

## СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ НА МЕДИ

Костогруд И. А., Замчий А. О., Баранов Е. А., Калюжный Н. А., Смовж Д. В.

*Федеральное бюджетное учреждение науки институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия (630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 1), e-mail:smovzh@gmail.com*

Проведены эксперименты по синтезу графена методом химического осаждения из газовой фазы, при атмосферном давлении на медных подложках. В роли газа прекурсора использовался метан, в качестве подложек использовалась медная фольга толщиной 30 мкм. Эксперименты проведены при различных температурах (970–1010 °С), составах газовой смеси (Ar/He+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>), временах экспозиции (5–30 мин), скоростях охлаждения образцов. Анализ синтезированных пленок проведен методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Обнаружено, что параметры охлаждения существенно влияют на полученные пленки. Показано, что при синтезе с низкой концентрацией метана (~ 1 %) получают наименее дефектные графеновые пленки. В экспериментах получены образцы многослойного графена, наименьшее количество слоев (2–5) достигается при температуре реактора 1000 °С, газовой смеси (Ar:H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=100:3:10 н.см<sup>3</sup>/мин), времени экспозиции 30 минут и быстром остывании в этой же газовой смеси. Наилучшее качество (отношение D/G линий) достигается при температуре реактора 980 °С, газовой смеси (Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 100/5/1 н. см<sup>3</sup>/мин), времени экспозиции 30 минут и быстрой закалке.

Ключевые слова: графен, термическое разложение углеводородов, спектроскопия комбинационного рассеяния.

## SYNTHESIS OF FEW-LAYER GRAPHENE BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION ON COPPER FOIL

Kostogrud Y. A., Zamchiy A. O., Baranov E. A., Kalyugniy N. A., Smovzh D. V.

*Institute of thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia (630090, Novosibirsk, prosp. Lavrentiev, 1), e-mail:smovzh@gmail.com*

Graphene was synthesized by chemical vapor deposition at atmospheric pressure on copper substrates. Methane gas was used as carbon source, as substrates used copper foil thickness of 30 microns. The experiments were performed at different temperatures (970–1010 °C), gas mixture (Ar / He + H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>), exposure times (5-30 min.), cooling rates of the samples. The synthesized films were analyzed with Raman spectroscopy (RS). It was found that the cooling parameters significantly affect the resulting films. It is shown that the synthesis with a low concentration of methane (~ 1 %) are obtained by the least defective graphene films. In the experiments were synthesized few-layer graphene. Least layers ( 2-5) were observed at a reactor temperature 1000 °C, the gas mixture (Ar: H<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub> = 100:3:10 sccm), exposure time 30 min and rapid cooling. The best quality Graphene structures (the ratio D / G lines ) were observed at a reactor temperature 980 ° C, the gas mixture (Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 100/5/1 sccm ), exposure time 30 minutes and fast cooling in the same gas mixture.

Keywords: Graphene, CVD, Raman spectroscopy.

### Введение

Углерод обладает наибольшим разнообразием аллотропных модификаций: алмаз, графит, фуллерен, углеродные нанотрубки, графен и др. Графен – один слой графита, состоящий из шестичленных колец, в узлах которых находятся атомы углерода, соединенные sp<sup>2</sup> гибридованными связями в гексагональную двумерную (2D) решетку [1]. Интерес в изучении и применении представляет не только однослойный графен, но и двуслойный, а также многослойный (до 10 слоев).

Актуальность развития методов получения графена обусловлена его уникальными свойствами. Графен имеет высокую электро- и теплопроводность, прозрачность и

механическую прочность, это делает его интересным материалом для многих приложений. Графен обычно классифицируют по методам получения. На сегодняшний день разработано множество способов получения графена. Их можно разделить на три основных группы: 1) механическое отшелушивание слоев графена от высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) или киш-графита; 2) химическое расслоение в растворах; 3) выращивание на подложке методом химического газофазного осаждения (CVD) и термическое разложение подложки SiC. Каждый способ получения имеет свои достоинства и недостатки, кроме того, графеновые образцы, полученные разными методами, отличаются по свойствам, а, следовательно, сферам применения.

