



# ГРАФЕН: НАСТОЯЩЕЕ ФОРМИРУЕТ БУДУЩЕЕ

## GRAPHENE: THE PRESENT SHAPES THE FUTURE

С.Ерин / s.erin@gruppa-est.ru  
S.Erin

Графен (Cn) – материал, состоящий из одного слоя атомов углерода, который был открыт сравнительно недавно и пользуется повышенным интересом в научном мире. Он имеет шансы стать основным элементом для будущих электронных устройств так же, как 50 лет назад им стал кремний, а также весьма перспективен во многих других областях. Для получения графена может применяться хорошо известная технология химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Graphene (Cn) is a material composed of a single layer of carbon atoms, which was relatively recently discovered and is of high interest in the scientific world. It has a chance to become a core element for future electronic devices the same way as silicon 50 years ago, and is also very promising in many other areas. To obtain graphene can be used well-known technology of chemical vapor deposition (CVD).

**В**ысокая электро- и теплопроводность, а также прочность определили перспективы применения графена в солнечных батареях и аккумуляторах. Так, экспериментально показано, что благодаря его использованию время заряда аккумуляторов емкостью до 2500 мА·ч можно снизить до 90 с. Графен не только хорошо проводит ток, но является прозрачным и гибким материалом, который можно использовать в производстве дисплеев, где он сможет заменить дорогой оксид индия-олова (ИТО), применяемый также в солнечных батареях. Есть перспективы замены кремния, что позволяет сделать электронные компоненты значительно более эффективными. Также интерес представляет опреснение морской воды

с помощью графеновой мембраны, через отверстия в которой проходят молекулы воды, но не проходят молекулы соли.

Важно, что процесс выращивания графена не требует дорогостоящего крупногабаритного оборудования – для него вполне достаточно лабораторных условий и установки химического осаждения из газовой фазы (CVD). Именно этот метод является в настоящее время наиболее перспективной технологией для массового производства графена благодаря своей простоте, невысокой стоимости и возможности получать монослойные пленки больших размеров.

Один из ведущих мировых производителей CVD-систем – американская компания MTI Corporation. В качестве примера на рис.1 представлена трубчатая CVD-печь с функцией скольжения, позволяющая производить быстрый нагрев до 1500°C (рис.2) и охлаждение тонкого слоя выращенного графена на медной или никелевой фольге. Официальным дистрибьютором MTI в России и СНГ является компания "ЭСТ-СМТ".

CVD – это осаждение тонких пленок на подложки из газовой фазы посредством химических реакций. В процессе осаждения несколько химических активных газов подаются в реактор с помощью системы, которая состоит из клапанов, регуляторов массового расхода, управляющих скоростью потоков газов, и газосмесителя. Нагреватели, обеспечивающие необходимую температуру, размещены вокруг реактора. Побочные продукты реакции и непрореагировавшие газы удаляются из системы одним или несколькими вакуумными насосами (если CVD-



Рис.1. Трубчатая CVD-печь с функцией скольжения GSL-1500X-OTF-50SL производства компании MTI

Fig.1. Tube CVD sliding furnace MTI GSL-1500X-OTF-50SL



Рис.2. Процесс нагрева трубчатой CVD-печи

Fig.2. The heating of the tube CVD furnace

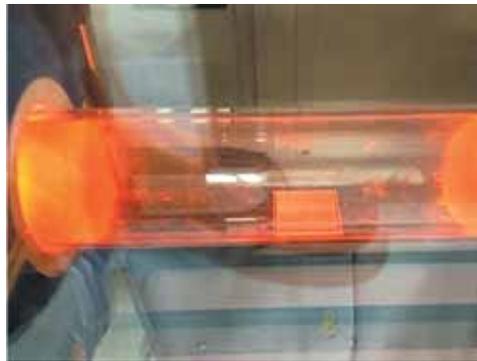


Рис.3. Медная подложка внутри кварцевой трубки

Fig.3. Copper substrate inside a quartz tube

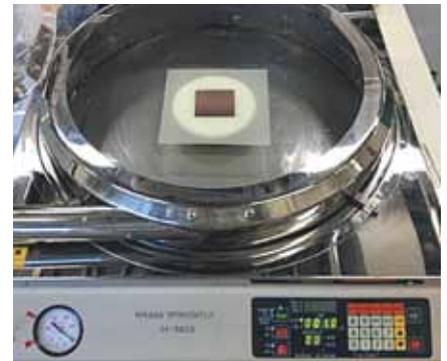


Рис.4. Образец, помещенный на центрифугу

Fig.4. Sample placed on a centrifuge

процесс проходит при атмосферном давлении, насосы не требуются).

