

Формирование тонких графитовых пленок при диффузии углерода через никель

© Е.Г. Шустин,^{1,2} Н.В. Исаев,¹ В.А. Лузанов,¹ М.П. Темиряева¹

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал, 141190 Фрязино, Московская обл., Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ
e-mail: shustin@ms.ire.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 25 июля 2016 г.)

Представлены результаты опытов по синтезу тонких графитовых пленок методом отжига пленки никеля на углеродной подложке. В качестве подложки используется высоко ориентированный пиролитический графит, что обеспечивает хорошее структурное качество осажденной на него пленки никеля. Показано, что при циклическом отжиге этой структуры с промежуточным охлаждением происходит кристаллизация первичного аморфного углерода в пленку, состоящую из чешуек вертикального графена. Обсужден механизм процесса формирования графита.

DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44677.2006

В последние годы графен вызывает большой интерес как функциональный материал для применения в электронике, солнечной энергетике, химических сенсорах и других разнообразных сферах деятельности благодаря его уникальным электрическим, оптическим, и механическим свойствам. Эти свойства и применения, как уже реализованные, так и потенциальные, детально и полно описаны в обзорах [1–4]. Хотя разработка методов получения графена идет широким фронтом [5], и в настоящее время достигнут значительный прогресс в получении пленок поликристаллического графена большой площади, а также монокристаллов структурно совершенного графена размерами до десятков микрон, критической проблемой остается контролируемый синтез однородных структурно совершенных монокристаллических пленок графена большой площади, пригодных для применения в нанoeлектронике.

Наиболее широко используемый метод синтеза графена — крекинг углеводородов с осаждением продуктов атомов и радикалов углерода на подложку-катализатор (CVD-метод). В качестве таких подложек используются фольги или пленки переходных металлов — Cu, Ni, Co, Au, Pt, Ir. Требуемые для получения графена высокие температуры CVD-процесса, а также необходимость точной регулировки параметров (соотношения парциальных концентраций реагентов, длительности высокотемпературной стадии и периода остывания и др.) пока не позволили решить указанную выше задачу.

Среди подложек, используемых для синтеза графена, поверхность Ni(111) обеспечивает одну из лучших матриц из-за малого рассогласования решетки этой поверхности со структурой графена. Это свойство делает Ni(111) одним из самых многообещающих металлов-катализаторов для эпитаксиального роста структурно-однородного графена. Однако существенная трудность в синтезе монослоя графена на Ni(111) связана с большой растворимостью углерода в никеле, приво-

дящей к выделению графита значительной толщины при охлаждении подложки. Серьезной проблемой для получения однородной по толщине монокристаллической пленки является также двухдоменная структура гетероэпитаксиальной пленки (111)Ni, домены которой развернуты друг относительно друга вокруг направления [111] на 180°. Согласно многочисленным литературным данным (см., например, [6–8]), для всех металлов с кубической гранцентрированной решеткой, которой обладает и никель, при их выращивании на подложках кубической симметрии характерно формирование гетероэпитаксиальных пленок двухдоменной структуры. Наличие границ между доменами микронных размеров приводит к большой концентрации центров зарождения графена, что ограничивает размеры зерен графена, значительно ухудшает электрические и механические свойства пленок графена и делает невозможным создание на их основе электронных устройств.

В работе [9] описана методика осаждения однодоменных гетероэпитаксиальных пленок никеля на сапфировых подложках. Показано, что высокотемпературный отжиг подложек в кислороде приводит к изменениям в приповерхностном слое, которые позволяют получить однодоменные гетероэпитаксиальные пленки (111)Ni на подложке (0001) Al₂O₃. Это может стать основой для разработки технологии изготовления монокристаллических графеновых слоев большой площади.