Наиболее перспективным, относительно недорогим и доступным методом для получения графена достаточно высокого качества является химическое газофазное осаждение (CVD) на поверхности таких переходных металлов, как Ni, Pd, Ru, Ir, Cu и др. Данный метод изучался и использовался еще до открытия графена. О формировании графеновых структур (тонкий графит) в результате подготовки поверхностей переходных металлов и в промышленном гетерогенном катализе было известно в течение почти 50 лет [3]. Графитизация поверхности металлов использовалась с целью изменения физических свойств и предотвращения коррозии. Слои графита впервые были обнаружены на поверхностях Ni [3, 5, 10], которые подвергались воздействию источников углерода в виде углеводородов или газообразного углерода. На сегодняшний день методом CVD получают поликристаллические пленки графена больших размеров. Преимуществом данного метода является масштабируемость получаемых образцов. Трудности этого метода связаны с контролем роста единичного слоя и наличием дефектов в получаемом материале. Также недостатком данного метода является необходимость переноса графеновой пленки, выращенной на поверхности металла, на нужную поверхность. В процессе переноса пленки используют такие методы, как вакуумное, химическое и электрохимическое травление металлических подложек [8].

Механизм роста пленки связан с двумя процессами. Первый – термическое разложение углеродосодержащих газов на поверхности металлов. Второй – растворение углерода в металле при высоких температурах и последующая сегрегация (выделение) на поверхности при охлаждении. Растворимость углерода в металле, кристаллическая решётка поверхности и условия процесса роста определяют морфологию и толщину (количество слоев) графеновой пленки. Рост на гексагональной решетке часто называют эпитаксиальным, даже если нет значительного совпадения между решеткой и подложкой [8].

Особый интерес в изучении привлек синтез графена на относительно недорогих поликристаллических подложках Ni и Cu. Процесс синтеза на Ni принципиально

отличается от синтеза на Cu. Об этом подробно написано в статье [6]. Предполагается, что синтез на Ni происходит благодаря процессу сегрегации (выделению) на поверхности, в то время как синтез на Cu происходит в процессе поверхностной адсорбции. Авторы [6] показали, что в случае синтеза графеновых структур на Ni на начальной стадии в процессе экспозиции подложки при высоких температурах в среде углеводородного газа происходит растворение диссоциированного углерода в поверхностных слоях никеля и последующее его выделение на поверхности при охлаждении подложки. В случае синтеза на медных подложках не происходит растворение углерода в металле подложки, основными процессами определяющими рост являются диссоциация молекул газа на поверхности меди, в том числе на границах уже сформировавшихся графитоподобных структур, и поверхностная диффузия атомарного углерода.

Тем не менее фундаментальным ограничением использования Ni в качестве катализатора является то, что одно- и многослойный графен получается площадью от нескольких до десятков микрон, а не равномерно по всей подложке [9]. Сложность контроля над количеством слоев на Ni частично объясняется тем, что сегрегация углерода из карбида металла при охлаждении происходит быстро внутри зерен Ni и неравномерно на границах зерен. В отличие от Ni, исключительные результаты с точки зрения нанесения однородного высококачественного однослойного графена на больших площадях были достигнуты с использованием подложек из поликристаллической Cu-фольги [2, 7]. Таким образом, подложки из Cu являются более подходящими для получения однослойного графена большой площади, чем подложки из Ni [8].

Спектроскопия комбинационного рассеяния является одним из основных методов характеристики графеновых структур. Анализ методом КР позволяет получить информацию о количестве углеродных слоев, дефектности структуры графена, и был ли образец функционализирован.

Целью настоящей работы является развитие метода синтеза графеновых структур химическим газофазным осаждением на меди. Исследование влияния температуры, состава газовой смеси, времени синтеза на кинетику формирования графеновых покрытий.

### **Методика эксперимента**

В качестве подложки-катализатора использовалась медная фольга С110 (99,9 % Cu) толщиной 30 мкм. Фольгу промывали в ультразвуковой бане в лауритсульфате натрия, ацетоне и пропаноле (по 10 мин) для удаления загрязнений, затем фольга промывалась в дистиллированной воде. После промывки фольга сушилась в потоке газа Ar. Далее медная подложка помещалась непосредственно в камеру синтеза. Синтез графена осуществлялся в установке, схематично изображенной на рис. 1а. Термический реактор состоит из печи

(термоизолированный корпус с нагревателем). В него помещается кварцевая цилиндрическая трубка (длина 1 м, внутренний диаметр 19 мм). Трубку можно сдвигать в направлении вверх-вниз по потоку газовой смеси. Это необходимо для выноса подложки-катализатора из горячей зоны (зона синтеза), чтобы осуществить резкое охлаждение подложки. Температура горячей зоны контролировалась при помощи терморегулятора с диапазоном температур  $T \sim 10 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  и точностью  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