Кратко рассмотрим процесс осаждения графена. Вначале медная или никелевая фольга помещается внутрь кварцевой трубки (рис.3), под вакуумом печь нагревается до 1000°C, и в трубку впрыскивается смесь метана и водорода. После синтеза фольга с образованным графеном быстро охлаждается (для этого служит функция скольжения печи), потом на его поверхность путем центрифугирования (рис.4) наносится покрытие из полимерного носителя – полиметилметакрилата (ПММА) толщиной около 50 нм. Покрытие необходимо для предохранения графена от разрушения при его дальнейшем отделении от подложки. После этого носитель помещается на плоскую нагретую плиту (рис.5) для сушки. Перенос графена с фольги на изолирующую поверхность является ключевым моментов процесса. Образец полностью помещается в травильный раствор, как правило, в качестве растворителя используется 1-молярный хлорид трехвалентного железа ( $FeCl_3$ ). Травление медной фольги толщиной 25 мкм длится 25 мин, никелевой фольги – 5

мин, в ходе данного процесса слой графена отделяется из-за своих гидрофобных свойств и остается на поверхности жидкости. После очистки в деионизированной воде (рис.6), Графен с ПММА основанием, помещают на полупроводниковую пластину и дают высохнуть. ПММА-покрытие удаляется в емкости с ацетоном.

На рис.7 представлен готовый образец выращенного графена на подложке  $SiO_2$ .

Успешный процесс осаждения графена впервые был произведен при использовании в качестве катализатора никеля, который также применяется при синтезе углеродных нанотрубок (УНТ). Принципиальное отличие выращивания графена от получения УНТ состоит в значительном уменьшении парциального давления, что необходимо для низкой скорости роста субнанометровой графеновой пленки, так как высокие темпы роста приводят к переосаждению. На рис.8 представлена схема процесса роста графена на никелевой фольге.

Более эффективным оказалось использование в качестве катализатора меди, которая обеспечивает эффективный рост углеродной пленки без разруше-