В [10,11] было обнаружено, что углерод может диффундировать сквозь пленку никеля и после охлаждения образовать графен между этой пленкой и подложкой. В последующем были опубликованы и другие работы, в которых графен получался при помощи диффузии углерода от твердого или газообразного источника через пленку металла-катализатора при ее отжиге. Наконец, в [12,13] сообщалось о синтезе монослойного графена на поверхности никеля, осажденного на высоко ориентированном пиролитическом графите (ВОПГ), диффузией

атомов углерода через никель. Атомы углерода прибывают на поверхность Ni(111) (снизу) от углеродной подложки в отличие от метода крекинга, в котором атомы углерода адсорбируются из газообразной фазы (сверху). Высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ) был выбран в качестве подложки, так как эпитаксия никеля на нем дает пленку-матрицу, наиболее близкую по структуре к требуемой для формирования графена. Особенно интересными представляются результаты работы [13], в которой формирование графена на никеле осуществлено при температурах 280–380°C.

Как отмечается в [13], механизм синтеза графена при крекинге углеродсодержащего слоя на Ni(111) в литературе широко обсуждается и не имеет общепризнанной интерпретации. В наиболее широко принятой модели механизма предполагается, что формирование графитовой пленки происходит через каталитическое разложение молекул углеводородов на поверхности Ni(111) при температуре подложки свыше 500°C с одновременным растворением атомов углерода в объеме пленки никеля. Последующее снижение температуры подложки до комнатной температуры приводит к сегрегации и накоплению атомов углерода на поверхности (111) пленки Ni с кристаллизацией по матрице подложки (гетероэпитаксиальный синтез). Формирование монослойного углеродного покрытия, т.е. графена, с уменьшением температуры связано с ограниченной растворимостью атомов углерода в объеме пленки никеля. Другой механизм формирования монослойного графена на поверхности Ni(111) предполагает, что в приповерхностном слое образуется карбид никеля Ni₂C с последующим его преобразованием в графен на поверхности никеля при определенных температурах [13,14]. Заметим, что в многих работах (см., например, [15]) образование карбида никеля при температурах ниже 480°C считается препятствием для формирования структуры графена на поверхности никеля.

Здесь мы сообщаем о нашем опыте получения наноразмерных пленок графита на пленке никеля, эпитаксиально осажденной на поверхность ВОПГ. Целью работы было исследование возможности получения однослойного или многослойного графена методом отжига в достаточно простых технологических условиях, представляющих перспективу для дальнейшего использования этих режимов в технологии получения графена непосредственно на диэлектрической (сапфировой) подложке.

Никель толщиной 60 nm наносился на пластины ВОПГ методом магнетронного напыления в вакууме при температуре подложки 360–380°C, скорости роста пленки 2 nm/s. Выращенные гетероэпитаксиальные пленки Ni(111) имеют достаточно высокую степень совершенства кристаллической структуры (с полушириной кривой качания < 0.3).

Попытки получить пленку графита на никеле в широком диапазоне температур дали отрицательный результат: пленки никеля с толщиной 80–100 nm при нагреве до температуры выше 650°C в течение 3–5 h теряли

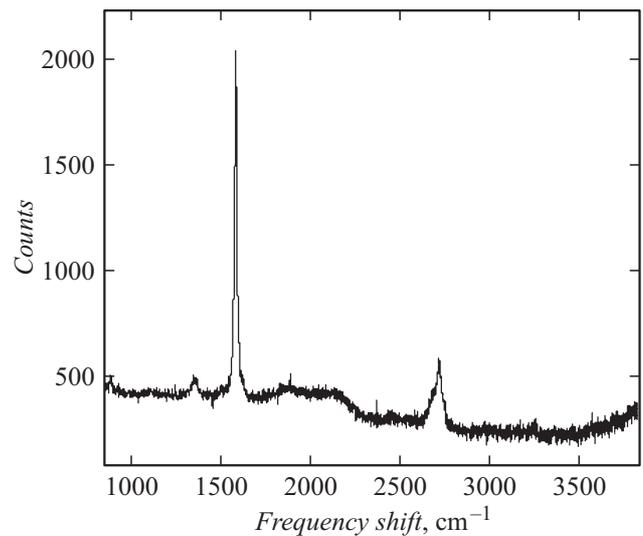


Рис. 1. Характерный раман-спектр пленки на поверхности структуры Ni/HOPG при толщине никелевой пленки 60 nm после отжига при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 6 h.

