Подано до редакції 28.10.2024; прийнято до друку 07.06.2025.

Зміст

Вступ

- I. Графен для сенсорів
- II. Підкладка для сенсорів на основі графену
- III. Контакти графен-метал
- IV. Поверхневі контакти
- V. Краєві контакти
- VI. Виготовлення графенових сенсорів Холла
- VII. Різновиди сенсорів Холла на графені
- VIII. Сенсори Холла на гнучкій підкладці
- IX. Сенсори холлан на жорсткій підкладці
- X. Сенсори Холла на основі графену безпосередньо осадженого на підкладку
- XI. Сенсори холла з перенесеним графеном
- XII. Контакти Сенсорів Холла
- XIII. Захисний шар (Пасивація)
- XIV. Фізичні розміри сенсорів Холла
- XV. Геометрія Датчиків Холла

Обговорення та висновки

Вступ

На сьогодні графен є одним із найбільш активно досліджуваних матеріалів у світі [1]. Інтерес до цього матеріалу викликаний його унікальними

властивостями та двовимірною структурою [2, 3]. Графен досліджують і створюють на його основі прилади різні технологічні гіганти, такі як Intel, IBM, HP, Samsung, LG, Bosch [4-8] та багато інших. Створюються компанії, які працюють виключно з цим

матеріалом, такі як Paragraf [9], Graphenea [10], General Graphene Corporation [11]. Деякі з них виготовляють прилади на основі графену власної розробки, інші можуть виготовити прилад на основі графену за вашим проектом.

На сучасному етапі індустрія графену є прикладом ринку матеріалів, що стрімко розвивається. Перші продукти на основі графену вже вийшли на різні ринки, хоча поки що переважно в нішевому масштабі. Існує багато дрібних виробників графену, які прагнуть розширити свою клієнтську базу та масштабувати виробництво [12].

Значне зростання ринку протягом наступних років призведе до прогнозованого розміру ринку в 1,5 мільярда доларів США у 2027 році (прогнозований діапазон між 0,34 і 5,5 мільярда доларів США). З огляду на те, що багато галузей промисловості досить консервативні у використанні нових матеріалів, це швидке очікуване зростання є вражаючим і відображає чудові фізичні властивості графену (механічні, електричні тощо), які можуть покращувати продукти різними способами [12].

Проводяться космічні дослідження приладів на основі графену. Нещодавно компанія SpaceX успішно запустила місію "Fourth Transporter" [13], яка, окрім комерційних цілей, також включала наукові дослідження. Вчені з Нідерландів та Чилі розробили прилади, в конструкції яких були елементи на основі графену для вивчення впливу космічних подорожей та умов космосу на графенові компоненти [13].

I. Графен для сенсорів

Графен — це матеріал, який можна отримати багатьма способами [14]. Для електроніки цей матеріал зазвичай виготовляють методами хімічного осадження з парової фази (CVD) [15-31], оскільки цей метод є масштабованим, контрольованим (можна контролювати швидкість і товщину графену) та найкраще підходить для промислового виготовлення сенсорів. Методом CVD графен можуть вирощувати на підкладці, яка буде подальшою основою сенсора [20, 22, 26, 30], або вирощувати на підкладці з Cu, Ni з подальшим перенесенням на іншу підкладку [15-19, 24, 27, 28], та виготовляти графеномісний матеріал з матеріалу підкладки [32], як це було показано для гнучкого сенсора на поліаміді.

Проте в експериментальних лабораторних зразках графен можуть отримувати й іншими способами, наприклад методом відшаровування [33, 34].

II. Підкладка для сенсорів на основі графену

Одним із ключових аспектів у розробці та використанні сенсорів є вибір підкладки [35]. Вибір підкладки для графенових сенсорів залежить від кількох факторів, включаючи бажану ефективність сенсора, технологію виготовлення та сумісність із середовищем застосування [35]. Найпоширенішими підкладками, що використовуються для графенових

сенсорів, є: діоксид кремнію (Si/SiO_2) [15,22,26,29,32], карбід кремнію (SiC) [24,28,35], сапфір (Al_2O_3) [16, 25], гексагональний нітрид бору h-BN як елемент гетероструктури з графеном [31,33,34] та гнучкі підкладки, такі як поліімід [17-19,32].

Одним із важливих аспектів впливу підкладки на графен є її поверхневі заряди. Дослідження показали, що рівень р-допінгу в графені, вирощеному методом CVD, може суттєво змінюватися в залежності від попередньої обробки поверхні підкладки [36]. Наприклад, при використанні різних методів очищення підкладки SiO_2 , таких як ультразвукова обробка у воді, обробка ацетоном та ізопропанолом, ультрафіолетове озонування та киснева плазмова обробка, було виявлено, що кожен з цих методів впливає на положення точки Дірака та, відповідно, на рівень р-допінгу в графені. Найагресивніші методи обробки, такі як озонування та плазмова обробка, призводять до значного зміщення точки Дірака у позитивний бік, що свідчить про збільшення концентрації дірок у графені [36].

Підкладки Si/SO_2 широко використовуються в графенових сенсорах завдяки своїм чудовим тепловим та електричним властивостям [37]. Ці підкладки забезпечують стабільну платформу для осадження графену і мають високу електричну ізоляцію, що допомагає зменшити фоновий шум у сенсорах.

Підкладки з карбіду кремнію SiC мають високу теплопровідність і можуть витримувати високі температури, що робить їх придатними для застосувань у суворих умовах [38]. Також безпосередньо на цьому матеріалі можна вирощувати графен високої якості, який не потребує подальшого перенесення на іншу підкладку. Таким чином на цій підкладці можна виготовляти промисловим способом ефективні та якісні сенсори [22, 26].

Матеріал відкладки також може впливати на гнучкість і механічні властивості графенових сенсорів. Гнучкі матеріали, такі як поліетилентерефталат або поліімід, дозволяють інтегрувати графенові сенсори в різні пристрої, що носяться, або у гнучку електроніку, що дає змогу розробляти гнучкі сенсори [37].

Таким чином, підкладка суттєво впливає на електрофізичні властивості графену через зміни в рівні легування та поведінку носіїв заряду. Різні методи обробки підкладки можуть значно змінювати транспортні характеристики графену, що необхідно враховувати при розробці графенових електронних пристроїв.

III. Контакти графен-метал

Важливим аспектом застосування графену є створення ефективних метал-графенових контактів, які забезпечують низький контактний опір та стабільність. Основні метали, які використовуються для контактів з графеном, включають золото (Au) [39], паладій (Pd) [40], титан (Ti) [41], хром (Cr) та нікель (Ni) [42]. На практиці частіше виготовляють контакти з декількох металів. Перший шар зазвичай роблять з Ti або Cr для покращення адгезії між графеном та

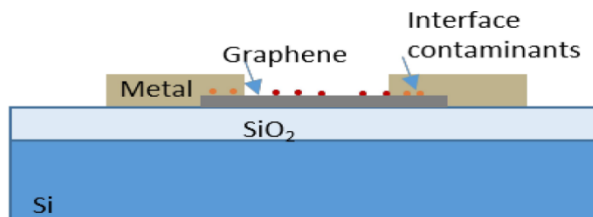
іншими металами, що забезпечує хорошу адгезію та стабільність [43, 44]. Контакти на основі хрому мають менший контактний опір порівняно з Ті [29]. Для наступного шару, як правило, використовують Au, оскільки це один із найбільш застосовуваних металів для контактів з графеном завдяки його високій провідності та хімічній стабільності [45]. Також на практиці застосовують складніші контакти, які складаються з декількох шарів різних металів [33].