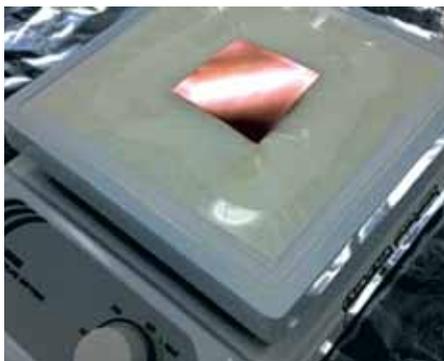


Рис.5. Сушка медной фольги с графеном

Fig.5. Copper foil with graphene during drying

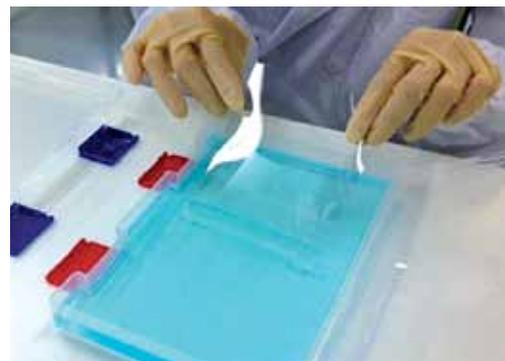


Рис.6. Очистка образца в деионизированной воде

Fig.6. Cleaning of the sample in deionized water

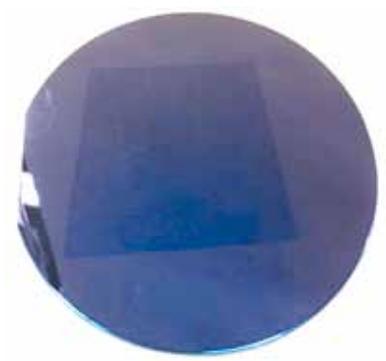


Рис.7. Графен на подложке  $SiO_2$

Fig.7. Graphene on  $SiO_2$  substrate

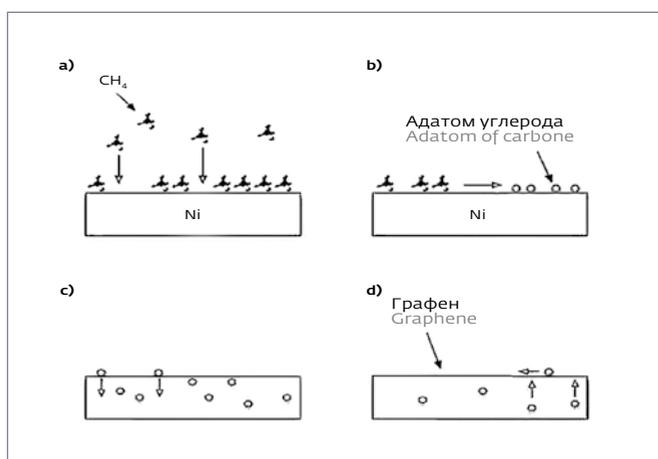


Рис. 8. Процесс роста графена на никелевом катализаторе: а – рассеивание молекул метана и их адсорбция; б – распад метана на углеродные адатомы на поверхности никеля; с – рассеивание адатомов углерода; д – образование графена, обусловленное стремительным возвратом атомов углерода на поверхность никеля при низкой температуре

Fig. 8. The growth of graphene on a nickel catalyst: a – dispersion of molecules of methane and adsorption; b – decomposition of methane to carbon atoms on the surface of nickel; c – dispersion of carbon atoms; d – formation of graphene due to the rapid return of carbon atoms on a nickel surface at low temperature

ния даже при 1000°C. Данный способ предполагает наиболее легкий контроль осаждения графена, учитывая, что скорость охлаждения на последнем шаге не влияет на его толщину. Также есть возможность примерной оценки необходимого количества газа для получения однослойного графена при определенной температуре и давлении. Стоит отметить, что выращенный на меди графен обладает лучшей однородностью, чем выращенный на никеле. Кроме того, никель и кобальт поглощают больше углерода, нежели медь, что приводит к его переизбытку на фольге с образованием кристаллов графита вместо однослойной пленки графена. По этой причине, перед процессом осаждения никелевую или кобальтовую фольгу помещают на кремниевую подложку. Таким образом, использование меди значительно упрощает CVD-процесс и обеспечивает более высокую надежность.

Так же стоит отметить процесс плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), в котором в дополнение к нагреву подложки для разложения реакционного газа на активные радикалы используется воздействие плазмой. PECVD предполагает генерацию тлеющего разряда, который переносится в газовую смесь, преобразовывая ее в хими-

чески активные ионы, нейтральные атомы, молекулы и другие частицы, которые взаимодействуют с подложкой. Ионизация газов в камере повышает интенсивность осаждения покрытия на фольгу. PECVD не требует таких высоких температур как CVD, но для его реализации необходимо дополнительное оборудование, например, система плазмохимического осаждения OTF-1200X-4CLV-PE-UL производства компании MTE, которая помимо печи, насоса и системы подачи газов, также включает РЧ-генератор плазмы.

Достоинствами PECVD являются хорошая адгезия, большая площадь покрытия и ее высокая однородность, а также, как упоминалось ранее, отсутствие необходимости нагрева до столь высоких температур, как при CVD.

В настоящее время ученые разрабатывают технологии получения графена еще более высокого качества. Один из методов предусматривает химическую обработку медного катализатора перед CVD-процессом с целью увеличения размера зерна и изменения морфологии поверхности меди, что облегчит процесс роста графена, и уменьшит количество дефектов на пленке. Можно предположить, что данные исследования займут достаточно продолжительное время, в течение которого ученые найдут способы практического применения графена для различных целей. К примеру, в производстве суперконденсаторов, "вечных" флеш-карт, которые будут хранить информацию в разы дольше, чем современные, датчиков камер с увеличенной в тысячу раз светочувствительностью и др.

Следует еще раз отметить, что для получения столь уникального материала, способного продвигнуть инновационные технологии на новый уровень, не требуются крупные инвестиции в оборудование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L. and Ruoff R.S. "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," Science 324(5932), 1312-1314 (2009).
2. Kedzierski J., Hsu P.-L., Reina A., Kong J., Healey P., Wyatt P. & Keast C. Graphene-on-Insulator Transistors Made Using C on Ni Chemical-Vapor Deposition. IEEE Electron Device Letters, Vol. 30, No. 7, July 2009.
3. Berkley Scott, Frank Ian, Arend van der Zande, Tanenbaum David and McEuen Paul. Mechanical properties of suspended graphene sheets, 2008.