сплошную структуру (коагулировали). Этот эффект не зависит от вида подложки, на которую осажден никель: тот же результат получается и при отжиге пленки никеля на атомно-гладкой поверхности сапфира (Al₂O₃). Как показал анализ литературных данных [16], процесс коагуляции тонкой пленки в вакууме является неизбежным следствием гетерогенного характера процесса травления: плавление поверхности кристалла происходит при температуре, существенно меньшей температуры плавления объемного материала. В [16] наглядно показано, как это явление приводит к коагуляции тонких пленок на инертной поверхности. Мы убедились, что температура 600°C для пленок никеля толщиной 60 nm является предельной с точки зрения сохранения сплошной пленки.

В наших опытах процесс проводился при следующих условиях. После откачки вакуумной камеры до давления $(0.5-1) \cdot 10^{-2}$ Pa она заполнялась водородом до 10^2 Pa, и проводился кратковременный (15–20 min) отжиг образцов при температуре 400–500°C для восстановления естественно образующейся на поверхности никеля окисной пленки. Затем камера заполнялась аргоном при давлении 0.05–0.1 Pa с добавкой водорода (парциальное давление — 1/10 давления аргона) и производился отжиг при указанной выше температуре, после чего осуществлялось охлаждение со скоростью $\sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ в той же атмосфере. Характеризация полученных пленок проводилась с помощью раман-микроспектрометра RamMics (производство ООО „ИнСпектр“, Черноголовка, Россия) и атомно-силового микроскопа SmartSPM (ООО „АИСТ“, Зеленоград, Россия).

Отжиг при этих температурах структуры с никелем в течение 4–6 h приводил к формированию на поверхности никеля графитовой пленки. По соотношению

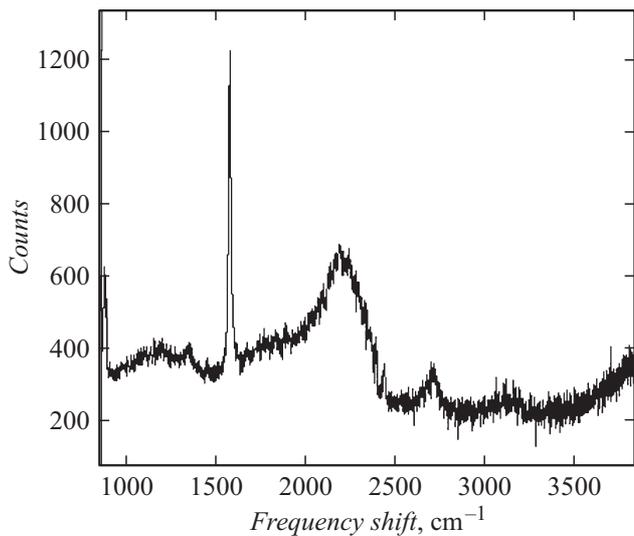


Рис. 2. То же — при толщине никеля 150 nm.

