

**Седловец Дарья Михайловна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ДВУМЕРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА**

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника,  
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,  
приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов  
Российской академии наук (ИПТМ РАН).

**Научный руководитель:** д-р физ.-мат. наук Редькин Аркадий Николаевич

**Официальные оппоненты:**

д-р физ.-мат. наук Ионов Андрей Михайлович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела РАН, ведущий научный сотрудник

канд. хим. наук Шульга Юрий Макарович, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит", г. Москва

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_\_2016 года в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.081.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПТМ РАН и на сайте [http://www.iptm.ru/tes\\_council/diss.ru.html](http://www.iptm.ru/tes_council/diss.ru.html)

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_2016 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.081.01,

канд. хим. наук

Л.А. Панченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Развитие современной микроэлектроники не возможно без использования новых материалов, в том числе сверхтонких проводящих пленок. Такие структуры очень важны для транзисторных технологий, дисплеев, сенсоров, солнечных батарей и др. В последние годы наибольшую популярность в качестве чрезвычайно перспективного материала получил графен – монослой атомов углерода, объединенных в двумерную гексагональную кристаллическую решетку. До сих пор наиболее совершенными остаются образцы графена, полученные методом микромеханического расщепления графита. Однако они имеют небольшие размеры (порядка нескольких или, в лучшем случае, нескольких десятков микрон), что является препятствием для их широкого применения. В связи с этим исследования, связанные с развитием методов получения и изучением свойств сверхтонких углеродных пленок, в настоящее время развиваются активными темпами и являются весьма актуальными. Такие материалы могут представлять собой как графеновые монослои, так и прозрачные проводящие пленки, состоящие из наноразмерных графеновых зерен, которые получили название «графеноподобные пленки» (ГПП).

Получение таких пленок газофазными методами является относительно молодой областью исследования. Несмотря на то, что в этой области уже накоплен обширный материал, существует ряд актуальных направлений, которые требуют дополнительных исследований. До недавнего времени, подавляющее число работ по газофазному синтезу графеновых пленок были посвящены каталитическому пиролизу углеводородов (метана, этилена, ацетилен и др.) на металлических подложках (Cu, Ni, реже Fe). Однако в последнее время наблюдается интерес научного сообщества к кислородсодержащим соединениям как потенциальным реагентам для синтеза графена, что подтверждает перспективность выбранного нами направления исследований. В целом, в мировой науке работы по получению графеновых пленок из паров спирта и других кислородсодержащих соединений

находятся в начальной стадии развития, и наши исследования вносят существенный вклад в это направление.

Следует отметить, что материал, осажденный на металлической фольге, практически не поддается изучению и требует переноса на диэлектрическую подложку, в результате чего могут образовываться различные дефекты. Поэтому особый интерес вызывают новые пути синтеза, в ходе которых рост графеновых пленок осуществляется непосредственно на неметаллической подложке. Еще более ценной является возможность селективного синтеза углеродных пленок на заданных участках диэлектрических подложек – таким образом можно отказаться не только от процедуры переноса пленки после синтеза, но и от последующего ее микроструктурирования с помощью литографии.

Важно также понимать, что отсутствие запрещенной зоны в графене создает ряд проблем для его применения в полупроводниковых технологиях. Поэтому другие двумерные проводящие структуры активно исследуются научным сообществом как перспективные материалы для микроэлектроники. В связи с этим, большой интерес представляют собой проводящие двумерные полимеры полифталоцианины (ПФЦ) – уникальный класс элементоорганических соединений. Их ценные свойства обусловлены наличием в макромолекуле двумерного электронного сопряжения, такого же, как у графена. Благодаря этому, ПФЦ считаются перспективным материалом для полупроводниковой техники, газовых и электрохимических сенсоров, органических светодиодов, катализаторов, а также могут стать потенциальной базой для спинтронных устройств.

Применение ПФЦ до настоящего времени было ограничено из-за отсутствия технологии получения тонких пленок. Кроме того, из-за невозможности получить образцы надлежащего качества, свойства тонких пленок данного полимера остаются практически неизученными. Таким образом, на данный момент создание технологии прямого синтеза тонких плёнок ПФЦ и изучение их свойств являются актуальными задачами как для практических приложений, так и для фундаментальных исследований.

### **Цель работы:**

- изучение оптических, электрофизических свойств и структурных особенностей ГПП, полученных методом пиролиза паров этанола и водно-спиртовых смесей на подложках различного типа; исследование потенциальных областей применения таких пленок;

- исследование структуры и свойств двумерных проводящих полимеров ПФЦ, полученных новым методом газофазного синтеза.

### **Основные задачи:**

- установление взаимосвязи между оптическими, электрофизическими свойствами пленок, степенью их структурного совершенства и условиями синтеза;

- выявление влияния состава окружающей среды на электрофизические свойства полученных пленок;

- повышение проводимости нанопористых кремниевых мембран с использованием разработанного метода осаждения ГПП на внутренней поверхности пор кремниевых структур;

- изучение влияния предварительного экспонирования подложки электронным лучом на скорость последующего роста и качество осаждаемых пленок;

- установление возможности формирования структур для компонентов микроэлектроники путем селективного осаждения ГПП на диэлектриках;

- изучение свойств тонких пленок ПФЦ полученных на диэлектрической подложке, обладающих высокой степенью полимеризации и структурного совершенства.