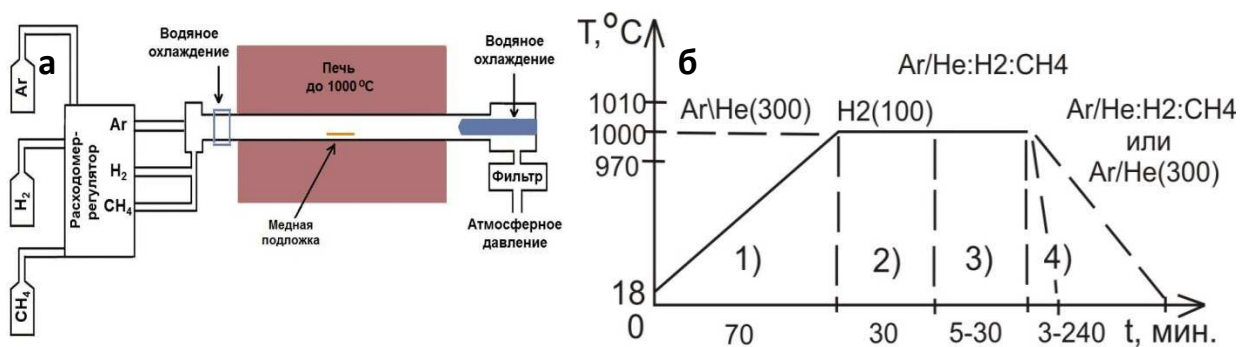


Рис. 1. а) Схематичное изображение установки для CVD синтеза. б) Температурные режимы, используемые во время синтеза

Перед началом эксперимента медная подложка помещалась в газовую камеру так, чтобы она находилась в реакционной зоне. После этого камера откачивалась форвакуумным насосом и заполнялась буферным газом Ar/He до избыточного давления 1,1 атм., это необходимо для создания протока газа через камеру. Далее следовала процедура синтеза графена. Ее можно разделить на четыре стадии, как показано на рис. 1б.

1. Во время первой стадии происходит прогрев камеры до температуры синтеза  $970-1010 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоке буферного газа Ar/He с расходом  $300 \text{ н.см}^3/\text{мин}$ .

2. При достижении температуры синтеза происходила её стабилизация и производился отжиг подложки в потоке  $\text{H}_2$  с расходом  $100 \text{ н. см}^3/\text{мин}$  в течение 30 мин. Во время отжига в атмосфере  $\text{H}_2$  стравливается оксидный слой с поверхности меди и увеличивается размер зерна [2,7].

3. После отжига в камеру подавалась рабочая смесь газов (Ar/He+  $\text{H}_2$  +  $\text{CH}_4$ ). В качестве газа-прекурсора использовали метан (99,9 %).

4. Стадия охлаждения образца завершала процедуру по синтезу графена. Медная подложка охлаждалась либо вместе с камерой в потоке буферного газа Ar/He  $300 \text{ н. см}^3/\text{мин}$ . Охлаждение до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  занимало  $\sim 4$  часа. Либо кварцевая трубка сдвигалась так, чтобы медная подложка выходила из горячей зоны вверх по потоку газа, где происходило её охлаждение с  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  за 3 мин. Охлаждение происходило в потоке буферного газа (Ar/He), либо в потоке смеси газов синтеза (Ar/He+  $\text{H}_2$  +  $\text{CH}_4$ ).

## Результаты и обсуждение

Анализ синтезированных пленок проводился методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на КР-спектрометре Т64000 производства фирмы HoribaJobinYvon, с длиной волны возбуждающего излучения 514,5 нм. Спектры снимались с поверхности полученных образцов в нескольких точках, в диапазоне от 100 до 3000 см<sup>-1</sup>. В спектрах анализировались характерные для графеновых структур пики: D-1350 см<sup>-1</sup>, G-1583 см<sup>-1</sup>, D'-1620 см<sup>-1</sup>, 2D- 2680 см<sup>-1</sup>, и D+G - 2947 см<sup>-1</sup>. В таблице 1 приведены данные КР спектроскопии.