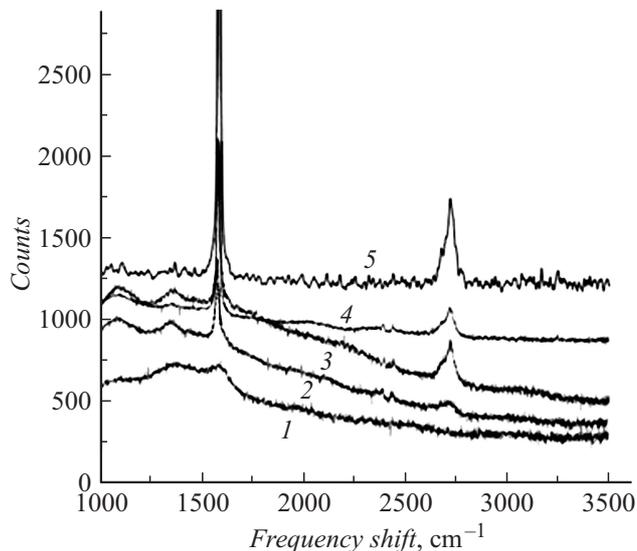


Рис. 3. Раман-спектры углеродной пленки на поверхности структуры Ni/HOPG после серии отжига: 1 — первый отжиг при $T = 600^\circ\text{C}$ 2h, 2–5 — последовательные циклы при $T = 500^\circ\text{C}$, по 2h.

амплитуд пиков 2D и G и форме пика 2D в спектре комбинационного рассеяния (КР) (рис. 1) можно видеть, что толщина пленки существенно превышает толщину атомного слоя. Можно было надеяться, что сокращение времени отжига приведет к уменьшению толщины пленки. Однако динамика процесса оказалась более сложной. При времени отжига до 15 min (при толщине никеля 60 nm) раман-спектроскопия не обнаруживает следов углерода на поверхности никеля; при нагреве в течение 1 h регистрируется спектр аморфного углерода ($a\text{-C}$), и при времени от 2 до 4 h — спектр представляет собой суперпозицию пиков графита и сплошного спектра, характерного для аморфного углерода (рис. 2).

Повторные отжижки образцов с пленкой аморфного углерода небольшой толщины при более низкой температуре, чем температура первичного отжига, приводят к преобразованию этой пленки в графит. На рис. 3 показаны раман-спектры образца с никелевой пленкой на пластине ВОПГ (мозаичность $0.7\text{--}1.4^\circ$) при последовательном отжиге в атмосфере $\text{Ar}(80\%) + \text{H}_2(20\%)$, $p = 50.03 \text{ Pa}$ при температуре 500°C . Здесь следует отметить, что серия последовательных отжигов проводилась при температуре, существенно меньшей той, при которой получалась графитовая пленка в работах [7–9].

Этот результат подтверждает сложившиеся сейчас представления [17] о механизме образования графена через диффузию углеродных атомов и кластеров по поверхности подложки и сцепления их в гексагональную кристаллическую решетку. Мы полагаем, что представленный здесь результат поможет определить режимы получения монокристаллической пленки непосредственно на диэлектрической подложке путем отжига структуры сапфир/гетероэпитаксиальный никель.

Анализ структуры полученных таким способом пленок с помощью атомно-силовой микроскопии показал, что пленки не являются атомно-гладкими (рис. 4): на их поверхности наблюдаются кристаллиты высотой от 7