### **Научная новизна результатов**

• Получены новые экспериментальные результаты по взаимосвязи оптических и электрофизических свойств углеродных пленок с условиями их синтеза. Определены особенности процессов, протекающих во время газофазного синтеза в различных температурных диапазонах. Впервые продемонстрирован рост ГПП из паров этанола непосредственно на поверхности оксида кремния.

- Впервые изучены свойства пленок, полученных из водно-спиртовых смесей, в зависимости от концентрации воды. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) установлено повышение степени структурного совершенства осаждаемых пленок при увеличении содержания воды в прекурсоре. Установлено, что прозрачные проводящие углеродные пленки могут быть получены на диэлектриках из газовой фазы, на 70% состоящей из воды.
- Разработан режим осаждения ГПП внутри пористых структур, который позволил впервые нанести углеродную пленку по всей глубине пор кремниевых мембран толщиной ~200 мкм, за счет чего сопротивление нанопористых структур было снижено на 2-3 порядка.
- Впервые обнаружено влияние предварительной обработки подложки электронным лучом на скорость синтеза ГПП, а также изучена зависимость степени структурного совершенства осаждаемой пленки от дозы предварительного экспонирования для различных диэлектрических подложек. Высказано предположение о возможном влиянии встроенного заряда, формирующегося при облучении подложки электронами, на увеличение скорости осаждения. Впервые с помощью данного явления осуществлен селективный рост углеродных пленок.
- Реализована новая методика газофазного синтеза двумерных проводящих полимеров ПФЦ, обладающих высокой степенью полимеризации и структурного совершенства. Впервые определен тип упаковки слоев в пленке и расстояние между слоями. Следует отметить, что до недавнего времени, ввиду отсутствия качественных образцов, систематические исследования свойств ПФЦ не проводились.

### **Практическая значимость работы**

- Предложенный метод осаждения углеродных пленок из паров этанола позволяет отказаться от необходимости использования водорода и других горючих газов. Полученные пленки могут быть использованы в качестве прозрачных проводящих покрытий для фотоники и оптоэлектроники.
- Методика формирования проводящего графеноподобного покрытия на внутренней поверхности пор по всей глубине кремниевой мембраны может быть

использована для снижения электросопротивления кремниевых пористых электродов и других нанопористых материалов.

- Возможность получать графеноподобные материалы селективно на диэлектриках имеет важное практическое значение для формирования тонкопленочных углеродных структур, т.к. позволяет исключить многостадийную операцию переноса пленки с поверхности металла-катализатора и отказаться от традиционного ресурсоемкого процесса с использованием литографии.
- Получение структурно однородных плёнок ПФЦ открывает пути для их дальнейшего изучения и практического применения в микроэлектронике.

### **Достоверность полученных результатов**

При проведении исследований использовались имеющиеся в ИПТМ РАН современные приборы и методики. Достоверность результатов, полученных с помощью этого оборудования, неоднократно подтверждалась при проведении плановых исследований. Проведенные в настоящей работе эксперименты выполнены более чем на 200 образцах, полученные результаты показали хорошую воспроизводимость. В целом, полученные результаты соответствуют аналогичным данным, опубликованным в литературе.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Прозрачные проводящие углеродные пленки (с оптическим пропусканием более 90% и электрическим сопротивлением 5-40 кОм/кв) могут быть получены методом пиролиза паров этанола при пониженном давлении как на медной фольге, так и непосредственно на неметаллических подложках (кварц, сапфир, SiO<sub>2</sub>/Si). Присутствие паров воды в реакционной зоне положительно влияет на структурное совершенство получаемых пленок.

2. Получены пленки, обладающие избирательной резистивной чувствительностью к парам этанола. Чувствительность может быть увеличена на 50% путем обработки полученных пленок ультрафиолетовым (УФ) светом.

3. Для осаждения ГПП по всей глубине кремниевых пористых мембран толщиной 200 мкм, необходим режим резких перепадов давления (РПД). В

результате осаждения сопротивление пористой структуры снижается на 2-3 порядка.

4. Облучение диэлектрической подложки электронами приводит к увеличению скорости осаждения пленки на экспонированных участках. Доза экспонирования влияет на структурное совершенство пленок, осаждаемых на оксиде кремния и сапфире.

5. Найдены условия селективного роста углеродных пленок на участках подложки, предварительно облученных электронным пучком, что позволяет отказаться от традиционного ресурсоемкого процесса формирования микроструктур с использованием литографии.

6. ПФЦ меди, полученный разработанным методом, имеет высокую степень структурного совершенства и полимеризации, АА тип упаковки слоев; расстояние между слоями составляет 0,34 нм.

### **Апробация диссертации**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались в ИПТМ РАН на научном семинаре «Материаловедение и технология», а также на заседаниях Ученого совета ИПТМ РАН.

Материалы диссертации были представлены устными и стендовыми докладами на следующих российских и международных конференциях:

- Всероссийская конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, 2010);

- 4-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" (Черноголовка, 2010);

- Международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures, Conference/School of Young Scientists» (Санкт-Петербург, 2011);

- XXIV Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2012);

- Международная конференция «International conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials» (Прага, 2012);



- XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011);
- 8-ая международная конференция «Углерод: Фундаментальные Проблемы Науки, Материаловедение, Технология» (Троицк, 2012);
- 5-ая Международная конференция «Szeged international workshop on Advances in Nanoscience» (Сегед, 2012);
- Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2013);
- Международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures, Conference/School of Young Scientists» (Санкт-Петербург, 2013);
- Школа-семинар молодых учёных Центрального региона по теме: «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов» (Андреевка, 2013);
- 6-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" (Черноголовка, 2014);
- XXIV Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014);
- 10-ая Российская конференция "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (Черноголовка, 2014);
- XXVI Российская конференция по электронной микроскопии (Зеленоград, 2016);
- 10-ая международная конференция «Углерод: Фундаментальные Проблемы Науки, Материаловедение, Технология» (Троицк, 2016).

Работа выполнена в соответствии с темой исследований в ИПТМ РАН: «Разработка физико-химических основ материаловедения, технологии и диагностики материалов и структур микро- и наноэлектроники, микросистемной техники, акусто- и оптоэлектроники и микрофотоники».

Исследования проводились при поддержке РФФИ, грант № 11-02-00498-а «Выращивание пленок графена из паров кислородсодержащих органических соединений» и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-

технической сфере (программа УМНИК), проект «Разработка селективных газовых сенсоров на основе графеноподобных пленок, полученных из паров водно-спиртовых смесей». Договор № 0003082, 2014-2015 год.

### **Личный вклад автора**

Экспериментальная работа по получению ГПП и ПФЦ и изучению их свойств выполнена автором лично. Электронно-микроскопические исследования выполнены д.ф.-м.н. И.И. Ходосом и к.ф.-м.н. М.А. Князевым. Измерения с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) проведены О.В. Трофимовым. Напыление тонких металлических пленок проводил В.Т. Волков. Образцы пористых кремниевых мембран были изготовлены к.т.н. В.В. Старковым. Исследование влияния на процесс осаждения ГПП предварительного облучения подложки электронным пучком проводились совместно с к.ф.-м.н. М.А. Князевым. Автору принадлежит анализ существующих литературных данных, обобщение и анализ полученных результатов, формулировки основных положений. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. А.Н. Редькиным. Постановка задач и обсуждение результатов, полученных в главе 5, выполнены совместно с к.х.н. Корепановым В.И..

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликована 21 научная работа: из них – 7 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах, 14 тезисов в материалах международных и отечественных научных конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 123 страницах печатного текста и включает 35 рисунков и 5 таблиц. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка опубликованных работ из 21 наименования и списка цитируемой литературы из 182 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано описание современного состояния исследований, связанных с графеном и графеноподобными пленками, а также двумерными проводящими полимерами – полифталоцианинами, обоснована актуальность выполненной работы, сформулированы цели и задачи, практическая значимость, научная новизна и основные полученные результаты.

**В первой главе** представлен обзор работ, посвященных получению графена и ГПП, в том числе из паров кислородсодержащих соединений. Отдельно рассмотрены способы осаждения ГПП непосредственно на неметаллических подложках. Описаны основные области применения графеновых материалов. Приведены данные о свойствах и методах получения ПФЦ. Рассмотрены результаты работ, посвященных их потенциальному использованию для практических приложений.

**Во второй главе** дано описание экспериментальных методов получения и анализа исследуемых в работе пленок. Для получения пленок использовали самодельную установку с кварцевым реактором проточного типа. Осаждение проводили при пониженном давлении  $10^3$  Па в токе инертного газа-носителя. Расход спирта контролировали с помощью перистальтического насоса. В качестве подложек для синтеза использовали медную фольгу, кварц, окисленный кремний и сапфир. Синтез пленок ПФЦ проводили в вертикальном кварцевом реакторе при пониженном давлении. Полимер образовывался в ходе реакции паров пиромеллитового тетранитрила с медью.

Измерения электрического сопротивления проводили с помощью 4-х зондового метода. Величину оптического пропускания полученных образцов измеряли на приборе Specord 50. Инфракрасные (ИК) спектры газообразных продуктов реакции записывали на приборе Specord M82. КР спектры пленок записывали с помощью прибора Bruker Senterra micro-Raman system. Электронно-микроскопические исследования выполняли на приборах JEOL JEM 2000FX (просвечивающая микроскопия) и Zeiss Evo 50 (растровая микроскопия).