Таблица 1. Данные КР спектроскопии пиков D, G, 2D всех образцов

Состав смеси (расход н. см3/мин)	Динамика охлаждения, состав смеси	Температура синтеза, град. С	Время синтеза, мин	№	Ширина (G)(см <sup>-1</sup> )	Ширина (2D)(см <sup>-1</sup> )	Центр (G)(см <sup>-1</sup> )	Центр (2D)(см <sup>-1</sup> )
				Графен	23,3	58,0	1587,2	2684,1
				ВОПГ	13,6	42,6	1582,3	2725,7
Ar(100)CH4(10)	медл., Ar(100)CH4(10)	1010	10	№1	21,0	65,4	1582,0	2710,3
Ar(100)H2(10)CH4(10)	быстр., Ar(300)	1010	10	№2	31,0	71,2	1588,0	2714,7
He(100)CH4(10)	быстр., He(300)	1010	10	№3	51,2	80,3	1590,8	2704,0
Ar(100)CH4(10)	быстр., Ar(300)	1010	10	№4	29,8	73,6	1586,1	2712,4
Ar(100)H2(10)CH4(1)	быстр., Ar(300)	1010	10	№5	27,3	77,5	1585,7	2710,3
H2(100)CH4(10)	быстр., Ar(300)	1010	10	№6	32,7	85,7	1586,8	2707,8
Ar(100)H2(10)CH4(1)	быстр., Ar(300)	990	10	№7	52,1	83,4	1589,7	2698,0
Ar(100)H2(10)CH4(1)	быстр., Ar(300)	1010	5	№8	42,1	84,3	1588,3	2705,1
Ar(100)H2(10)CH4(1)	быстр., Ar(300)	970	10	№9	35,5	73,8	1587,2	2707,0
Ar(100)H2(3)CH4(10)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	30	№10	32,5	51,2	1590,6	2701,1
H2(100)CH4(10)	быстр., H2/CH4	1000	30	№11	34,7	73,3	1586,3	2708,8
H2(100)CH4(1)	быстр., H2/CH4	1000	30	№12	27,2	80,6	1584,7	2701,2
Ar(100)H2(3)CH4(10)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	30	№13	34,2	71,6	1586,7	2707,3
Ar(100)H2(10)CH4(10)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	30	№14	31,2	66,6	1586,7	2707,5
Ar(100)H2(30)CH4(10)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	30	№15	31,3	66,8	1586,3	2707,3
Ar(100)H2(10)CH4(10)	быстр., Ar/H2/CH4	900	30	№16	34,7	70,5	1586,3	2706,3
Ar(100)H2(10)CH4(10)	быстр., Ar/H2/CH4	800	30	№17	31,5	71,1	1587,0	2708,7
Ar(100)H2(10)CH4(1)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	30	№18	27,1	69,7	1584,9	2703,3
Ar(100)H2(10)CH4(0,5)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	30	№19	27,4	68,7	1585,1	2708,4
Ar(100)H2(10)CH4(0,5)	быстр., Ar/H2/CH4	1000	10	№20	23,7	63,0	1584,9	2707,3
Ar(100)H2(5)CH4(1)	быстр., Ar/H2/CH4	980	30	№21	26,1	71,3	1585,3	2709,2

Количество слоев графеновой пленки можно оценить по положению 2D пика и интенсивности пика G. Интенсивность G линии можно рассматривать как в абсолютных значениях, так и в отношении к 2D линии. Так как сам процесс роста графена методом CVD на меди заключается в образовании на поверхности меди поликристаллической графеновой

пленки и зависит от морфологии поверхности меди. Пленка получается неоднородной по поверхности, и её параметры колеблются в определенных пределах. Таким образом, спектры, снятые с разных областей, одного образца могут различаться. На рисунках 2, 3 изображены графики, построенные по данным КР спектров. Размер точек характеризует доверительный интервал с  $\alpha=0,95$ .