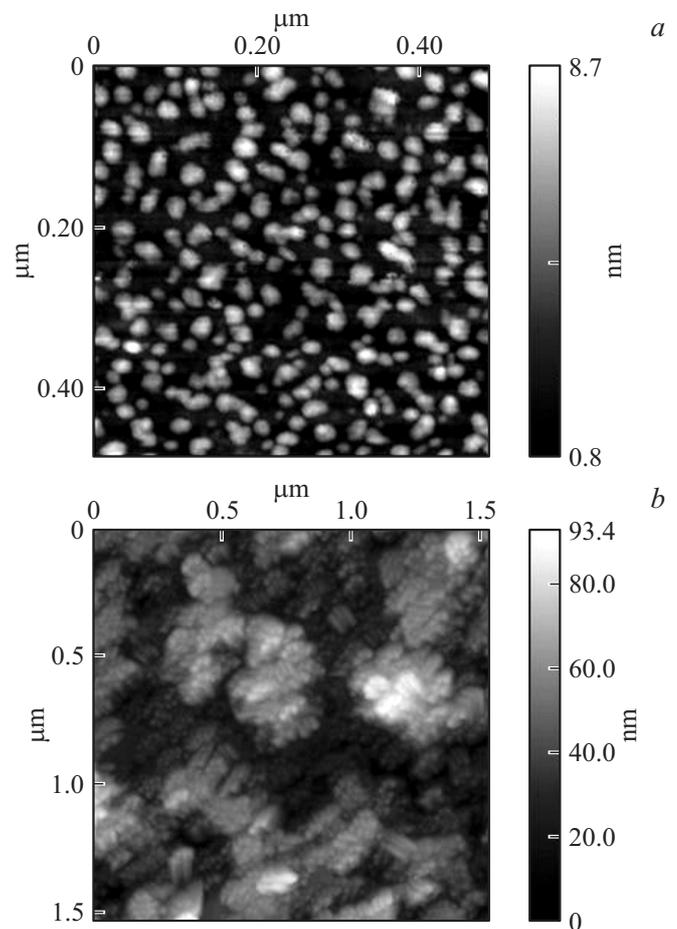


Рис. 4. АСМ-изображения двух образцов углеродной пленки на никеле.

до 80 nm (в зависимости от условий первого отжига и толщины никелевой пленки). Можно предполагать, что этот эффект связан с преимущественным ростом графена на границах доменов никеля (напоминаем, что ВОПГ является текстурой, и осажденная на нее пленка никеля воспроизводит его морфологию).

Вертикально ориентированный графен вызывает растущий интерес для широкого круга приложений, от накопления энергии, катализа и автоэлектронной эмиссии до газовых сенсоров благодаря своим уникальной ориентации, острым краям, специфической морфологии и огромному отношению поверхности к объему [18,19]. Поэтому обнаруженный эффект роста вертикально растущих кристаллитов графена представляет самостоятельный интерес.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 14-08-00143) и Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

Список литературы

- [1] Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L. et al. // *Nature*. 2012. Vol. 490. P. 192–200.
- [2] Randviir E.P., Brownson D.A.C., Banks C.E. // *Mater. Today*. 2014. Vol. 17. N 9. P. 426–432.
- [3] Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal'ko V. et al. // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 4598–4810.
- [4] Schwierz F. // *Nat. Nanotechnol.* 2010. Vol. 5. P. 487–496.
- [5] Bonaccorso F., Lombardo A., Hasan T. et al. // *Mater. Today*. 2012. Vol. 15. P. 564–589.
- [6] Bialas H., Heneka K. // *Vacuum*. 1994. Vol. 45. N 1. P. 79–87.
- [7] Ramanathant S., Clemens B., Amen U. // *Phil. Mag. A*. 2001. Vol. 81. N 8. P. 2073–2094.
- [8] Фомин А.В., Маликов И.В., Винниченко В.Ю. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008. № 2. С. 27–32.
- [9] Лузанов В.А., Котелянский И.М., Шустин Е.Г. // *Радиотехника и электроника*. 2017. Т. 62. № 7.
- [10] Sun Z., Yan J., Yao J. et al. // *Nature*. 2010. Vol. 468. P. 549–552.
- [11] Peng Z., Yan Z., Sun Z., Tour J.M. // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 8241–8247.
- [12] Xu M., Fujita D., Sagisaka K., Watanabe E. // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. P. 1522–1528.
- [13] Жижин Е.В., Пудиков Д.А., Рыбкин А.Г. и др. // *ФТТ*. 2015. Т. 57. Вып. 9. С. 1839–1845.
- [14] Patera L.L., Africh C., Weatherup R.S., Blume R. et al. // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. P. 7901.
- [15] Lahiri J., Miller T.S., Ross A.J. et al. // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 025001.
- [16] Громов Д.Г., Гаврилов С.А. // *ФТТ*. 2009. Т. 51. С. 2012–2021.
- [17] Mohamed A.R. // *Carbon*. 2014. Vol. 70. P. 1–21.
- [18] Bo Z., Yang Y., Chen J. et al. // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 5180–5204.
- [19] Bo Z., Mao S., Han Z.J. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44. P. 2108–2121.