

06

Получение высокопроводящих и оптически прозрачных пленок со структурой мультиграфена путем карбонизации полиимидных пленок Ленгмюра—Блоджетт

© С.И. Голоудина¹, В.В. Лучинин¹, В.М. Пасюта¹, А.Н. Смирнов², Д.А. Кириленко^{2,3}, Е.Н. Севостьянов¹, Г.А. Коноплев¹, В.В. Андришкин¹, В.П. Склизкова⁴, И.В. Гофман⁴, В.М. Светличный⁴, В.В. Кудрявцев⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: goloudina@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2019 г.

Принято к публикации 19 февраля 2019 г.

Впервые получены пленки мультиграфена на поверхности кварцевого стекла путем карбонизации пленок Ленгмюра—Блоджетт полиимида. На спектрах комбинационного рассеяния пленок наблюдались полосы G , D и широкая полоса в области $2300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, характерные для графитоподобных пленок. С помощью метода просвечивающей микроскопии показано, что пленки состоят из „слоев“ слоев с расстоянием между слоями 0.36 nm . Поверхностное сопротивление пленок толщиной 5 nm составляло $1.2 \pm 0.2\text{ k}\Omega$, а коэффициент пропускания был равен 87% при $\lambda = 550\text{ nm}$. В ИК-области спектра коэффициент пропускания составлял 97% , а в УФ-области — $70\text{--}80\%$.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47716.17735

Несмотря на успехи в исследовании и применении графена [1,2], остается актуальной проблема получения больших по площади и бездефектных слоев графена на изолирующих и полупроводниковых подложках. В настоящее время наиболее структурно совершенные пленки графена получают на поверхности кристаллов SiC методом сублимации. Однако области применения графена на SiC весьма ограничены. Для массового производства пленок графена подходит метод химического газофазного осаждения (CVD), с помощью которого на поверхности меди или никеля получают пленки графена, а затем переносят их на другие подложки с использованием полимерной пленки. Однако полученные таким образом пленки графена являются поликристаллическими и содержат дефекты в виде складок и границ между зернами, что снижает эффективность использования их в приборах нано- и оптоэлектроники. Кроме того, в пленках графена, как правило, остаются примеси металлов и полимера. В связи с этим активно ведутся работы по поиску методов, позволяющих получать структурно совершенные пленки графена непосредственно на изолирующих и полупроводниковых подложках без использования слоя металла-катализатора. Одним из подходов к решению этой проблемы является карбонизация органических соединений. В работе [3] для карбонизации использовались пленки дискотиче-

ских веществ, которые наносились на кварцевую подложку методом центрифугирования. Поверхностное сопротивление полученных пленок углерода толщиной 4 nm составляло $15\text{ k}\Omega$. В работе [4] при карбонизации пленок Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) полиимида (ПИ) на поверхности Si-подложки были получены пленки графена, однако на подложке SiO_2/Si образовывались только аморфные пленки углерода. Ранее мы сообщали о получении проводящих и оптически прозрачных углеродных пленок на поверхности кварца и сапфира в результате карбонизации пленок ЛБ жесткоцепного ПИ ДФ-оТД [5]. Пленки толщиной 10 nm имели проводимость $\sim 400\text{ S/cm}$ и коэффициент пропускания $\sim 60\%$ при $\lambda = 550\text{ nm}$.

В настоящей работе представлены результаты исследования пленок углерода, полученных карбонизацией пленок ЛБ жесткоцепного полиимида ПМ-пФ на поверхности кварцевого стекла. В качестве преполимера для получения полиимида ПМ-пФ использовалась алкиламмонийная соль полиаминокислоты (ПАК) ПМ-пФ (см. таблицу). Монослой соли ПАК переносили с поверхности воды на подложку из кварцевого стекла методом ЛБ. Для получения ПИ пленки ЛБ соли ПАК имидизовали, нагревая до температуры 400°C . Карбонизация пленок ЛБ ПИ проводилась в вакууме 1 mPa при температуре 1000°C .