Величину чувствительности пленок к присутствию различных газов определяли по изменению их электрического сопротивления. Для предварительного экспонирования образцов пучком электронов энергией 5 кэВ использовался лабораторный литограф на основе растрового электронного микроскопа (РЭМ) ZEISS Evo 50 и программного обеспечения Nanomaker. Доза экспонирования варьировалась в диапазоне  $100 \text{ мкКл/см}^2 - 3000 \text{ мкКл/см}^2$ .

**В третьей главе** приведены результаты исследований оптических и электрических свойств ГПП, полученных путем пиролиза паров этанола при пониженном давлении в интервале температур  $600-950^\circ\text{C}$ . Показано, что электропроводность полученных пленок возрастает с увеличением температуры синтеза. Установлено, что в интервале  $600-750^\circ\text{C}$  происходит каталитический пиролиз паров этанола, в результате чего наблюдается селективный рост тонкой пленки с оптическим пропусканием 95% строго на поверхности медной подложки. При более высокой температуре синтеза осаждение углерода происходит неселективно, - как на медной фольге, так и на неметаллических поверхностях, - и приводит к образованию более темных пленок. Толщина пленки с оптическим пропусканием 95%, определенная с помощью АСМ, составляет 1 нм.

Изучены особенности роста ГПП непосредственно на поверхности оксида кремния. Осаждаемые пленки имеют величину оптического пропускания более 90% и обладают электрическим сопротивлением 5-40 кОм/кв, что свидетельствует о перспективности метода осаждения прозрачных проводящих углеродных пленок из паров этанола.

С учетом предположения о том, что ОН-группа может выполнять функцию травления дефектного углерода, была проведена серия экспериментов по осаждению углеродных пленок из паров водно-спиртовых смесей. Установлено, что ГПП на оксиде кремния можно получить из смесей, содержащих до 70% воды. Определены зависимости свойств получаемых пленок от условий их синтеза: для углеродных пленок, полученных пиролизом из водно-спиртовых смесей, также закономерно уменьшение электрического сопротивления и оптической прозрачности с увеличением температуры и времени синтеза (рисунок 1).

Сопоставление оптических и электрофизических характеристик пленок свидетельствует о том, что разбавление этанола водой положительно влияет на структурное совершенство получаемых пленок. Это также подтверждается данными КР спектроскопии.

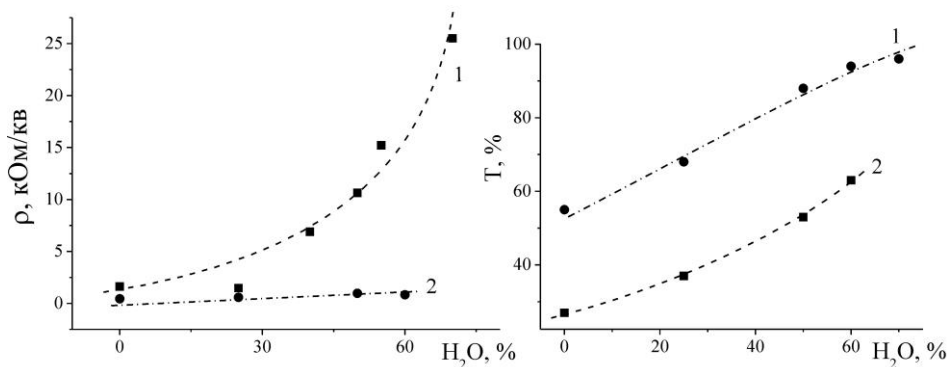


Рис. 1. Зависимость электросопротивления (слева) и оптического пропускания при длине волны 550 нм (справа) углеродных пленок, осажденных на кварце в течение 30 минут, от концентрации воды в реакционной смеси. Температура синтеза, °С: 1 – 950; 2 – 1050.

На основании КР спектров пленок был оценен средний размер кристаллита в пленке (в среднем, около 20 нм). Следует отметить, что значения среднего размера кристаллита ГПП, полученных разными авторами на неметаллах, варьируется в диапазоне от 2 нм до 700 нм. В большинстве случаев эта величина составляет несколько десятков нм. Таким образом, наши результаты в области синтеза ГПП на диэлектриках соответствуют данным, полученным другими авторами.

Обнаружено влияние состава окружающей среды на электрическое сопротивление пленок. Изучена возможность использования этого явления для создания газочувствительных элементов. Были найдены оптимальные условия осаждения пленок, обладающих максимальной чувствительностью к присутствию в атмосфере некоторых газов (водород, метан, этилен, а также пары этанола и изопропанола). Показано, что пленки, полученные при 900°C на кварцевых подложках, обладают избирательной чувствительностью к парам этанола. На

рисунке 2 изображено изменение электрического сопротивления образца во времени при взаимодействии с парами этилового спирта (концентрация – 2%). Определено время отклика – оно равно 10 минутам.

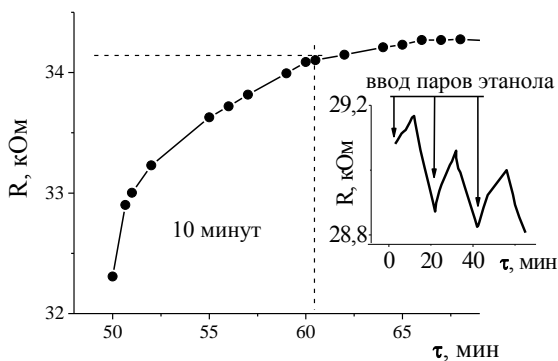


Рис. 2. Изменение электрического сопротивления графеноподобной пленки, полученной при 900°C на кварцевой, подложке в присутствии паров этанола. На вставке показано изменение сопротивления при периодическом введении и удалении паров спирта.

Были изучены возможности увеличения чувствительности пленок за счет обработки азотной кислотой, облучения УФ светом и высокотемпературного отжига в водороде. Установлено, что после обработки пленки УФ светом ее чувствительность возросла примерно на 50%.

В настоящей работе также решена задача осаждения углеродных пленок не только на гладкой поверхности, но и в объеме пористых структур. Это требуется, например, для улучшения электрофизических характеристик пористых кремниевых мембран. Была разработана методика синтеза ГПП в режиме резких перепадов давления, которая позволила формировать графеноподобное покрытие на внутренней поверхности пор. С помощью КР спектроскопии показано, что углеродные пленки осаждаются по всей глубине мембраны толщиной ~200 мкм (рисунок 3). Нанопористые кремниевые структуры с графеноподобным покрытием внутри пор имели сопротивление на 2-3 порядка меньшее, чем структуры без такого покрытия.

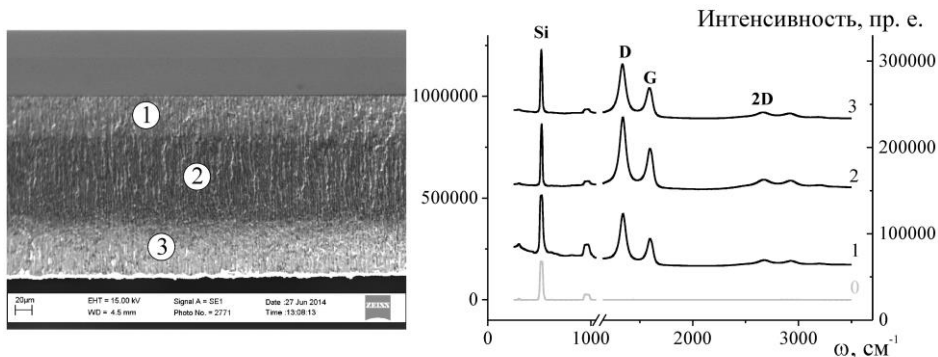


Рис. 3. РЭМ-изображение поперечного скола нанопористой кремниевой мембраны после осаждения углеродной пленки с помощью РПД режима (слева); КР спектры участков 1, 2 и 3, соответственно (справа).

В четвертой главе описано влияние предварительного экспонирования подложки электронами на процесс последующего осаждения на ней ГПП. Обнаружено, что скорость роста углеродных пленок на облученных участках выше, чем на остальной поверхности. В результате после осаждения пленки на поверхности подложки проявляется рисунок, на котором засвеченные участки имеют более темный цвет (рисунок 4).

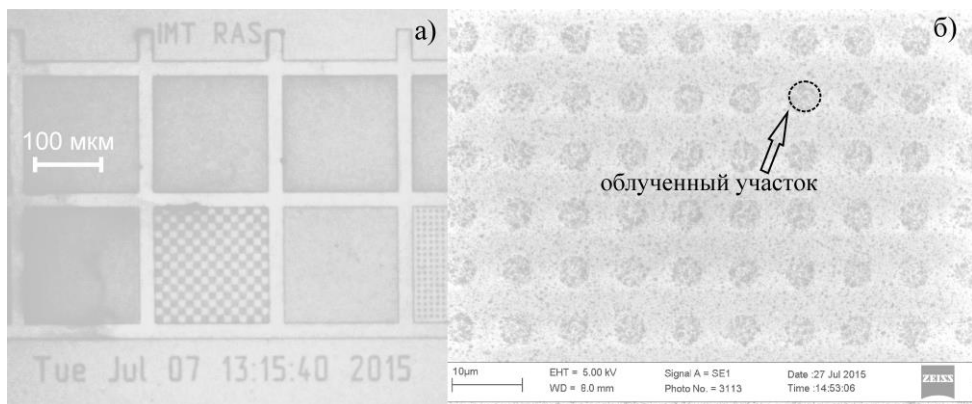


Рис. 4. Изображение ГПП, осажденной на избирательно облученной подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , полученное с помощью оптического (а) и электронного (б) микроскопа. Температура синтеза  $950^\circ\text{C}$ , время осаждения 30 минут.

Рассмотрены вероятные механизмы воздействия предварительного экспонирования подложки электронами на процесс синтеза. Анализ совокупности экспериментальных результатов дает основание полагать, что основным фактором, влияющим на увеличение скорости осаждения, является встроенный заряд, формирующийся при облучении подложки электронами.

Явление аккумуляции заряда в поверхностных слоях диэлектриков под воздействием пучка электронов известно давно. Однако влияние предварительного облучения подложки электронами на скорость роста углеродной пленки при газофазном синтезе обнаружено впервые. С использованием этого эффекта были найдены условия селективного роста ГПП на подложках из окисленного кремния. На рисунке 5 приведены КР спектры углеродной пленки на облученном и необлученном участках подложки, из которых видно, что углерод присутствует только в засвеченной области.

С помощью разработанной методики селективного роста была изготовлена тестовая структура в виде полоски углеродной пленки шириной 300 мкм и длиной 1 мм между двумя металлическими контактами. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) такой структуры приведена на рисунке 5(б). Измеренное сопротивление селективно выращенной пленки составляет величину около 10 кОм/кв.

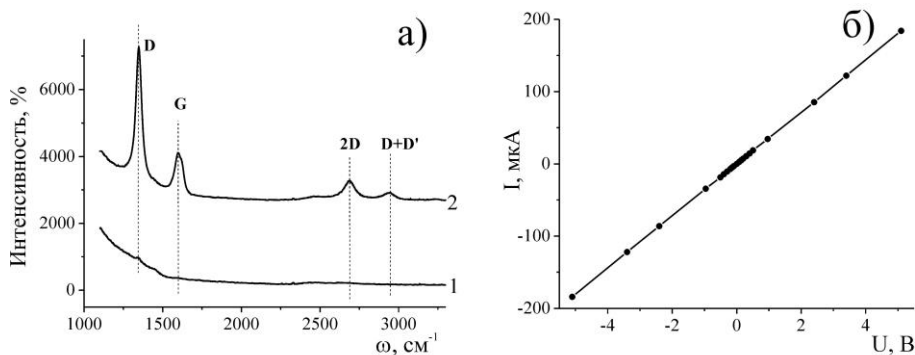


Рис. 5. КР спектры образцов, полученных на кварце при температуре 950°C из смеси этанола с водой (50% H<sub>2</sub>O). Время осаждения 10 минут, доза экспонирования: 1 – без облучения; 2 – 500 мкКл/см<sup>2</sup> (а). ВАХ графеноподобной полоски, селективно выращенной на кварце между двумя металлическими контактами (б).



Представленные результаты открывают возможности для применения предложенного метода селективного осаждения ГПП с целью создания микроструктур из ГПП без использования полного процесса литографии после синтеза. Такая возможность представляет особый интерес для различных практических приложений, т.к. значительно упрощается технологический процесс, а также исключаются повреждения пленки, неизбежные при использовании литографии.

Обнаружено влияние дозы предварительного облучения подложки электронным пучком на свойства осаждаемых пленок. Известно, что уменьшение величины соотношения интенсивностей пиков D- и G- в КР спектрах ( $I_D/I_G$ ) означает увеличение степени структурного совершенства пленки. Были определены зависимости величин  $I_D/I_G$  от дозы предварительного экспонирования. Показано, что зависимости носят неодинаковый характер для различных подложек. Для подложек из окисленного кремния характерно монотонное убывание отношения величин  $I_D/I_G$  с увеличением дозы (рисунок 6а). В случае сапфировых подложек зависимость имеет минимум (рисунок 6б).

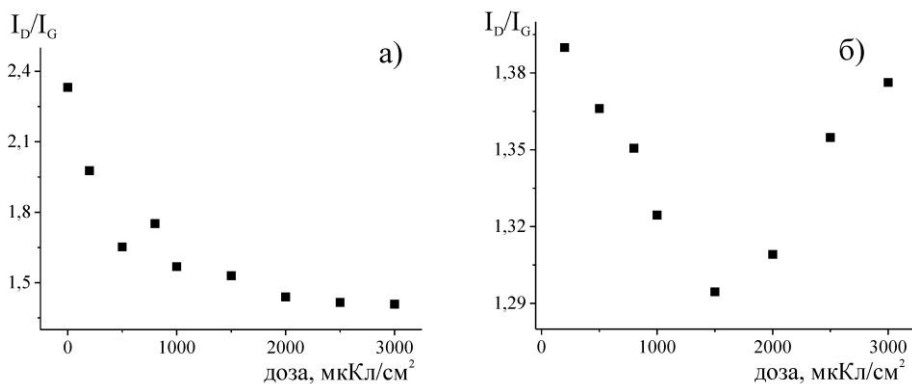


Рис. 6. Зависимость величины  $I_D/I_G$  от дозы предварительного экспонирования для КР спектров углеродных пленок, осажденных на SiO<sub>2</sub>/Si (а), сапфире (б).

Обнаруженное явление влияния предварительного облучения подложки электронами на скорость химического осаждения из газовой фазы, возможно, имеет более универсальный характер и распространяется не только на рост углеродных

пленок. Полученные в настоящей работе результаты могут служить отправной точкой для дальнейшего подробного изучения этого эффекта.

**В пятой главе** описан новый метод выращивания тонких проводящих пленок ПФЦ меди непосредственно на диэлектрике. Изучены свойства полученных пленок. Показано, что полимер имеет высокую степень полимеризации и поглощает свет во всем видимом диапазоне. На основании ИК спектра пленки, путем его сравнения со спектром мономера и с учетом известной информации о колебательных модах медного ФЦ, сделаны выводы о происхождении основных линий поглощения (рисунок 7).

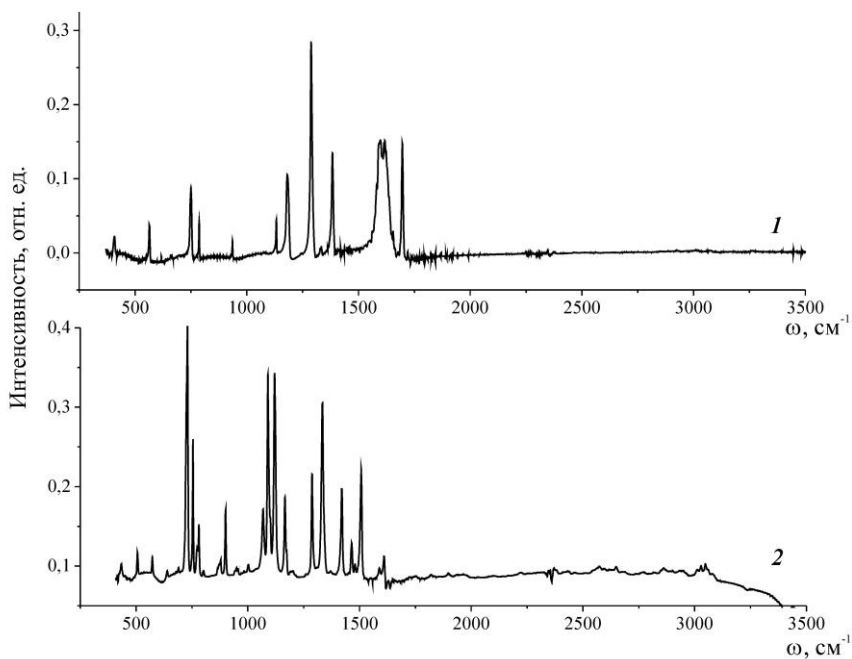


Рис. 7. ИК спектры: 1 – пленка ПФЦ меди, полученная в данной работе; 2 – фталоцианин меди.

По данным просвечивающей электронной микроскопии пленка обладает высокой степенью упорядоченности. С помощью электронной дифракции определены тип упаковки (АА-тип) и межслоевое расстояние, равное 0,34 нм.

**В выводах** перечислены основные результаты, полученные в диссертации:

1. Измерены электрофизические и оптические свойства ультратонких  $sp^2$ -углеродных пленок, осажденных на медных и кварцевых подложках путем пиролиза паров этанола при пониженном давлении. Полученные графеноподобные пленки имеют величину оптического пропускания более 90% и обладают электрическим сопротивлением 5-40 кОм/кв.

2. Установлено, что в зависимости от температуры процесса реализуются различные механизмы пиролиза паров этанола. При температуре синтеза более 800°C осаждение углерода происходит неселективно – не только на медной фольге, но и на неметаллических поверхностях ( $SiO_2/Si$ , кварц, сапфир и др.). Это позволяет отказаться от ресурсоемкого процесса переноса пленки с поверхности металла-катализатора на диэлектрическую подложку, а также исключить повреждения пленки, неизбежные при переносе.

3. Показано, что добавление воды к спирту приводит к повышению степени структурного совершенства пленок, что, по-видимому, связано с травящей функцией паров воды по отношению к дефектному углероду. Впервые наблюдалось осаждение углеродных пленок из водно-спиртовых смесей, содержащих до 70% воды.

4. Установлено, что на электрическое сопротивление пленок влияет состав окружающей среды. Получены пленки, обладающие избирательной способностью изменять электрическое сопротивление в присутствии паров этилового спирта. На свежеполученных пленках изменение достигает ~30%. При обработке пленки УФ светом ее чувствительность к парам спирта возрастает примерно на 50%.

5. Реализовано осаждение графеноподобных пленок в объеме кремниевых пористых мембран, за счет чего достигнуто снижение на 2-3 порядка сопротивления пористых структур толщиной 200 мкм.

6. Впервые обнаружено, что за счет облучения подложки электронным пучком увеличивается скорость осаждения пленки на экспонированных участках. Найдены условия, при которых может быть осуществлен селективный рост пленки на засвеченных участках. Предполагаемый механизм данного явления заключается

во влиянии заряда, аккумулируемого при облучении в поверхностном слое диэлектрика, на скорость синтеза. Установлено, что доза экспонирования влияет на степень структурного совершенства осаждаемых пленок на оксиде кремния и сапфире.

7. Впервые получены макроскопические образцы тонких пленок полифталоцианина меди, обладающие высокой степенью полимеризации и структурного совершенства. Определен тип упаковки слоев (AA) и расстояние между слоями (0,34 нм).

**Основные результаты** диссертации опубликованы в работах:

1. Редькин А.Н., Седловец Д.М., Корепанов В.И. Осаждение ультратонких пленок углерода из паров этанола // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №3. – С. 68–70.
2. Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И., Трофимов О.В. Электропроводность и оптические свойства тонких углеродных пленок, полученных из паров этанола // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – №1. – С. 40–45.
3. Бондаренко Г.В., Корепанов В.И., Редькин А.Н., Седловец Д.М. Газофазное осаждение тонких углеродных пленок из водно–спиртовых смесей // Известия высших учебных заведений, химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 5. – С. 9–12.
4. Sedlovets D.M. et al. Synthesis and structure of high-quality films of copper polyphthalocyanine–2D conductive polymer // Materials Research Bulletin. – 2013. – V. 48. – N. 10. – P. 3955–3960.
5. Sedlovets D.M., Redkin A.N., Korepanov V.I. Electrical conductivity and optical properties of thin carbon films grown by pyrolysis of ethanol–water mixture vapor // Applied Surface Science. – 2013. – V. 275. – P. 278–281.
6. Sedlovets D.M., Redkin A.N. The influence of the ambient conditions on the electrical resistance of graphene-like films // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2014. – V. 5. – N. 1. – P. 130–133.
7. Старков В.В., Седловец Д.М., Князев М.А., Редькин А.Н. Композитные электроды для источников тока на основе графеноподобных пленок в пористом кремнии // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – №6. – С. 1–4.
8. Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И. Получение электропроводных углеродных пленок с высокой прозрачностью из паров этанола // 4-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение". Сборник материалов конференции. – Черногоровка, 2010. – С. 64.

9. Седловец Д.М., Редькин А.Н. Определение электросопротивления и оптической прозрачности тонких углеродных пленок // *Advanced Carbon Nanostructures*, школа молодых ученых. Сборник материалов конференции. – Санкт-Петербург, 2011. – С. 378.
10. Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И. Влияние условий синтеза на свойства тонких углеродных пленок, полученных пиролизом паров этанола // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник материалов конференции. – Волгоград, 2011. – С. 565.
11. Седловец Д.М., Князев М.А., Трофимов О.В., Редькин А.Н., Корепанов В.И. Исследование тонких углеродсодержащих пленок методами атомно–силовой микроскопии // XXIV Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2012. – С. 130.
12. Седловец Д.М., А.Н Редькин, Корепанов В.И., Бондаренко Г.В. Газофазное осаждение тонких углеродных пленок из водно–спиртовых смесей // 8-ая международная конференция «Углерод: Фундаментальные Проблемы Науки, Материаловедение, Технология». Сборник материалов конференции. – Троицк, 2012. – С. 433.
13. Sedlovets D.M., Redkin A.N., Korepanov V.I. Electrical conductivity and optical properties of thin carbon films grown by pyrolysis of ethanol–water mixture vapor // *International conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials. Proceeding of conference.* – Prague, Czech Republic, 2012. – P. 103.
14. Korepanov V., Sedlovets D.M., Shuvalov M.V., Vishnevskiy Y.V., Volkov V.T., Khodos I.I., Trofimov O.V. Thin Films of Copper Phtahalocyanine – 2D Conductive Polymer // 5th Szeged international workshop on Advances in Nanoscience. Proceeding of conference. – Szeged, Hungary, 2012. – P. 194.
15. Седловец Д.М., Редькин А.Н., Ходос И.И., Князев М.А., Корепанов В.И. Исследование структуры двумерных углеродсодержащих пленок методами электронной микроскопии // Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2013. – С. 324.
16. Sedlovets D.M., Redkin A.N. The influence of the ambient conditions on the electrical resistance of graphene–like films // *Advanced Carbon Nanostructures, Conference/School of Young Scientists.* – St. Petersburg, 2013. – P. 95.
17. Седловец Д.М., Редькин А.Н. Обнаружение паров этанола с помощью графеноподобных пленок // 6-ая Всероссийская конференция молодых ученых "Микро–, нанотехнологии и их применение". Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2014. – С. 11.
18. Седловец Д.М., Старков В.В., Редькин А.Н., Князев М.А. Исследование процесса осаждения графеноподобных пленок в микропористых структурах // XXIV Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2014. – С. 144.
19. Седловец Д.М., Князев М.А., Старков В.В., Редькин А.Н. Осаждение графеноподобных пленок в пористой структуре кремниевых электродов // 10-ая Российская конференция "Физико–химические проблемы возобновляемой

- энергетики". Сборник материалов конференции. – Черногловка, 2014. – С. 115.
20. Князев М.А., Седловец Д.М., Трофимов О.В. Влияние облучения подложки электронным лучом на газофазный синтез графеноподобных пленок // XXVI Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник материалов конференции. – Зеленоград, 2016. – С. 366.
21. Князев М.А., Седловец Д.М., Трофимов О.В. Селективный рост графеноподобных пленок на диэлектрических подложках // 10-ая международная конференция «Углерод: Фундаментальные Проблемы Науки, Материаловедение, Технология». Сборник материалов конференции. – Троицк, 2016. – С. 395.