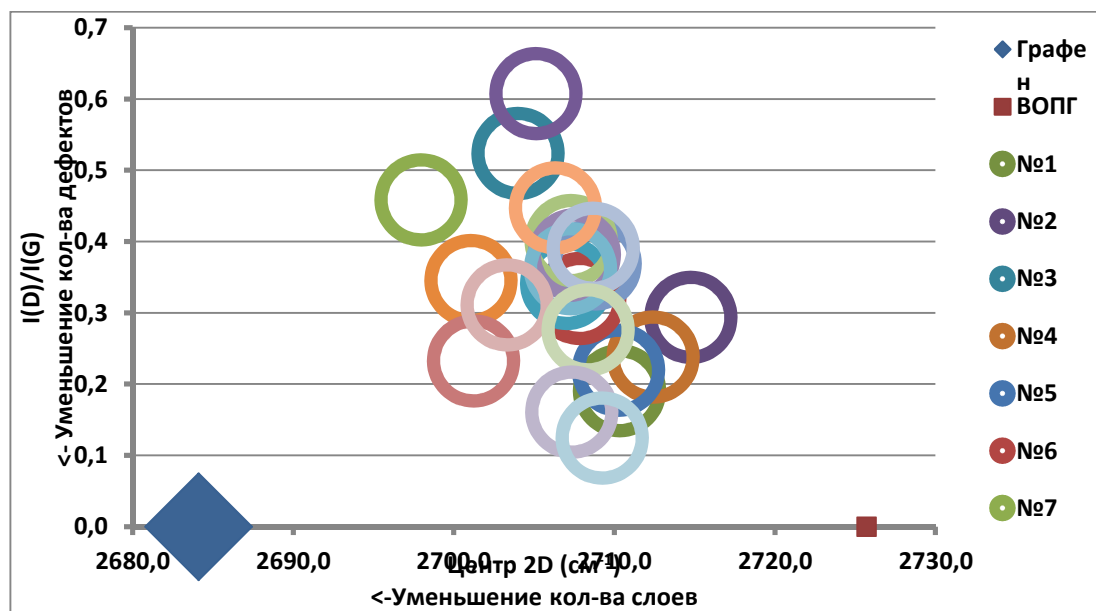


Рис. 2. Сводный график по данным КР спектров всех образцов.

По вертикальной оси на рис. 2 отложены значения коэффициента отношения интенсивности D пика к интенсивности G пика. D линия в спектре графитовых материалов отвечает за колебания дефектных колец и в идеальной решетке запрещена (в пределах шума для эталонного графена и ВОПГ). Меньшее значение интенсивности D линии, нормированной на интенсивность G линии, соответствует меньшей степени дефектности материала. По горизонтальной оси отложены значения положения центра 2D линии. Для однослойного графена это значение  $\sim 2680$  см<sup>-1</sup>, что соответствует измеренному значению эталонного образца. С увеличением количества графеновых слоев происходит сдвиг этого пика в синюю область (на графике вправо). Соответственно, увеличение этого параметра отображает увеличение количества графеновых слоев. Для высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) измеренное значение  $\sim 2725$  см<sup>-1</sup>. На графике видно, что значения синтезированных образцов находятся между значениями эталонного графена и ВОПГ. Из литературных данных известно, что положение линии 2D меняется до достижения 10 графеновых слоев, далее её положение практически соответствует ВОПГ, таким образом, в наших условиях пленки имеют менее 10 слоев, при этом наибольший

сдвиг D линии наблюдается при меньших количествах слоев, большинство наших образцов имеют 2–5 графеновых слоя [4].

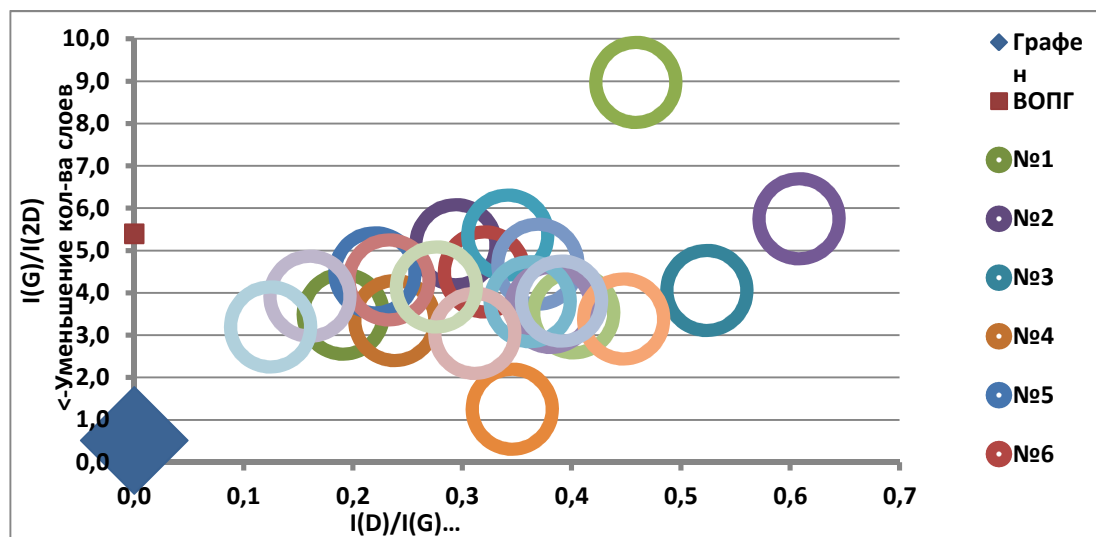


Рис. 2. Сводный график по данным КР спектров всех образцов

По вертикальной оси на рис. 3 отложены значения коэффициента отношения интенсивности G линии к интенсивности 2D линии. Меньшее значение этих параметров соответствует меньшему количеству слоев графена, так как интенсивность G линии растет практически линейно с увеличением количества графеновых слоев. По горизонтальной оси отношение  $I(D)/I(G)$ .