Структурные формулы соли ПАК и ПИ

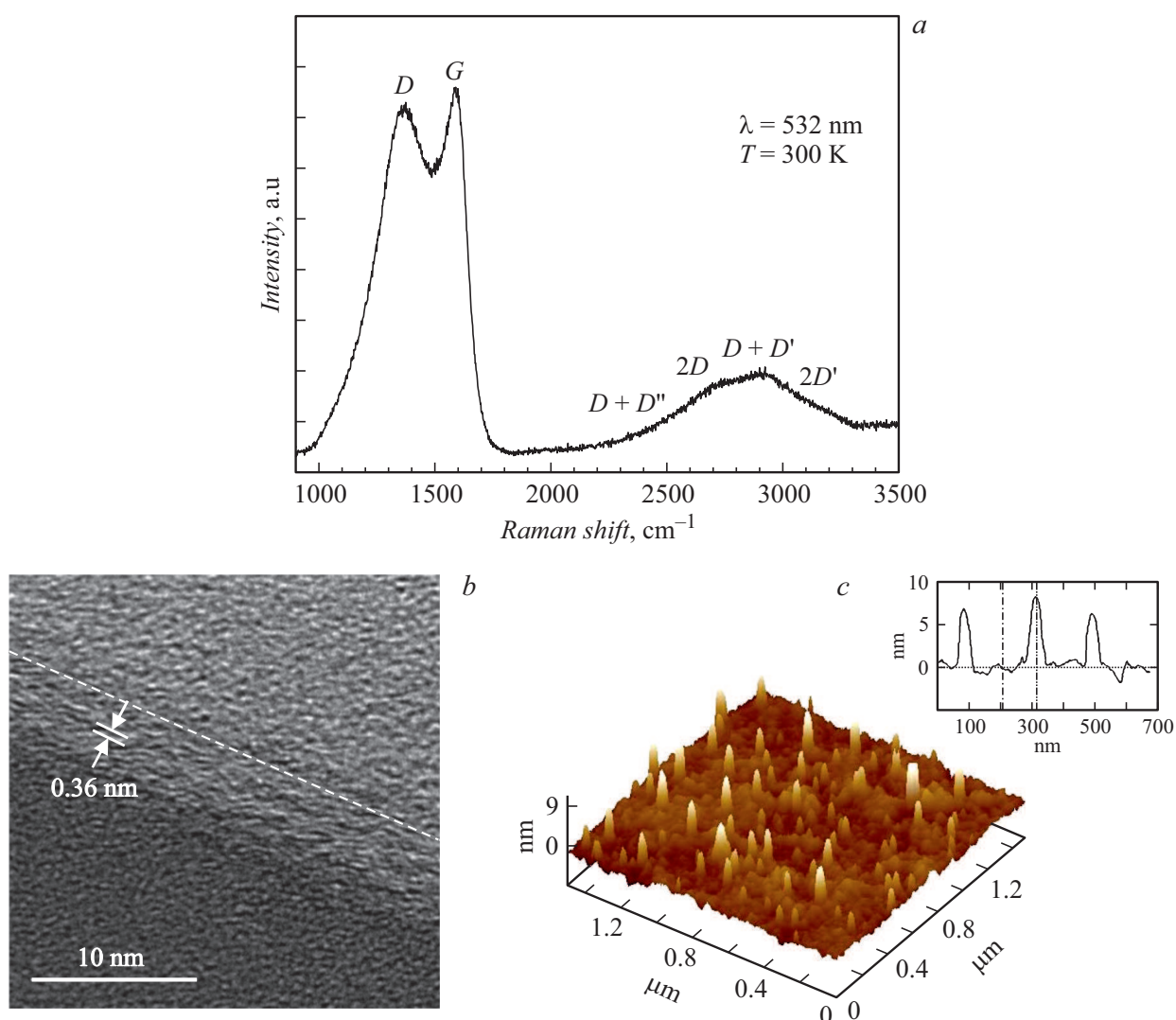
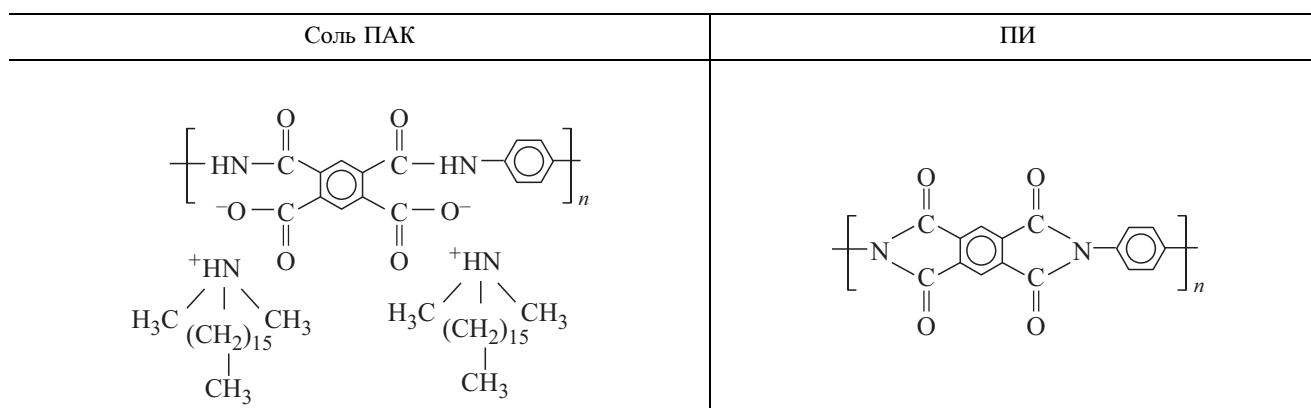


Рис. 1. КРС-спектр (а), ПЭМ-изображение поперечного среза (б), АСМ-изображение поверхности (с) пленок углерода, полученных в результате карбонизации при 1000°C пленок ЛБ полиимида (20 слоев).

На рис. 1, а приведен типичный спектр комбинационного рассеяния света (КРС) пленки углерода, получен-

ной в результате карбонизации пленки ПИ, содержащей 20 слоев. Для получения спектров использовался

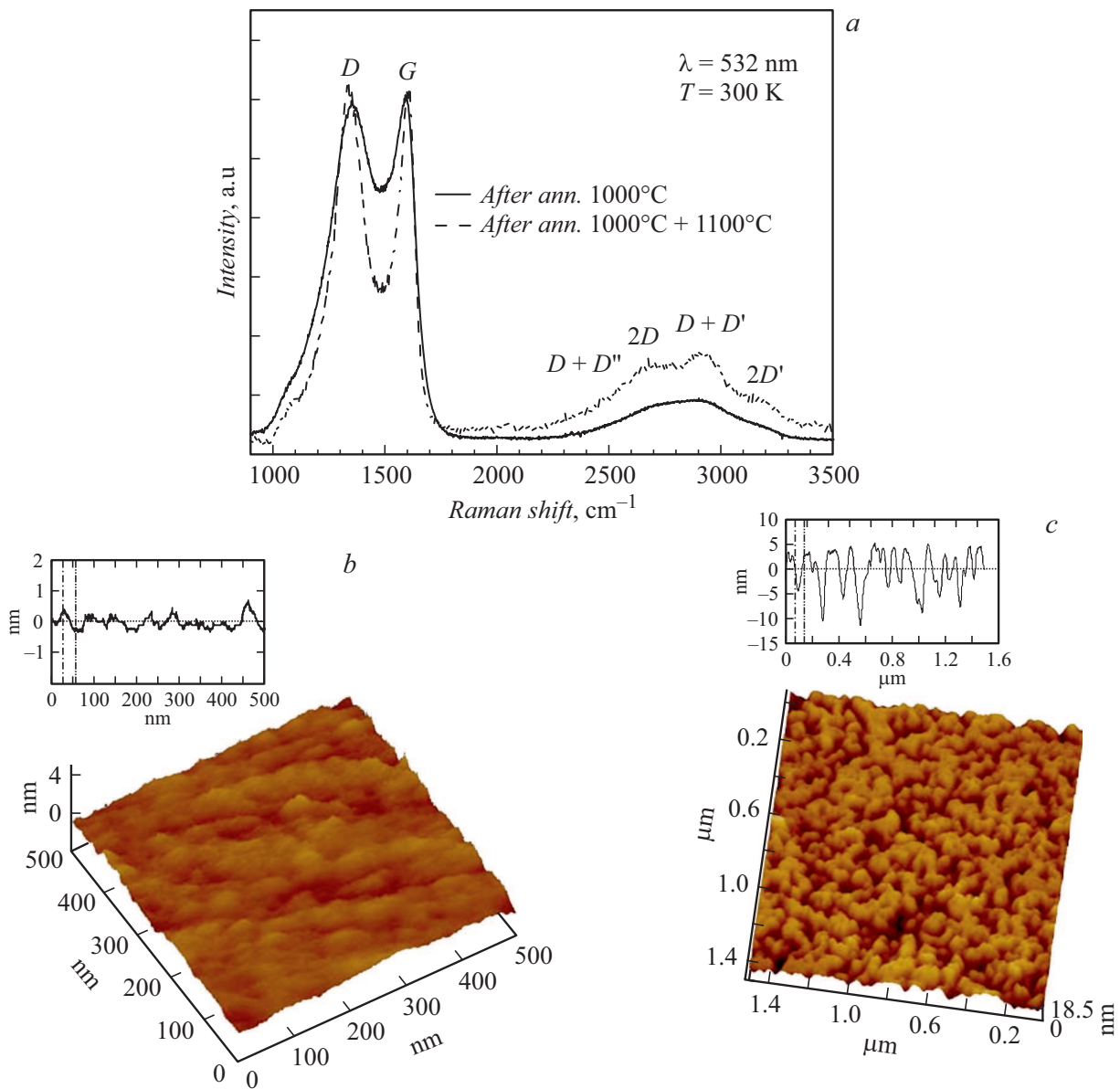


Рис. 2. Сравнение КРС-спектров (а) и АСМ-изображений поверхности пленок углерода, полученных в результате карбонизации при 1000 и 1100°C пленок ЛБ ПИ (10 слоев) (b, c).

Nd:YAG-лазер с $\lambda = 532$ nm. В спектре наблюдались линии D (~ 1374 cm^{-1}), G (~ 1590 cm^{-1}) и широкая полоса в области 2300 – 3200 cm^{-1} , объединяющая линии $D + D''$, $2D$, $D + D'$ и $2D'$ (см. работу [6] и ссылки в ней). Полученный спектр является характерным для графитоподобных пленок. Полоса G связана с нерезонансным рассеянием света с участием оптического фонона симметрии E_{2g} , а полоса D появляется в результате двойного резонансного рассеяния с участием электронных состояний из K - и K' -точек зоны Бриллюэна и оптического фонона симметрии A_{1g} . Наличие в КРС-спектре линий второго порядка свидетельствует о формировании в пленке углерода слоев графена, обладающих дальним порядком. Структура пленок ис-

следовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение по точкам 0.19 nm). Образцы для ПЭМ в геометрии поперечного сечения готовились по стандартной методике, включающей механическую шлифовку и травление ионами Ag^+ при энергиях 4 keV. Изображение сечения пленки (рис. 1, b) показывает, что она имеет толщину 5 nm (граница пленки указана штриховой линией) и состоит из прерывистых слоев протяженностью 5–8 nm, ориентированных приблизительно параллельно подложке. Фрагменты слоев образуют „стопки“, высота которых колеблется от 2–3 до 14 слоев, расчеты показывают, что расстояние между слоями составляет 0.36 nm

(рис. 1, *b*), что близко к расстоянию между слоями в структуре графита (0.34 nm). Таким образом, „стопки“ слоев можно рассматривать как области со структурой мультиграфена. На некоторых участках высота „стопок“, состоящих из 14 слоев, соответствует толщине пленки (5 nm). Морфология пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе производства Veeco (США), модель Dimension 3100 (Nanoscope V) в полуконтактном режиме. На поверхности пленки наблюдались выступы высотой 3–7 nm и диаметром ~ 50 nm (рис. 1, *c*). Шероховатость пленки (R_a) составляла 0.78 nm.

Спектры КРС пленок углерода, полученных при карбонизации более тонких пленок ПИ (10 слоев), приведены на рис. 2, *a*. В спектре пленок углерода, полученных при 1000°C, наблюдались линии *G*, *D* и широкая полоса в области 2300–3200 cm^{-1} , так же как и для пленок, содержащих 20 слоев. Однако положение линий *G* и *D* изменилось и составило ~ 1604 и ~ 1355 cm^{-1} соответственно. Кроме того, анализ спектров показал, что изменилось соотношение интегральных интенсивностей линий *D* и *G* (I_D/I_G) и уменьшилась ширина на половине высоты (FWHM) линии *G*, что указывает на формирование более совершенной структуры в тонкой пленке. На АСМ-изображении поверхности пленки видно, что она состоит из доменов размером 20 × 50 nm, ориентированных в одном направлении и образующих „борозды“ высотой 1 nm. При этом значение R_a на площади 0.5 × 0.5 μm^2 составляет всего 0.25 nm (рис. 2, *b*). Пленка ПИ, состоящая из 10 слоев, после отжига при температуре 1000°C вторично отжигалась при температуре 1100°C в течение 3 min. После дополнительного отжига наблюдались изменения в спектре КРС (рис. 2, *a*): значительно уменьшились FWHM линий *D*, *G* и появилась характерная структура в области полос $D + D''$, $2D$, $D + D'$ и $2D'$, что свидетельствует об увеличении структурной упорядоченности в пленке после отжига (см. работу [6] и ссылки в ней). Однако шероховатость поверхности пленки увеличилась, значение R_a на площади 1.5 × 1.5 μm^2 составило 3 nm (рис. 2, *c*).

Измерение электрофизических свойств пленок проводилось с помощью четырехзондового метода. Поверхностное сопротивление пленок углерода толщиной 5 nm (20 слоев) было равно $1.2 \pm 0.2 \text{ k}\Omega$ (объемная электропроводность 1800 S/cm), а для пленок толщиной ~ 2.5 nm (10 слоев) оно составило 9.0 k Ω (объемная электропроводность 470 S/cm). Коэффициент пропускания пленок при $\lambda = 550 \text{ nm}$ независимо от их толщины составлял 87%. С увеличением длины волны до 1000 nm коэффициент пропускания постепенно увеличивался и достигал 90%, а в диапазоне длин волн 2.5–7.5 nm этот коэффициент был равен 97%. В интервале длин волн 200–270 nm наблюдалось снижение коэффициента пропускания от 85

до 70% и затем постепенное увеличение коэффициента пропускания до 78% при 450 nm. Для измерения коэффициента пропускания пленок в видимой и УФ-областях спектра использовался спектрофотометр Ava Spec-2048, а в ИК-области — ИК-Фурье-спектрометр Nicolet 6700.

Полученные результаты показывают, что карбонизация пленок ЛБ ПИ является перспективным методом для получения структурно упорядоченных пленок углерода. Образование пленок со структурой мультиграфена является следствием формирования бездефектной упаковки плоских полимерных цепей в пленках ЛБ ПИ. Ранее было показано, что плотность ПИ в пленках ЛБ, состоящих из семи слоев, близка к теоретической плотности ПИ [7]. Косвенным доказательством формирования плотной укладки полимерных цепей в пленках ЛБ ПИ является возможность использования их для „герметизации“ пор размером 2 nm в пористом low-k материале [8].

Карбонизированные пленки ПИ могут иметь разные сферы применения, в первую очередь связанные с использованием их в качестве прозрачных электродов. Малая величина шероховатости и отсутствие складок делают их перспективными для использования в оптоэлектронных приборах, изготавливаемых на поверхности различных диэлектрических и полупроводниковых материалов, таких как SiO₂/Si, кварц, сапфир, Si₃N₄, *h*-BN и т.п. Особенности морфологии полученных пленок позволяют говорить об эффективности их использования в сенсорах, в качестве холодных эмиттеров и ориентирующих слоев в жидкокристаллических ячейках.

Финансирование работы

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Министерством образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Список литературы

- [1] Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. // Nature. 2012. V. 490. P. 192–200. DOI: 10.1038/nature11458
- [2] Ferrari A.C. // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 4598–4810. DOI: 10.1039/C4NR01600A
- [3] Wang X., Zhi L., Tsao N., Tomović Ž., Li J., Müllen K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2990–2992. DOI: 10.1002/ange.200704909
- [4] Jo H.J., Lyu J.H., Ruoff R.S., Lim H., Yoon S.I., Jeong H.Y., Shin T.J., Bielawski C.W., Shin H.S. // 2D Mater. 2017. V. 4. P. 014005. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/014005>

- [5] Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М., Панов М.Ф., Севостьянов Е.Н., Гофман И.В., Склизкова В.П., Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 12. С. 32–37.
- [6] Виноградов А.Я., Грудинкин С.А., Беседина Н.А., Коняхин С.В., Рабчинский М.К., Эйдельман Е.Д., Голубев В.Г. // ФТП. 2018. Т. 52. В. 7. С. 775–781.
DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46051.8782
- [7] Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М., Розанов В.В., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В., Левин А.А., Майер Д.К., Пауфлер П. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 9. С. 1499–1503.
- [8] Luchinin V.V., Goloudina S.I., Pasyuta V.M., Ivanov A.S., Baklanov M., Krishtab M. Method for pore sealing of porous materials using polyimide Langmuir–Blodgett film. US9492841 B2. 15.11.2016. EP2662151 (A1). 29.08.2018.