За типом контакти можна розділити на два види: поверхневі та краєві.

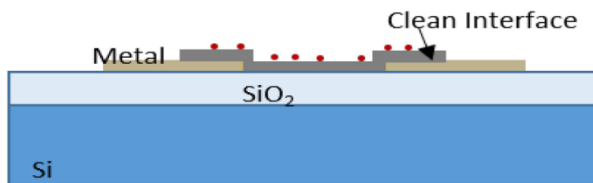
IV. Поверхневі контакти

Поверхневі контакти утворюються, коли метал знаходиться на поверхні графену, утворюючи слабкі Ван-дер-Ваальсові зв'язки. Це найпоширеніший тип контактів [16-18, 20-28, 30-32], але він характеризується відносно високим контактним опором через слабкі міжатомні взаємодії між металом і графеном [47]. Поверхневі контакти, у свою чергу, можна розділити на три підвиди (рис. 1): метал на поверхні графену (рис. 1а), металеві контакти, нанесені на підкладку, з шаром графену поверх металу (рис. 1б), та контакти, в яких графен затиснутий між шарами металу (рис. 1в) [47].

(a) **Metal – on - Top**



(b) **Metal – on - Bottom**



(c) **Double contact configuration**

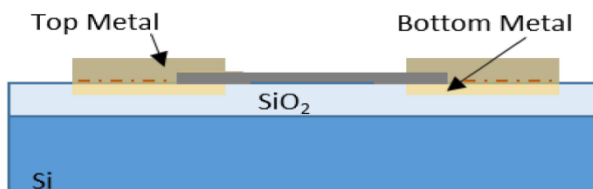


Рис. 1. Порівняння конфігурацій (а) метал зверху (б) метал знизу для контакту з графеновим шаром. Чистий інтерфейс метал графен отримується в процесі виготовлення метал знизу. (в) Схема подвійної контактної конфігурації, в якій графеновий шматочок знаходиться між двома металевими шарами. Нижні контакти можуть бути вбудовані в оксид [47].

Стосовно стандартної конфігурації, в якій метал наноситься поверх графенового шару, було показано, що шляхом реалізації конфігурації «метал на дні» можна покращити контактний опір [47]. Стандартна конфігурація «метал зверху» походить від перших доступних графенових шарів, які були механічно відлущені (відшаровані) та мали розмір у кілька мікронів, розміщених на підкладках Si/SiO₂. Пристрої формувалися зверху за допомогою літографічного процесу, що часто спричиняло забруднення залишками фоторезисту між графеном та металевими електродами, викликаючи великі коливання контактного опору. З іншого боку, наявність CVD-графену дозволяє розміщувати графенові шари на попередньо організованих структурах, відкриваючи можливість досліджувати архітектуру контакту «метал на знизу» (метал знизу). [47].

V. Краєві контакти

Краєві контакти (рис. 2) утворюються, коли метал контактує з краями графенових шарів. Цей тип контактів має значно нижчий опір завдяки утворенню сильних ковалентних зв'язків між атомами металу та вуглецю на краях графену. Це дозволяє більш ефективно інjectувати струм у графен, обходячи тунельні опори між шарами [47].

Краєві контакти показують значно кращі показники провідності порівняно з поверхневими контактами. Це пояснюється тим, що у краєвих контактах утворюються ковалентні зв'язки, які забезпечують сильнішу взаємодію між атомами металу та графену. Дослідження показали, що опір краєвих контактів може бути в рази меншим, ніж у поверхневих контактів [46, 47].

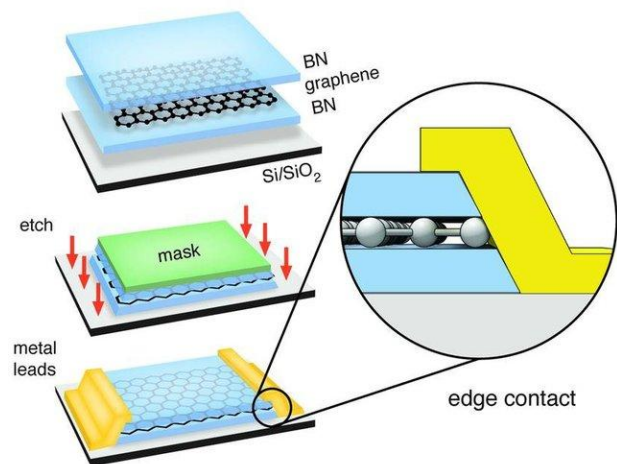


Рис. 2. Схематичне зображення процесу виготовлення крайових контактів для інкапсульованого графену [47].

Перевагою поверхневих контактів порівняно з краєвими є та, що їх простіше виготовляти, і вони менш чутливі до структурних дефектів. Водночас краєві контакти можуть витримувати вищий струм у включеному стані, мають менший розкид опору, ефективніше інjectують струм в окремі шари

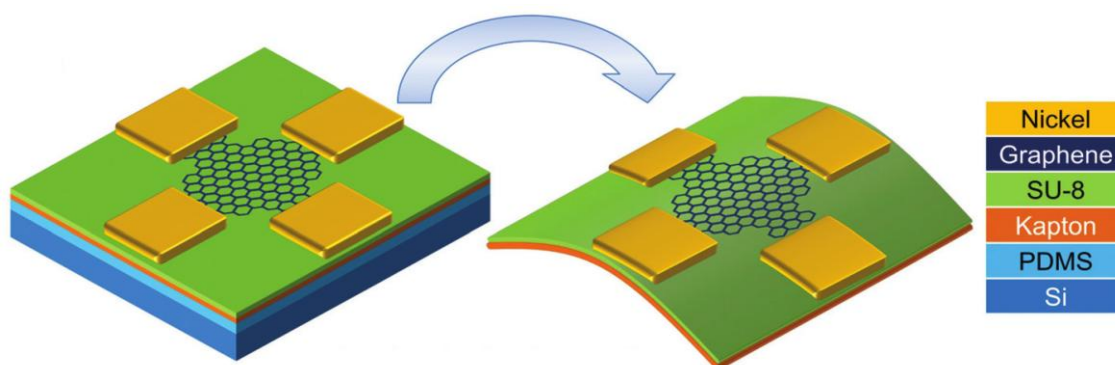


Рис. 3. Схематичне зображення сенсора під час виготовлення на тимчасовій жорсткій підкладці та після її відділення [17].

графену, оскільки тунельний бар'єр для носіїв струму відсутній [46, 47].

Метал-графенові контакти є ключовим елементом у розробці високоефективних електронних пристроїв на основі графену. Краєві контакти, завдяки своїм кращим характеристикам провідності та низькому контактному опору, мають значний потенціал для підвищення продуктивності таких пристроїв. Проте технологія виготовлення цих контактів потребує подальших досліджень та вдосконалень для досягнення повної відтворюваності та надійності в промислових умовах.

VI. Виготовлення графенових сенсорів Холла.

Одним із класичних приладів на основі графену є сенсор Холла. Прилади на основі ефекту Холла застосовуються в автомобілях, авіаційній, космічній техніці, верстатах, комп'ютерах, медичному обладнанні [48, 49], а також у хіміко-біологічних дослідженнях [15]. Розвиток термоядерної енергетики [16, 26] не оминув цей маленький, але необхідний сенсор. Для контролю термоядерної реакції потрібно моніторити стан плазми всередині реактора. Це ставить нові вимоги до сенсорів, зокрема, вони мають бути стійкими до високих температур (350°C) та високого флюенсу нейтронів. З літературних джерел видно [16, 26], що графен володіє більш високою радіаційною стійкістю, порівняно з класичними напівпровідниковими сенсорами.

З розвитком протезів, робототехніки та портативної електроніки [18] попит на гнучкі прилади, зокрема й гнучкі сенсори Холла, теж буде зростати. Основною вимогою до таких сенсорів буде та, щоб вони залишалися працездатними після деформаційних навантажень, зберігали свої початкові властивості та витримували тисячі циклів деформації.

VII. Різновиди сенсорів Холла на графені.

Сенсори Холла на графені за типом підкладки можна розділити на дві групи: сенсори на гнучкій підкладці [17-19, 32] та сенсори на жорсткій підкладці

[15, 16, 20-32], яких є більшість. За кількістю контактів сенсори можна розділити на класичні 4-контактні у формі хреста (таких сенсорів є найбільше, вони можуть бути як на жорсткій підкладці [16, 20-25], так і на гнучкій [17, 18]). Також бувають сенсори із затвором, як на гнучких [20], так і на жорстких [30, 31] підкладках, та багатоелектродні сенсори Холла [15, 27, 28, 31].

Керуючий електрод у конструкції сенсора дозволяє контролювати щільність носіїв заряду в графені можна легко налаштувати за допомогою сусіднього верхнього та/або заднього затвора. Магнітна чутливість при низьких температурах також може значно покращитися при використанні пристроїв із затвором[50].

VIII. Сенсори Холла на гнучкій підкладці.

Графенові сенсори Холла на гнучкій підкладці є перспективними типами сенсорів і знайдуть своє застосування там, де класичні сенсори на жорсткій підкладці неможливо використати через нестійкість до деформації. Результати досліджень показали, що сенсори цього типу не втрачають своїх властивостей після 1000 циклів деформацій [17]. Також ці сенсори є стійкими до високих температур, зберігаючи свою чутливість при температурі 400°C [32].

Гнучкі датчики Холла на основі графену демонструють чутливість за напругою і струмом на рівні з сенсорами на жорсткій підкладці та на порядок вищу, ніж гнучкі сенсори на основі інших матеріалів [17].

У ролі підкладки для гнучких сенсорів Холла, як правило, виступає поліамід [17-19, 32] – матеріал, на основі якого виготовляють друковані гнучкі плати, шлейфи. Прикладом такого матеріалу може бути 25 μm DuPont, Kapton IM301449, який використовували в роботі [32]. На всіх етапах виготовлення сенсорів використовували додаткову підкладку з кремнію для забезпечення жорсткості (рис. 3) [17] сенсора під час його виготовлення. Після виготовлення сенсорів кремнієву підкладку видаляли [17-19].

Графен для сенсорів цього виду вирощували методом хімічного осадження з газової фази на мідну

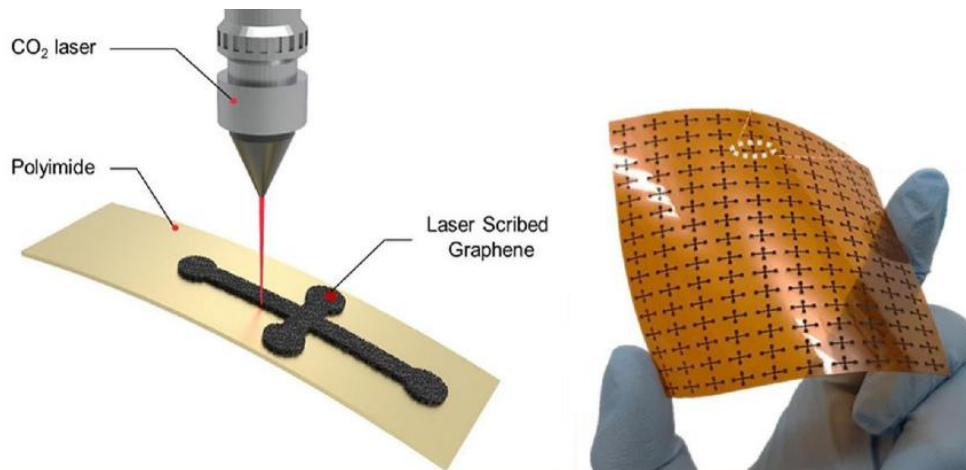


Рис. 4. Схематичне зображення процесу виготовлення чутливого елементу сенсора за допомогою технології laser-scribed graphene та зображення готових сенсорів на гнучкій підкладці [32].

фольгу. Потім він був перенесений за допомогою стандартного процесу мокрого хімічного виділення з використанням поліметилметакрилату (PMMA) як опорного шару [17-18].

В іншому дослідженні [32] чутливим елементом сенсора служила тривимірна пориста провідна вуглецева структура з високим вмістом графенових пластивців, яка була отримана швидким лазерним нагріванням підкладки (laser-scribed graphene) (рис. 4) [32]. Для нагрівання використовували імпульсний CO₂ лазер (Universal Laser Systems PLS6.75, 10.6 мкм, пікова потужність лазера 75 Вт).

IX. Сенсори Холла на жорсткій підкладці.

Класичною підкладкою для більшості сенсорів є жорстка підкладка, яка може бути монокристалічною, полікристалічною або аморфною. Прилади цього типу є простішими у виробництві та існує багато технологій виготовлення.

Графен для сенсорів Холла даного типу виготовляється здебільшого методом CVD, він синтезується з різних прекурсорів та на різних підкладках при різних умовах. Часто графен вирощують на одній підкладці, а пізніше його переносять на іншу.

X. Сенсори Холла на основі графену безпосередньо осадженого на підкладку

В роботі [30] повідомляється про багатоcontactний сенсор Холла з затвором. Для вирощування графену використовували напівпровідникові підкладки 4H-SiC, які стали основою для сенсорів. Підкладки попередньо піддаються водневому травленню при 1600°C протягом 5 хвилин, після чого зразки охолоджуються до температури нижче 700°C [30]. Формування графену на поверхні підкладки відбувається швидко при температурі росту від 1500 до 1650°C у вакуумі.

Для конкретного сенсора, описаного в роботі, ріст проводили при температурі 1600°C протягом 10 хвилин [30]. В якості діелектрика для затвору використовували 30 нм Al₂O₃, який осаджували при 300°C за допомогою реактора ASM F-120, використовуючи триетилловий алюміній та водяну пару як прекурсори.

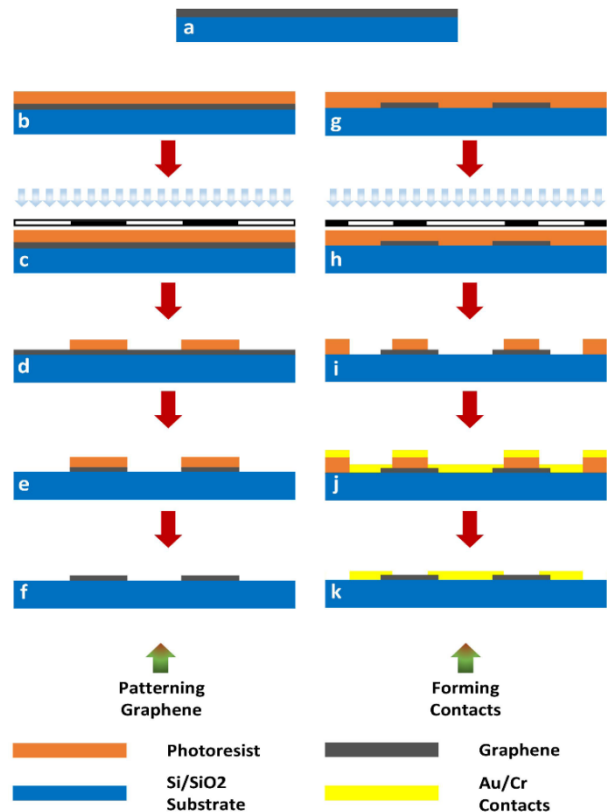


Рис. 5. Схема процесу формування графенових мікросенсорів Холла. (а) Високоякісний графен, вирощений методом CVD, на підкладці Si/SiO₂. (б) Пластина покривається фоторезистом AZ5214E і попередньо відпалюється при 90 °C протягом 15 хвилин. (с) Ультрафіолетове опромінення протягом 14 секунд з використанням маски з малюнком. (д) Проявлення фоторезисту для отримання відповідних малюнків. (е) Процес травлення за допомогою кисневої плазми для видалення незахищеного графену [20].

Сенсори в яких підкладкою слугував карбід кремнію також досліджувались в інших роботах [23], зокрема політипів 4H-SiC [26] та 6H-SiC [22,31]. Для цих сенсорів графен вирощували у реакторі Aixtron VP508 методом CVD у потоці аргону при 1600°C, пропан використовували як джерело вуглецю.

Команда [20] у своїй роботі виростила графен на окисненій кремнієвій підкладці, процес створення сенсору показано на рис. 5.

Графен після вирощування відпалювали при температурі 300°C у потоці азоту протягом трьох годин. Бажану топологію сенсора отримували за допомогою процесу літографії. Потім пластина проходила процес сухого травлення в кисневій плазмі протягом 13 хвилин для видалення графену, що не захищений фоторезистом. Після видалення фоторезисту виконувався аналогічний процес літографії для виготовлення контактів [20].

XI. Сенсори холла з перенесеним графеном

Багато дослідників у своїх роботах використовують технології, за якими спочатку вирощують графен на одній підкладці або отримують його іншим методом, а потім переносять його на основну підкладку сенсора. Однак ці технології не є настільки ефективними та масштабованими, щоб їх можна було застосовувати в промислових масштабах.

У роботі [15] досліджували багатоконтактний сенсор Холла, контакти якого були нанесені на кремнієву підкладку, після чого на контактну структуру було перенесено графен рис. 6 [15]. Графен отримували методом CVD, використовуючи суміш CH_4 та H_2 , що проходила через реактор з мідною фольгою при температурі 1020 °C протягом 20 хвилин у камері, відкачаній до 50 mTorr. Після цього графен перенесли методом бульбашкового перенесення на підкладку [15]. На графеновий шар наносили літографічний малюнок за допомогою фотолітографії з позитивним резистом, після чого він травився в кисневій плазмі протягом 30 секунд (рис. 6 в). Для видалення залишків фоторезисту сенсор відпалювали в суміші газів H_2 та Ar при 225 °C протягом 1 години.

Колектив [16, 25] у своїх дослідженнях також використовували сенсори Холла, для яких графен був вирощений на мідній підкладці і потім перенесений на сапфірову підкладку товщиною 450 мкм за допомогою проміжного шару PMMA [25]. В інших роботах були продемонстровані сенсори Холла з графеном, який вирощували на мідній фользі (Alfa Aesar 46365, чистота 99,8%) як і у роботі [15], а потім переносили на підкладку із іншого матеріалу [28].

В [24] продемонстрували цікавий приклад сенсора Холла, особливістю якого є використання двошарового графену як чутливого матеріалу. Товщина двошарового графену становить приблизно 1,5 нм. Графен був вирощений на мідній фользі у двоетапному процесі вирощування з використанням CH_4 та H_2 при 1030 °C. Мідну фольгу з графеном покривали PMMA. Після цього мідну фольгу розчиняли електролізом у 0,1 моль/л розчині NaOH. На завершення графен переносили на

кремнієву підкладку, а PMMA розчиняли у ацетоні.

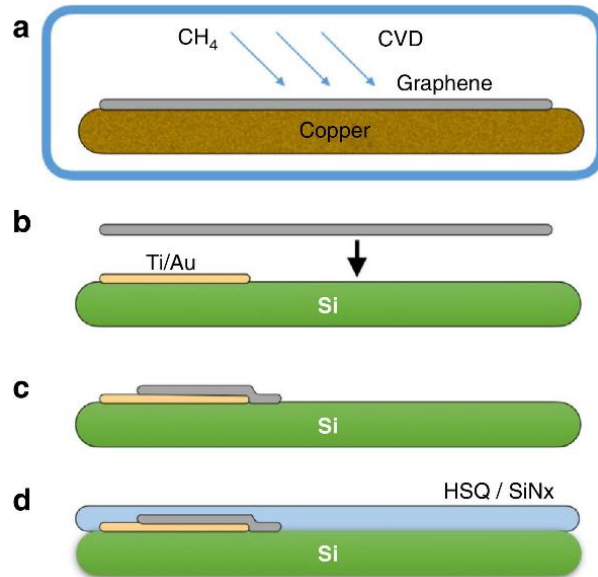


Рис. 6. Процес формування сенсора з контактами, які розташовані під шаром графену [15].

XII. Контакти Сенсорів Холла

Однокомпонентні контакти сенсорів виготовляють з різних матеріалів. Наприклад, в [17, 19] використовували Ni як матеріал для контактів. Контакти виготовляли методом напилення та підривної літографії з подальшим травленням кисневою плазмою. Товщина контактів становила 50 нм. В іншій роботі [32] контакти виготовляли з Au товщиною 100 нм.

Зазвичай контакти виготовляють не з одного матеріалу, а з декількох. Перший шар у сенсорах Холла, як правило, це Cr або Ti, який використовують як шар для створення адгезії між графеном та підкладкою [43]. У дослідженні [29] показано, що контакти Cr/Au є лінійними та з низьким опором, тоді як контакти Ti/Au мають нелінійну тунельну поведінку з високим опором.

Товщина адгезійного шару зазвичай становить від декількох нанометрів до кількох десятків нанометрів. Верхній шар контакту складається із золота, його товщина значно перевищує товщину першого адгезійного шару і зазвичай становить від декількох десятків нанометрів до кількох сотень нанометрів [16-33]. Також існують контакти з більшою кількістю шарів, де використовуються додаткові метали, такі як Pt та Pd [33].

Одновимірні контакти у сенсорів Холла формують у складних гетероструктурних системах, таких як поєднання графену з h-BN. Спочатку формується кут для створення одновимірного контакту графену з металом [29, 33]; цей кут становить приблизно 15° [33]. У роботі [33] виготовили крайові контакти двох складів: 3 нм Cr/40 нм Pd/40 нм Au і 3 нм Cr/80 нм Au для зразків з моношаровим графеном, а також 5 нм Ti/30 нм Au/10 нм Pt для зразків з багатошаровим графеном. В таблиці 1 порівнюються різні технологічні параметри сенсорів холла які розглядались у даному дослідженні.

ХІІІ. Захисний шар (Пасивація)

Одним із важливих етапів виготовлення сенсорів Холла є етап пасивації. Цю процедуру проводять з метою захисту графену від впливу зовнішнього середовища. Якщо графен не покривати, сенсори Холла деградує з часом і втрачають свої властивості [28], навіть за умов лабораторного зберігання.

Одним із типових матеріалів для пасивації є Al_2O_3 [18]. Його використовують через те, що цей матеріал є діелектриком, дешевим, стійким до навколишнього середовища та через те, що процес пасивації є стандартним для виготовлення мікро- та наносистемних приладів. Товщина цього шару становить від декількох десятків нанометрів, коли його використовують як діелектрик для затвора. Наприклад, у роботі [30] товщина діелектрика затвора становила 30 нм. Оксид алюмінію осаджували при 300°C . В інших дослідженнях, де Al_2O_3

використовувався як захисний шар, товщина такого шару становить приблизно 100 нм [16, 22, 26].

Іншим матеріалом, який часто використовують для пасивації, є PMMA [15, 28]. Цей матеріал є зручним і простим у використанні. Для його нанесення використовується центрифуга та піч, у якій можна відпалювати матеріал.

У роботі [15] досліджували вплив агресивного середовища, а саме плазми крові, на роботу сенсора. Було досліджено різні типи матеріалів для інкапсуляції зразків та їх поєднання: плазмохімічний SiO_2 , HSQ, PMMA, SU-8 та плазмохімічний SiO_2 - Si_3N_4 . Найкращі результати продемонстрували сенсори, які були покриті HSQ + Si_3N_4 . Такі сенсори працювали протягом 2 днів у присутності плазми крові, що свідчить про надійність і можливість багаторазового використання пристрою.

Багатообіцяючим та одним з найскладніших у виготовленні є сенсори Холла, інкапсульовані гексагональним нітридом бора (h-BN).

Таблиця 1.

Технологічні особливості сенсорів холла на графені

	Підкладка	Контакти	Покриття	Фізичні розміри
Жорстка підкладка				
[15]	Si/SiO 280 нм (cu)	Ti/Au (2/40 нм)	HSQ, PVD SiO_2 , PVD $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, PMMA, SU8, HSQ/ Si_3N_4	28 x 70 мкм, а ширина плеча - 8 мкм
[16]	Al_2O_3 450 мкм. (вирощений на Cu)	Ti/Au	Al_2O_3 80 нм	12 x 12 мкм
[20]	Si/SiO 285 нм	Cr/Au (30/250 нм)	-	10 x 10 мкм
[21]		Ti/Au (5/45 нм)	SU-8	
[22]	6H-SiC, 4H-SiC	Ti/Au (10/90 нм)	a - Al_2O_3 100 нм	100 x 300 мкм
[23]	SiC	Cr/Au (20/30 нм)	-	-
[24]	Si/SiO ₂ 500 нм (вирощений на Cu)	Ti/Au	-	-
[26]	4H-SiC (0001)	Ti/Au (10/60 нм)	Al_2O_3 100 нм	-
[27]	Si/SiO ₂ (675 мкм/90 нм)	Cr/Au (5/50 нм)	-	50x50 мкм
[28]	Si/SiO ₂ (вирощений на Cu)	Cr/Au (5/50 нм)	PMMA	30 x 6 мкм
[29]	Si/SiO ₂	Cr /Au (5/95 нм) , Ti/Au (20/60 нм)	CVD h-BN	-
[30]	4H-SiC	Ti/Au	Al_2O_3 30нм	10 x 22 мкм
[33]	Si/SiO ₂ 285 нм	Cr/Pd/Au (3/40/40 нм), Cr/Au (3/80 нм), Ti/Au/Pt (5/30/10 нм)	h-BN	-
Гнучка підкладка				
[17]	Pi 600 нм (вирощений на Cu)	Ni 50 нм	-	13 x 13 мкм
[18]	Pi (вирощений на Cu)	Ni 50 нм	Al_2O_3 40 нм	100x100 мкм
[19]	Pi	Ti/Au (20/500 нм)	PMMA, hBN	200x500 мкм, 12x30 мкм
[32]	Pi laser-scribed graphene	Au 100 нм	-	8x3 мм а ширина робочої зони сенсора 870 мкм

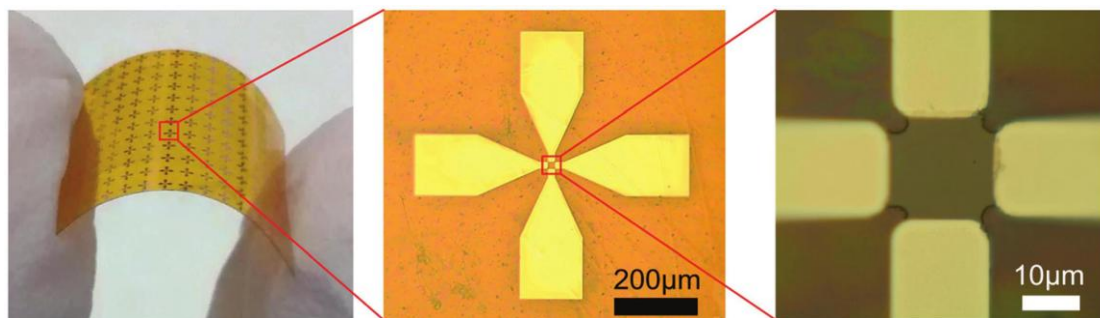


Рис. 7. Фотографія гнучких сенсорів Холла [17].

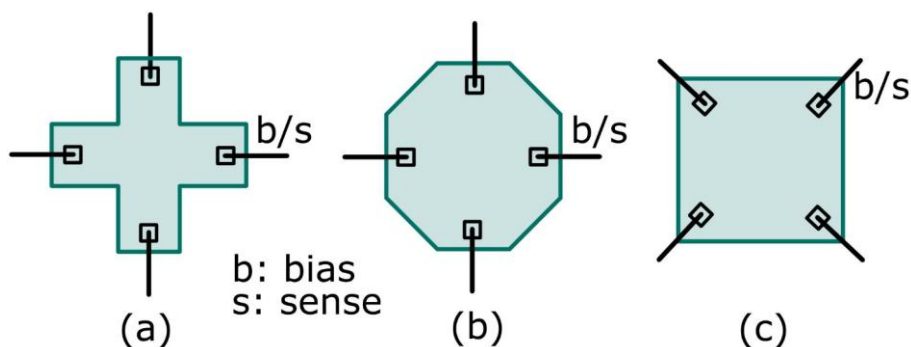


Рис. 8. Різні види геометрії активної області сенсорів Холлів (тобто свердловини n-типу) для Холла пластини: а) хрестоподібні б) восьмикутні в) квадратні з контактами на кутах[53].

Гексагональний нітрид бору можна використовувати для підвищення продуктивності датчика Холла. Цей матеріал іноді називають «білим графеном», він також має гексагональну структуру, але з атомами бору та азоту. Його структура дуже близька до графену і їх розбіжність становить 1,7%. Завдяки широкій енергії забороненої зони 6 eV це чудовий матеріал-кандидат для електроніки та оптики[51].

Цей матеріал використовують як і в гнучких сенсорах [19] так і в сенсорах на жорсткій підкладці [29, 33]. Сенсори цього типу досліджувались в [29], а виготовлялись в компанії Graphenea. Кожен елемент Холла складається з CVD-графену, який розміщений між багатшаровим CVD h-BN. Двовимірну гетероструктуру було отримано на пластині Si/SiO₂ за допомогою технології вологого перенесення на основі PMMA та відпаалу кожного шару в Ag/H₂.

Також, на практиці, використовують інші матеріали для захисту сенсора від навколишнього середовища, такі як фоторезист SU-8 [15, 21], HfO₂ [52].

XIV. Фізичні розміри сенсорів Холла.

Фізичні розміри чутливих елементів сенсорів значно відрізняються у різних дослідженнях, що впливає на їх характеристики та застосування. Класичний вигляд сенсора показано на рис. 7 [17].

Різноманітність розмірів сенсорів обумовлена їх конструкцією та технологічними можливостями виробників. Як правило, такі прилади мають розміри в кілька десятків мікрометрів [15-17, 20, 27, 30]. Більшість сенсорів виготовляють за стандартною хрестоподібною формою [16, 17, 20-25], що забезпечує приблизно однакову ширину і довжину.

Сенсори, виготовлені за багатоконтактною схемою, часто мають видовжену одну зі сторін.

Найменшими робочими областями сенсорів були 10x10 мкм [20] та 12x12 мкм [16], а найбільші розміри має сенсор з графеномісного матеріалу [32], де лінійні розміри становлять 8x3 мм, а ширина робочої області – 870 мкм.

XV. Геометрія Датчиків Холла

Практично у всіх роботах що розглядались в даному досліді сенсори Холла були у формі грецького хреста. Теоретично, ідеальні пристрої передбачають нескінченну довжину та незначний вплив контактів [53].

Геометрія сенсора впливає на його продуктивність. Наприклад, форма "хреста" (рис. 8 а) дозволяє досягти високого значення геометричного фактору, навіть із великими контактами, тоді як квадратні форми (рис. 8 в) демонструють кращу чутливість. На практиці ж необхідно враховувати компроміс між ефективністю та споживанням енергії, що залежить від співвідношення сторін сенсора ($l/w \approx 1$) [53].

Таким чином, форма та розміри сенсорів Холла суттєво впливають на їх характеристики, і вибір оптимальної форми є важливим як в теоретичному, так і в практичному аспекті.

Для покращення точності вимірювань часто використовують техніку "обертання струму" яку можна застосувати тільки для симетричних сенсорів.

Метод обертового струму (Spinning Current Modulation Technique, SCMT) застосовується для вимірювання сигналу Холла в сенсорах з метою усунення кількох проблем, пов'язаних із низькочастотними шумами, зсувами та паразитними

явищами. Цей метод забезпечує значне покращення точності вимірювань навіть у наднизьких діапазонах магнітного поля, що може досягати нанотесла [54].

Обговорення та висновки.

Графен є перспективним матеріалом для електроніки. Ринок графену зростає щороку. На відміну від ранніх прогнозів, графен не може відразу перетворити всі свої теоретичні переваги на приголомшливий успіх на ринку. Розповсюдження цього нового класу одновимірних матеріалів потребує часу [12].

З'являються нові ніші. Ви можете замовити виготовлення приладів у зовнішніх компаніях, таких як Graphenea [10], для створення приладів за вашим технічним завданням. У даній роботі було використано декілька джерел [17, 19, 27, 29], дослідники яких скористалися послугами цієї компанії.

Також на ринку існують компанії, такі як Graphene Supermarket [55] та інші, у яких можна закупити графенові напівфабрикати та надалі створювати на їх основі необхідні прилади, як це було зроблено у деяких дослідженнях. Таким чином, виготовлення приладів на основі графену для дослідників стає набагато простішим, оскільки не потрібно володіти усіма технологічними можливостями для їх створення.

Одним із ключових аспектів створення ефективних графенових сенсорів є вибір підкладки.

Різні типи підкладок, такі як діоксид кремнію, карбід кремнію, сапфір, поліілід, значно впливають на електрофізичні властивості графену та характеристики сенсорів. Гнучкі підкладки дозволяють створювати пристрої, що можуть використовуватися у портативній електроніці та медичних приладах, зберігаючи свою працездатність після численних циклів деформацій.

Контакти між графеном та металами є критичними для забезпечення низького контактного опору та стабільності сенсорів. Було розглянуто різні типи контактів, зокрема поверхневі та краєві, де останні показують значно кращі показники провідності завдяки утворенню ковалентних зв'язків між атомами металу та графену.

З огляду наукових джерел впливає що наданому етапі розвитку приладів на основі графену не існує одного універсального технологічного процесу щодо створення сенсорів на його основі, так як це є з класичними напівпровідниками. Для графену поки що не існує якоїсь однозначної технології і матеріалу для виготовлення підкладки, така сама проблема з контактами. Але пошук триває і є вже певні багатообіцяючі результати. Про такі успіхи з пошуку підкладки і контактів свідчить той факт що компанія Paragraf [9] є першою компанією у світі яка виробляє промислові сенсори Холла на основі графену.

Біляк Р.В. – аспірант;

Лях-Кагуй Н. С. – д.т.н., доцент, професор;

Кость Я. Я. – к.т.н., асистент.

- [1] M.A. Al Faruque, M. Syduzzaman, J. Sarkar, K. Bilisik, M. Naebe, *A review on the production methods and applications of graphene-based materials*, *Nanomaterials*, 11(9), 2414 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11092414>.
- [2] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *2D materials: To graphene and beyond*, *Nanoscale*, 3, 20 (2011); <https://doi.org/10.1039/C0NR00323A>.
- [3] S.E. Taher, J.M. Ashraf, K. Liao, R.K. Abu Al-Rub, *Mechanical properties of graphene-based gyroidal sheet/shell architected lattices*, *Graphene and 2D Mater.*, 8, 161 (2023); <https://doi.org/10.1007/s41127-023-00066-2>.
- [4] C.Y. Sung, IBM Graphene Nanoelectronics Technologies (IBM T.J. Watson Research Center, Science & Technology Strategy Department, 2015); [Online]. Available: <https://www.nist.gov/system/files/documents/pml/div683/conference/Sung.pdf>.
- [5] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, *The missing memristor found*, *Nature*, 453, 80 (2008); <https://doi.org/10.1038/nature06932>.
- [6] Samsung wykorzystuje grafen do ładowania baterii, Nanonet, Aug. 13, 2020; [Online]. Available: <https://nanonet.pl/samsung-wykorzystuje-grafen-do-ladowania-baterii/>.
- [7] J. Tsai, J. Tsai, Samsung, LG pushing investments in graphene for semiconductors and home appliances, DIGITIMES Asia, Jul. 24, 2023; [Online]. Available: <https://www.digitimes.com/news/a20230724PD207/automotive-ic-graphene-lg-samsung.html>.
- [8] A. Frick, Bosch breakthrough in graphene sensor technology, Graphene Flagship, Chalmers University of Technology (2015); [Online]. Available: <https://graphene-flagship.eu/materials/news/bosch-breakthrough-in-graphene-sensor-technology/>.
- [9] Paragraf - Graphene-based Electronics; [Online]. Available: <https://www.paragraf.com/>.
- [10] Graphenea - Graphene Production and Applications; [Online]. Available: <https://www.graphenea.com/>.
- [11] General Graphene Corporation; [Online]. Available: <https://generalgraphenecorp.com/>.
- T. Schmaltz, L. Wormer, U. Schmoch, H. Doscher, *Graphene Roadmap Briefs (No. 3): meta-market analysis 2023*, *2D Materials*, 11(2), 022002 (2024); <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ad1e78>.
- [12] K. Sowery, *Applied Nanolayers' graphene is approaching sun synchronous orbit*, *Electronic Specifier*, Apr. 7, 2022; [Online]. Available: <https://www.electronicspecifier.com/industries/industrial/applied-nanolayers-graphene-is-approaching-sun-synchronous-orbit>.
- [13] R. Biliak, *Methods of obtaining graphene*, *Computational Problems of Electrical Engineering*, 13(1), 1 (2023); <https://doi.org/10.23939/jcpee2023.01.001>.

- [14] N. Shah, V. Iyer, Z. Zhang, Z. Gao, J. Park, V. Yelleswarapu, F. Aflatouni, A.T.C. Johnson, D. Issadore, *Highly stable integration of graphene Hall sensors on a microfluidic platform for magnetic sensing in whole blood*, Microsystems & Nanoengineering, 9, article no. 71 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41378-023-00460-7>.
- [15] I. Bolshakova, M. Strikha, Ya. Kost, F. Shurygin, *Dependence of maximal sensitivity of the magnetic field Hall sensors based on graphene on temperature*, Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 18(3), 29 (2021); <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2021.3.241056>.
- [16] Z. Wang, M. Shaygan, M. Otto, D. Schall, D. Neumaier, *Flexible Hall sensors based on graphene*, Nanoscale, 8(14), 7683 (2016); <https://doi.org/10.1039/c5nr08729e>.
- [17] B. Uzlu, Z. Wang, S. Lukas, M. Otto, M.C. Lemme, D. Neumaier, *Gate-tunable graphene-based Hall sensors on flexible substrates with increased sensitivity*, Scientific Reports, 9, 18059 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54375-6>.
- [18] Z. Wang, L. Banszerus, M. Otto, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Stampfer, D. Neumaier, *Encapsulated graphene-based Hall sensors on foil with increased sensitivity*, Physica status solidi (b), published (Jun. 6, 2016); <https://doi.org/10.1002/pssb.201600224>.
- [19] D. Izci, C. Dale, N. Keegan, J. Hedley, *The construction of a graphene Hall effect magnetometer*, IEEE Sensors Journal, 18(23), 9534 (2018); <https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2872604>.
- [20] H. Xu, L. Huang, Z. Zhang, B. Chen, H. Zhong, *Flicker noise and magnetic resolution of graphene Hall sensors at low frequency*, Applied Physics Letters, 103(11), 112405 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4821270>.
- [21] T. Ciuk, R. Kozłowski, A. Romanowska, A. Zagojski, K. Pietak-Jurczak, B. Stanczyk, K. Przyborowska, D. Czolak, P. Kaminski, *Defect-engineered graphene-on-silicon-carbide platform for magnetic field sensing at greatly elevated temperatures*, Carbon Trends, 13, 100303 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100303>.
- [22] T. Ciuk, O. Petruk, A. Kowalik, I. Jozwik, A. Rychter, J. Szmidt, W. Strupinski, *Low-noise epitaxial graphene on SiC Hall effect element for commercial applications*, Applied Physics Letters, 108(22), 223504 (2016); <https://doi.org/10.1063/1.4953258>.
- [23] T. Dai, H. Xu, S. Chen, Z. Zhang, *High performance Hall sensors built on chemical vapor deposition-grown bilayer graphene*, ACS Omega, 7(29), 25644 (2022); <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02864>.
- [24] I. Bolshakova, D. Dyuzhkov, Ya. Kost, M. Radishevskiy, F. Shurigin, A. Vasylyev, 7th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP), (Sumy State University, Sumy, 2017) pp 1-4; <https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190226>.
- [25] S. El-Ahmar, M.J. Szary, T. Ciuk, R. Prokopowicz, A. Dobrowolski, J. Jagiello, M. Ziemba, *Graphene on SiC as a promising platform for magnetic field detection under neutron irradiation*, Applied Surface Science, 590, 152992 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152992>.
- [26] L. Fan, J. Bi, K. Xi, X. Yang, Y. Xu, L. Ji, *Impact of γ -ray irradiation on graphene-based Hall sensors*, IEEE Sensors Journal, 21(14), 16100 (2021); <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3075691>.
- [27] A. Tyagi, L. Martini, Z.M. Gebeyehu, V. Miseikis, C. Coletti, *Highly sensitive Hall sensors based on chemical vapor deposition graphene*, ACS Applied Nano Materials, 7(16), 18329 (2023); <https://doi.org/10.1021/acsnm.3c03920>.
- [28] A. Dankert, B. Karpiak, S.P. Dash, *Hall sensors batch-fabricated on all-CVD h-BN/graphene/h-BN heterostructures*, Scientific Reports, 7, article no. 15231 (2017); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12277-8>.
- [29] T. Shen, J.J. Gu, M. Xu, Y.Q. Wu, M.L. Bolen, M.A. Capano, L.W. Engel, P.D. Ye, *Observation of quantum-Hall effect in gated epitaxial graphene grown on SiC (0001)*, Applied Physics Letters, 95(17), 172105 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3254329>.
- [30] T. Ciuk, A. Kozłowski, P.P. Michalowski, W. Kaszub, M. Kozubal, Z. Rekuc, J. Podgorski, B. Stanczyk, K. Przyborowska, I. Jozwik, A. Kowalik, P. Kaminski, *Thermally activated double-carrier transport in epitaxial graphene on vanadium-compensated 6H-SiC as revealed by Hall effect measurements*, Carbon, 139, 776 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.07.049>.
- [31] A. Kaidarova, W. Liu, L. Swanepoel, A. Almansouri, N.R. Geraldi, C.M. Duarte, J. Kosel, *Flexible Hall sensor made of laser-scribed graphene*, npj Flexible Electronics, 5, 2 (2021); <https://doi.org/10.1038/s41528-021-00096-7>.
- [32] B.T. Schaefer, L. Wang, A. Jarjour, K. Watanabe, T. Taniguchi, P.L. McEuen, K.C. Nowack, *Magnetic field detection limits for ultraclean graphene Hall sensors*, Nature Communications, 11, article no. 4163 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17922-8>.
- [33] J. Dauber, A.A. Sagade, M. Oellers, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Neumaier, C. Stampfer, *Ultra-sensitive Hall sensors based on graphene encapsulated in hexagonal boron nitride*, Applied Physics Letters, 106, 193501 (2015); <https://doi.org/10.48550/arXiv.1504.01625>.
- [34] T.M. Radadiya, *The graphene sensor technology*, International Journal of Science and Research (IJSR), 4(4), 1–5 (2015).
- [35] S. Goniszewski, M. Adabi, O. Shaforost, S.M. Hanham, L. Hao, N. Klein, *Correlation of p-doping in CVD graphene with substrate surface charges*, Scientific Reports, 6, article no. 22858 (2016); <https://doi.org/10.1038/srep22858>.
- [36] J.P. Mensing, T. Lomas, A. Tuantranont, *2D and 3D printing for graphene-based supercapacitors and batteries: A review*, Sustainable Materials and Technologies, 25, e00190 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00190>.

- [37] H. Xu, L. Huang, Z. Zhang, B. Chen, H. Zhong, L.-M. Peng, *Flicker noise and magnetic resolution of graphene Hall sensors at low frequency*, Applied Physics Letters, 103(11), 112405 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4821270>.
- [38] L. Wang, I. Meric, P.Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L.M. Campos, D.A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K.L. Shepard, C.R. Dean, *One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material*, Science, 342(6158), 614 (2013); <https://doi.org/10.1126/science.1244358>.
- [39] F. Xia, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, Y. Wu, P. Avouris, *The origins and limits of metal-graphene junction resistance*, Nature Nanotechnology, 6, 179 (2011); <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.6>.
- [40] S. Russo, M.F. Craciun, M. Yamamoto, A.F. Morpurgo, S. Tarucha, *Contact resistance in graphene-based devices*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 42(4), 677 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2009.11.080>.
- [41] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Reviews of Modern Physics, 81(1), 109 (2009); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [42] W. Liu, J. Wei, X. Sun, H. Yu, *A study on graphene-metal contact*, Crystals, 3(1), 257 (2013); <https://doi.org/10.3390/cryst3010257>.
- [43] M. Politou, I. Asselberghs, I. Radu, T. Conard, O. Richard, C.S. Lee, K. Martens, S. Sayan, C. Huyghebaert, Z. Tokei, S. De Gendt, M. Heyns, *Transition metal contacts to graphene*, Applied Physics Letters, 107(15), 153104 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4933192>.
- [44] A. Gahoi, S. Wagner, A. Bablich, S. Kataria, V. Passi, M.C. Lemme, *Contact resistance study of various metal electrodes with CVD graphene*, Solid-State Electronics, 125, 234 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.sse.2016.07.008>.
- [45] T. Cusati, G. Fiori, A. Gahoi, V. Passi, M.C. Lemme, A. Fortunelli, G. Iannaccone, *Electrical properties of graphene-metal contacts*, Scientific Reports, 7(1) (2017); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05069-7>.
- [46] F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, *The role of contact resistance in graphene field-effect devices*, Progress in Surface Science, 92(3), 143 (2017); <https://doi.org/10.48550/arXiv.1705.04025>.
- [47] H. Xu, Z. Zhang, R. Shi, H. Liu, Z. Wang, S. Wang, L.-M. Peng, *Batch-fabricated high-performance graphene Hall elements*, Scientific Reports, 3, article no. 1207 (2013); <https://doi.org/10.1038/srep01207>.
- [48] R.S. Popovic, *Hall Effect Devices*, 2nd ed. (CRC Press, Boca Raton, 2003); <https://doi.org/10.1201/NOE0750308557>.
- [49] D. Collomb, P. Li, S. Bending, *Frontiers of graphene-based Hall-effect sensors*, Journal of Physics: Condensed Matter, 33(24), 243002 (2021); <https://doi.org/10.1088/1361-648X/abf7e2>.
- [50] Z.B. Cavdar, C. Yanik, E.E. Yildirim, L. Trabzon, T.C. Karalar, *Separated terminal 2D Hall sensors with improved sensitivity*, Sensors and Actuators A: Physical, 324, 112550 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112550>.
- [51] R.H.J. Vervuurt, W.M.M. Kessels, A.A. Bol, *Atomic layer deposition for graphene device integration*, Advanced Materials Interfaces, 4(18), article no. 1700232 (2017); <https://doi.org/10.1002/admi.201700232>.
- [52] M. Crescentini, S.F. Syeda, G.P. Gibiino, *Hall-effect current sensors: Principles of operation and implementation techniques*, IEEE Sensors Journal, 22(11), 10137 (2022); <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3172153>.
- [53] V. Mosser, N. Matringe, Y. Haddab, *A spinning current circuit for Hall measurements down to the nanotesla range*, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 66(4), 637 (2017); <https://doi.org/10.1109/TIM.2017.2653224>.
- [54] Graphene Supermarket, Graphene Laboratories Inc.; [Online]. Available: <https://www.graphene-supermarket.com>.

R.V. Biliak, N.S. Liakh-Kaguy Y.Y. Kost

Graphene-Based Hall Sensors: Materials and Production Approaches

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, roman.v.biliak@lpnu.ua

Graphene remains one of the most studied materials due to its unique physical properties and two-dimensional structure. The article examines the current state of the graphene market, which is growing at a rapid pace, with a projected volume of USD 1.5 billion by 2027. Technologies for the production of graphene Hall sensors are discussed, in particular, the chemical vapor deposition (CVD) method, which is widely used to create industrial sensors. An important role in the properties of the sensors is played by the choice of the substrate, which can be both rigid (silicon, sapphire) and flexible (polyimide). Attention is paid to metal-graphene contacts, where edge contacts have significantly better conductivity than surface contacts. The authors emphasize that at the current stage of development of graphene electronics, there is no single technological process, as in the classical semiconductor industry, which requires further research to create more efficient sensors.

Keywords: Graphene, Hall sensor, Two-dimensional materials, Graphene-based devices, Sensor fabrication.