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что монотонного влияния температуры на синтез графеновых структур не наблюдается (образцы № 17, 16, 9, 21, 7, (10-15) и (18-20), (1-6) и 8)). С увеличением времени экспозиции в рабочей смеси происходит уменьшение отношения D/G, что связано с увеличением количества слоев и уменьшением их дефектности (образцы 8, 5). При увеличении парциального давления метана в пределах от 0,5 до 10 н.см<sup>3</sup>/мин обнаружено увеличение количества дефектов в графеновых слоях (образцы 8,2 и 19, 18, 14), что, видимо, обусловлено увеличением скорости роста углеродных структур, при этом количество слоев остается неизменным. Так же был проведен эксперимент с быстрым охлаждением образца, который после 30 минут синтеза был выдержан 1 минуту в потоке аргона (данное время соответствует характерному времени полной прокачки реактора при заданном расходе). При этом на данном образце обнаружен только слабый G пик, что не согласуется с данными образца, полученного при охлаждении без предварительной продувки камеры аргоном (№ 8, 5). Данный факт свидетельствует о существенном влиянии стадии охлаждения на рост графеновых пленок и, возможно, их формирование происходит при

охлаждении образца. Однако зависимость параметров пленок от времени синтеза свидетельствует о том, что формирование графеновых структур происходит в течение всего периода, таким образом, при замене рабочей смеси на аргон происходит разрушение или перекристаллизация углеродных структур.

### **Заключение**

В работе проведены эксперименты по синтезу графена методом химического газофазного осаждения. Опробованы режимы синтеза при различных температурах, смесях газов, динамике охлаждения образцов. В экспериментах получены образцы многослойного графена. Проведен анализ КР-спектров пленок синтезированных при различных условиях. Отработана процедура охлаждения. Показано, что параметры охлаждения существенно влияют на полученные пленки. Замечено, что при синтезе с низкой концентрацией метана ( $\text{CH}_4$  0,5 – 1 н.см<sup>3</sup>/мин) получают наименее дефектные графеновые пленки. Показано, что наименьшее количество слоев графеновой пленки (отношение 2D/G линий, положение 2D пика) достигается при температуре реактора 1000 °С, газовой смеси ( $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{CH}_4=100:3:10$  н.см<sup>3</sup>/мин), времени экспозиции 30 минут и быстром остывании в этой же газовой смеси. А наилучшее качество (отношение D/G линий) достигается при температуре реактора 980 °С, газовой смеси ( $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{CH}_4 = 100:5:1$  н.см<sup>3</sup>/мин), времени экспозиции 30 минут, быстром остывании в смеси синтеза.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 8470) и РФФИ 11-08-0079.*

### **Список литературы**

1. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и родственные наноформы углерода. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012. – 104 с.
2. BaesS. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // Nature Nanotechnol. – 2010. – Vol. 5. – P. 574–578.
3. Banerjee B. C., Hirt T. J., Walker P. L. Pyrolytic Carbon Formation from Carbon Suboxide // Nature. – 1961. – Vol. 192. – P. 450 – 451.
4. Gupta A. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films // Nano Lett. – 2006. – Vol. 6, No. 12. – P. 2667-2673.
5. Karu A. E., Beer M. J. Pyrolytic formation of highly crystalline graphite films // J. Appl. Phys. – 1966. – Vol. 37. – P. 2179.



6. Li X., Cai W., Colombo L., Ruoff R. S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9, №.12. – P. 4268-4272.
7. Li X. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils // Science. – 2009. – Vol. 324. – P.1312.
8. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper// J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 3324–3334.
9. Obraztsov A. N. Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness // Carbon. – 2007. – Vol. 45. – P.2017–2021.
10. Robertson S. D. Graphite Formation from Low Temperature Pyrolysis of Methane over some Transition Metal Surfaces // Nature. – 1969. – Vol. 221, Issue 5185. – P. 1044-1046.

**Рецензенты:**

Ребров А. К., д.ф.-м.н., Федеральное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск.

Алексеевко С. В., д.ф.-м.н., Федеральное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск.