

---

---

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.3

### CVD-СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ ПЛЕНОК\*

**А.Н. Булатова, М.Ф. Булатов, Д.В. Старов**

*Были синтезированы методом CVD мультиграфеновые слои на тонкой Ni-пленке, напыленной на Si-подложку. Исследование рамановских спектров показало, что наиболее тонкие пленки мультиграфена имеют толщину в 5–6 слоев. Увеличение слоев (более 5) приводит к значительному уменьшению коэффициента теплопроводности графена.*

*Ключевые слова:* мультиграфен, CVD, рамановская спектроскопия, теплопроводность.

*Key words:* graphene, CVD, Raman spectra showed, thermal conductivity.

В последние пятилетие тематика графена, материала толщиной всего в один атом, благодаря его исключительным физическим характеристикам занимает одну из лидирующих позиций по числу публикаций в области физики поверхности и наносистем [1, 3, 6]. Одним из наиболее актуальных вопросов, стоящих перед современным материаловедением, является разработка технологии промышленного производства графена. Наиболее популярными технологиями получения графена являются метод механического расслоения, метод химической интеркаляции, метод графитизации поверхности монокристалла SiC и метод крекинга углеродсодержащих газов (CVD).

Целью данной работы стало исследование структурного совершенства и тепловых характеристик мультиграфена, полученного методом CVD на тонкой никелевой пленке, напыленной на кремневую пластину.

**Технология.** Подложки для проведения CVD-процесса были получены методом плазменного напыления тонкой пленки Ni толщиной  $d = 300$  нм на Si-пластину ( $d = 0,5$  мм), покрытую SiO<sub>2</sub> ( $d = 1$  мкм), планарные размеры образца  $12 \times 12$  мм. Крекинг осуществлялся в среде пропилена при температуре 400 °С, в вакуумной камере давление составляло  $1 \cdot 10^{-6}$  мм. рт. ст., время протекания процесса 4 мин.

**Эксперимент.** Энерго-дисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Для определения микроскопических количеств химических элементов и исследования морфологии поверхности, синтезированных нанокремниевых пленок были использованы (ЭДРА) и (СЭМ).

Исследования показали, что в полностью покрывающей поверхности образца тонкой нанокремниевой пленке наблюдаются хлопьевидные острова (рис. 1). Дальнейшее исследование посредством ЭДРА показало однородность образца по химическому составу и нерав-

---

\* Работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., научно-исследовательские работы по лоту «Проведение научных исследований коллективами под руководством приглашенных исследователей в области химии и новых материалов», № ГК 02.740.11.5177.

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА, НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

номерное осаждение углерода на его поверхность, минимальным содержанием углерода характеризовались хлопьевидные области. Результаты ЭДРА представлены в табл. 1.

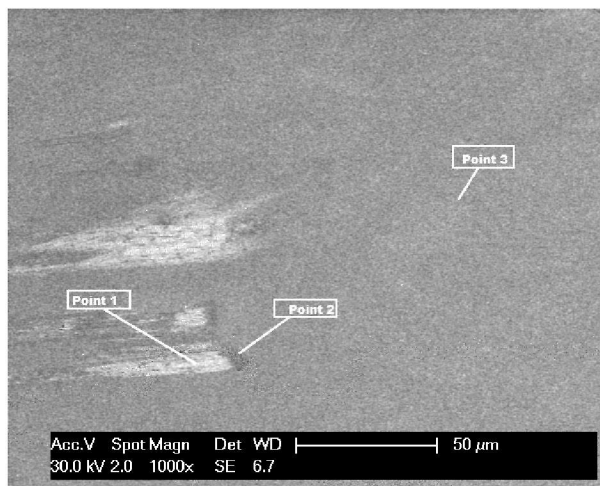


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности образца

Таблица 1

Результаты ЭДРА содержания химических элементов в атомных, %

№ точки	Элемент				
	C	O	Si	Ni	Всего
1	5,60	5,08	53,45	35,87	100
2	7,00	4,48	57,50	31,02	100
3	15,03	4,55	52,49	27,94	100

**Рамановская спектроскопия.** Микрорамановские измерения проводились на спектрометрической установке Renishaw S1000 UV. Спектры возбуждались  $Ag^+$ -лазером ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ).

Известно, что в рамановских спектрах графита (графена) могут наблюдаться три наиболее интенсивные линии. Линия *G* на частоте  $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$  связана с дважды вырожденной фононной модой симметрии  $E_{2g}$  из центра зоны Бриллюэна (ЗБ). Линия *D* на частоте  $\sim 1352 \text{ cm}^{-1}$  возникает в образцах с большим количеством структурных дефектов. Линия *2D* ( $\sim 2710 \text{ cm}^{-1}$ ) связана с резонансным рассеянием света с участием двух фононов одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса и дает информацию об упорядоченности графитовых (графеновых) слоев.

На ри. 2 представлены рамановские спектры исследуемого образца (для наглядности вклад подложки вычтен из спектров). Кроме линий *G* и *2D*, характерных для высокоориентированного пиролитического графита (НОРП), во всех спектрах наблюдалась линия *D*, что указывает на дефектность структур.

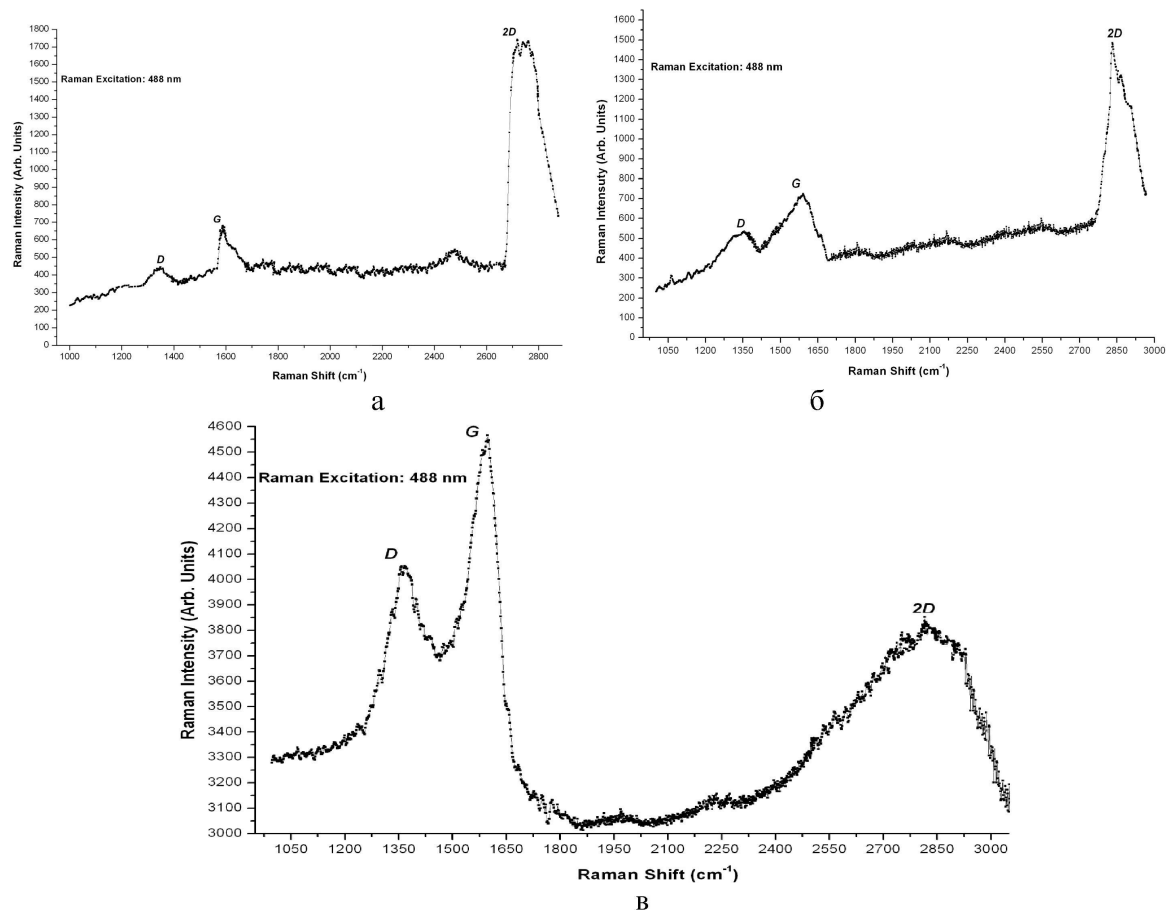


Рис. 2. Рамановский спектр исследуемого образца :а- в точке 1, б – в точке 2, в – в точке 3

В работе [5] при исследовании графена, полученного механическим отслоением от монокристаллического графита и помещенного на подложку, с уменьшением количества атомных слоев наблюдалось низкочастотное смещение положения линии  $2D$ . Так, для однослойного графена пик  $2D$  был сдвинут относительно пика  $2D$  объемного графита примерно на  $50\text{ cm}^{-1}$ . В отличие от графеновых пленок, полученных методом отслаивания, положение линий  $2D$  и  $G$  в наших пленках (табл. 2) смещено в высокочастотную область. Согласно данным работы [4], оценку толщины графенового слоя можно проводить по смещению частоты линии  $G$ . Однако такая оценка в нашем случае оказывается затруднительной ввиду наличия в слоях напряжений, из-за которых линия  $G$  графенового слоя изначально сдвинута в высокочастотную сторону, и этот сдвиг соизмерим с влиянием толщины слоя. Этот сдвиг объясняется механическими напряжениями, возникающими из-за рассогласования параметров решетки Ni ( $a = 0,35238\text{ nm}$ ) и графена ( $a = 0,246\text{ nm}$ ).

В работе [4] показано, что для оценки толщины пленки графена может быть использовано соотношение интенсивностей  $IG/2D$  рамановских спектров. В табл. 2 приведены результаты расчета толщины наноуглеродной пленки в различных точках образца по данной методике. Проведенный анализ показал, что в точках 1 и 2, соответствующих хлопьевидным областям, – мультиграфеновые слои, а в точке 3 (основная область) – наноструктурированный графит, наименьшее количество слоев (5–6 монослоев) мультиграфена было в точке 1.

**Оценка структурного совершенства по соотношению линий рамановского спектра  
в различных точках наноуглеродной пленки**

Параметр	Номер точки		
	№ 1	№ 2	№ 3
Линия $D$ , $\omega_D$ , $\text{см}^{-1}$	1348	1350	131
Линия $G$ , $\omega_G$ , $\text{см}^{-1}$	1587	1590	1597
Линия $2D$ , $\omega_{2D}$ , $\text{см}^{-1}$	2756	2760	2810
$I_G/I_{2D}$	0,61	0,65	1,18
$I_D/I_G$	0,65	0,8	0,88
Оценка толщины пленки по методике работы [4]	5–6	7–9	< 14–20

*Измерение коэффициента поверхностной теплопроводности.* В данной работе коэффициент поверхностной теплопроводности определялся методом «горячего диска» на установке Hot Disk Thermal Conductivity Analyser TPS2500S. Метод основан на зависимости электрического сопротивления датчика от теплопроводящих свойств окружающей среды. Анализируя изменение температуры, определяемое путем измерения электрического сопротивления датчика, в зависимости от времени можно рассчитать коэффициент теплопроводности окружающего датчик материала.

Проведенные ранее исследования свободного графена показали, что эта модификация углерода отличается высоким значением коэффициента теплопроводности (4840–5300 Вт/м·К) [2]. Механизм теплопроводности графена связан с распространением фононов: с длиной пробега фонона, с рассеянием фононов на дефектах, с фонон-фононным взаимодействием. Если указанная длина пробега превышает размер образца, то имеет место баллистический перенос тепла, при котором фононы проскакивают сквозь графен, не испытывая рассеяния. Рядом авторов было обнаружено значительное снижение коэффициента теплопроводности с увеличением количества слоёв, но даже в случае четырёхслойного графена он остаётся на уровне 1300 Вт/м·К.

Согласно полученным данным рамановской спектроскопии количество осажденного углерода в нашем случае варьировалось от 5–6 до 20 монослоев. Взаимодействие фононов с соседними слоями углерода и с никелевой подложкой привело к образованию дополнительных каналов рассеяния, и соответственно к значительному снижению коэффициента теплопроводности. Коэффициент поверхностной теплопроводности нашего образца составил 84 Вт/м·К при температуре 300 К.

Итак, показано, что методом CVD возможно формирование мультиграфеновых пленок на поверхности тонких пленок Ni. Количество монослоев наноуглеродной пленки варьируется от 5–6 до 20.

Результаты, полученные в работе, дают возможность проведения исследований с целью увеличения процента выхода высококачественного графена, полученного методом CVD, для его дальнейшего применения в приборах электронной техники.

#### Библиографический список

1. Булатова А. Н. Способы получения двумерных углеродных наноструктур / А. Н. Булатова, Д. В. Старов, М. Ф. Булатов, Ф. К. Ильясов // Инжиниринг дефектов в полупроводниках и наноматериалах. – 2011. – № 1 (1). – С. 51–59.
2. Balandin A. A. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8 (3). – P. 902–907.

3. *Choi W.* Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review / W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. Soo // *Critical Rev.* – 2010. – Vol. 35. – P. 52–71.

4. *Das A.* Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects / A. Das, B. Chakraborty, Sood A. K. *Bull // Mat. Sci.* – 2008. – Vol. 31. – P. 579–584.

5. *Ferrari A. C.* Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // *Solid State Commun.* – 2007. – Vol. 143. – P. 47.

6. *Morozov S. V.* Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer / S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson [et. al.] // *Phys. Rev.* – 2008. – Vol. 100. – P. 1102.