

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук

На правах рукописи

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 наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Редькин Аркадий Николаевич

Черноголовка – 2016

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	13
<i>1.1. Методы получения графена и графеновых материалов.....</i>	<i>13</i>
1.1.1. Методы получения графена	14
1.1.2. Прямой синтез графеновых пленок на неметаллах	19
1.1.3. Методы получения графеновых материалов из спиртов	26
<i>1.2. Области применения графена и графеновых материалов</i>	<i>30</i>
1.2.1. Фотоника и оптоэлектроника.....	30
1.2.2. Транзисторы.....	31
1.2.3. Электроды для источников тока	33
1.2.4. Покрытия для мембран микротопливных элементов.....	34
1.2.5. Газочувствительные сенсоры.....	36
<i>1.3. Методы получения полифталоцианинов</i>	<i>41</i>
1.3.1. Методы получения производных фталоцианинов	42
1.3.2. Синтез полифталоцианинов из тетранитрила пиромеллитовой кислоты.....	42
1.3.3. Методы получения тонких пленок полифталоцианинов	44
<i>1.4. Области применения полифталоцианинов.....</i>	<i>46</i>
<i>1.5. Основные выводы главы I.....</i>	<i>47</i>
2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	49
<i>2.1. Методы синтеза</i>	<i>49</i>
2.1.1. Подготовка подложек	49
2.1.2. Газофазное осаждение графеноподобных пленок	50
2.1.3. Методика переноса графеноподобных пленок.....	51
2.1.4. Методика селективного осаждения графеноподобных пленок.....	52
<i>2.2. Методы исследования</i>	<i>53</i>
2.2.1. Измерение электрических характеристик.....	53
2.2.2. Спектральные исследования	54
2.2.3. Микроскопические исследования.....	54
2.2.4. Методика определения резистивной чувствительности полученных пленок к различным газам.....	55
<i>2.3. Методы синтеза и характеристики полифталоцианинов</i>	<i>56</i>

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ПИРОЛИЗА ПАРОВ ЭТАНОЛА	58
3.1. <i>Оптические и электрофизические свойства графеноподобных пленок, осажденных на медных и кварцевых подложках</i>	58
3.2. <i>Газофазное осаждение графеноподобных пленок из водно-спиртовых смесей.....</i>	67
3.3. <i>Влияние состава окружающей среды на электропроводность графеноподобных пленок</i>	73
3.4. <i>Осаждение графеноподобных пленок в порах топливных мембран.....</i>	77
3.5. <i>Основные выводы главы 3</i>	80
4. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ПОДЛОЖКИ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ НА ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ графеноподобных пленок.....	82
4.1. <i>Влияние облучения подложки электронами на скорость роста пленок.....</i>	82
4.2. <i>Селективное осаждение графеноподобных пленок на диэлектриках как новый способ формирования структуры</i>	87
4.3. <i>Влияние облучения подложки электронами на качество осаждаемых пленок</i>	90
4.4. <i>Основные выводы главы 4</i>	92
5. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ	94
5.1. <i>Синтез и свойства полифталоцианина меди.....</i>	94
5.2. <i>Основные выводы главы 5</i>	98
ВЫВОДЫ.....	100
Список работ, опубликованных по теме диссертации.....	102
Список цитируемой литературы	102

Перечень условных обозначений

f_T – частота отсечки радиочастотных транзисторов (Гц)

t – температура (°C)

ρ – удельное электрическое сопротивление (Ом/кв)

T – оптическое пропускание (%)

R – электрическое сопротивление (Ом)

L_a – размер кристаллита (нм)

λ – длина волны (нм)

τ – время (мин)

D – оптическая плотность (произвольные единицы)

ω – волновое число в спектрах ИК и КР-излучения (см⁻¹)

I_D, I_G – интенсивности пиков D и G в КР-спектре

S – резистивная чувствительность пленок к воздействию газов (%)

R_{\max} – максимальное сопротивление пленок при взаимодействии с газами

R_0 – исходное сопротивление пленок при определении их газочувствительности

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Развитие современной микроэлектроники невозможно 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 пленок 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 графеноподобных пленок, 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 полифталоцианинов, 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 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 и полупроводниковой технике.

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, SiO₂/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, полученные разработанным методом, имеют 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 Всероссийской конференции "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, 2010); 4-ой Всероссийской конференции молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" (Черноголовка, 2010); Международной конференции «Advanced Carbon Nanostructures, Conference/School of Young Scientists» (Санкт-Петербург, 2011); XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2012); Международной конференции «International conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials» (Прага, 2012); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); 8-ой международной конференции «Углерод: Фундаментальные Проблемы Науки, Материаловедение, Технология»

(Троицк, 2012); 5-ой Международной конференции «Szeged international workshop on Advances in Nanoscience» (Сегед, 2012); Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2013); Международной конференции «Advanced Carbon Nanostructures, Conference/School of Young Scientists» (Санкт-Петербург, 2013); школе-семинаре 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-ой Всероссийской конференции молодых ученых "Микро-, нанотехнологии и их применение" (Черноголовка, 2014); XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014); 10-ой Российской конференции "Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики" (Черноголовка, 2014); XXVI Российской конференции по электронной микроскопии (Зеленоград, 2016); 10-ой международной конференции «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..

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 и списка цитируемой литературы из 182 наименований.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1. Методы получения графена и графеновых материалов

Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, состоящую из правильных шестиугольников с атомами углерода в вершинах, расположенных в плоскости. В настоящее время этот материал считается одним из наиболее перспективных в различных областях, в том числе в микроэлектронике.

Использование выдающихся свойств графена и реализация его потенциально возможных способов применения невозможны без создания надежных и практичных методов получения данного материала. До сих пор наиболее совершенными остаются образцы графена, полученные методом микромеханического расщепления графита. Однако этот метод мало пригоден для практического применения, а площадь образцов составляет несколько (или, в лучшем случае, несколько десятков) микрон. Поэтому предпринимаются многочисленные попытки разработать методы синтеза графена. Тщательная разработка различных путей синтеза графена – серьезная задача для экспериментаторов, т.к. различные прикладные технологии имеют различные требования к свойствам используемого материала. В зависимости от перспективы дальнейшего применения, получаемый графен должен представлять собой либо образцы высококачественного двумерного материала, либо упаковки из нескольких слоев, либо листы с большой площадью поверхности, и т.д.. Химические свойства и физические характеристики нанобъектов чувствительны не только к способу получения, но также и к конкретным условиям синтеза, причем подобная закономерность характерна также и для графена. Ниже кратко описаны основные методы его получения.

Следует отметить, что в научной литературе нет четкой терминологии относительно пленок, не являющихся графеном в строгом смысле этого слова (монослой sp^2 -гибридизованного углерода). Иногда сплошные пленки, состоящие из графеновых зерен размером несколько десятков нм, зачастую хаотично ориентированных в плоскости, в англоязычной литературе называют “few-layer

graphene”, “graphene sheets”, но чаще всего такие прозрачные проводящие пленки, обладающие низкой степенью структурного совершенства, однако не менее интересные для исследователей и различных практических приложений, называют “nanographene” [1-5] или “graphene-like films” [6-8]. В данной работе используется русскоязычный вариант этого термина – «графеноподобные пленки» (ГПП).

1.1.1. Методы получения графена

Впервые монослой углерода был получен механическим расщеплением графита в 2004 году [9]. Данная методика заключается в отслаивании графеновых чешуек в результате трения кусочков кристаллического графита друг о друга либо в «отклеивании» их с поверхности графита при помощи специальной клейкой ленты с последующим её растворением. Микромеханическое расщепление графита стало основным способом получения графена в ранних исследованиях его свойств, а также явилось фундаментом для целого ряда новых методик получения, инициировав активные исследования в области расслоения графита.

Одним из направлений таких исследований является поиск способов расщепления слоев графита в результате химического воздействия. Данный подход основан на интеркаляции инородных атомов или молекул в межслоевое пространство графита. В результате внедрения посторонних примесей ослабевает энергия взаимодействия между слоями за счет увеличения расстояния между ними. Таким образом, становится возможным дальнейшее разделение кристалла на составляющие его монослои. Большая часть подобных методик использует жидкофазное расслоение графита, где в качестве веществ внедрения используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие высокой энергией взаимодействия с графеновыми слоями, такие как, N,N-диметилацетамид, g-бутиролактон и др.. В работе [10] из N-полиметилпирролидона и тонкодисперсного графитового порошка готовили суспензию, которую затем последовательно подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) и центрифугированию. Последние этапы применялись с целью получения в растворе взвешенных частичек графена, что происходило благодаря

разнице в энергиях взаимодействия графеновых слоев с ПАВ и друг с другом. Для дальнейшего изучения свойств полученного материала каплю обработанной суспензии наносили на углеродную сетку. Полученные таким образом образцы содержали плоские и изогнутые графеновые чешуйки, а также хлопья, состоящие из нескольких слоев. Еще один, более сложный пример подобного подхода описан в работе [11]. Авторам удалось добиться 90%-ного выхода однослойных графеновых пленок следующим образом: графитовый порошок предварительно отжигали в течение 1 минуты при 1000°C и тонко измельчали, а затем подвергали многоступенчатому воздействию ПАВ совместно с УЗО и центрифугированием.

Наиболее же распространенным способом жидкофазного расслоения графита является метод Хаммерса [12], согласно которому внутренние слои графита окисляются безводной смесью концентрированной серной кислоты с нитратом натрия и перманганатом калия. После протекания реакции, сопровождающейся активным газовыделением, смесь высушивают и готовят из нее водную суспензию хлопьев оксида графена (ОГ), обладающую повышенной стабильностью за счет электростатического отталкивания слоев ОГ в воде.

В качестве успешного интеркалята, помимо жидкостей, могут быть использованы также и газы – в таком случае увеличение расстояния между плоскостями в кристалле графита происходит в результате воздействия сильных газообразных окислителей. Так, например, хлопья оксида графена с размерами, достигающими значений в сотни микрон, были получены в работах [14-16] при использовании кислорода, а также галогенов.

Последующее восстановление ОГ проводится посредством добавления водного раствора гидразина, избыток которого удаляют посредством диализа после завершения реакции [13]. Авторы [14] предлагают сначала частично восстанавливать ОГ борогидридом натрия, а затем подвергать его реакции сульфонирования с целью обеспечения повышенной стабильности суспензии. Такая предварительная процедура приводит к наиболее полному восстановлению графена и увеличению площади получаемых хлопьев. В работе [15] предлагается еще один способ восстановления ОГ, согласно которому ОГ подвергали

частичному поэтапному восстановлению в сочетании с тщательной просушкой на каждом этапе. Полученный в результате порошок подвергали высокотемпературному (1100°C) отжигу в токе аргона и водорода.

В работе [16] предлагается пропускать суспензию из восстановленного оксида графена (ВОГ) через мембранный фильтр с целью получения так называемой графеновой бумаги. Показано, что данный материал является хрупким, однако обладает высокой термической стабильностью и прочностью на разрыв, а также электропроводностью, значительно превышающей величины, характерные для спрессованного графитового порошка.

Известен метод получения углеродных нанотрубок (УНТ) в электрической дуге. Для получения графена такой способ был впервые применен авторами работы [17]. Согласно описанной методике, хлопья ОГ помещали в дуговой разряд, зажженный в аргон-водородной атмосфере (соотношение газов – 9:1, соответственно). В результате зажигания электрической дуги происходил резкий скачок температуры, который вызывал отрыв кислородсодержащих групп от внутренних слоев. Это приводило к резкому перепаду внутреннего давления, в результате чего, за счет преодоления притяжения Ван-дер-Ваальса, образовывались свободные графеновые слои. В работе [18] получали графеновые листы, содержащие небольшое количество слоев (от 2 до 10) с размерами порядка 100-200 нм. Для этого применяли дуговое испарение графитовых стержней на воздухе. Показано, что выход продукта зависит от давления в камере – высокое давление способствует синтезу графеновых листов, в то время как при пониженном давлении образуются двумерные углеродные структуры, в том числе наносулы и наносферы. Для получения образцов нанографена, легированного азотом и бором, авторы работы [19] предлагают добавлять в камеру пиридин и диборан, соответственно.

Термическое разложение карбида кремния – еще один способ получения графена. В таком случае осуществляется эпитаксиальный рост графена на диэлектрической поверхности карбида кремния. Размер синтезируемого образца непосредственно связан со степенью совершенства структуры исходного

материала. Так, при использовании поликристаллов SiC, получают графен с размерами порядка сотен нм [20]. Показано, что при тщательной обработке поверхности исходного кристалла существенно увеличивается однородность получаемого материала [21]. Эпитаксиальный рост графена возможен также и на поверхности металлов – рутения [22] и иридия [20,23].

Другое направление исследований, получившее наибольшее распространение и популярность, связано с химическим осаждением из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD). Графен может быть получен CVD-синтезом на металлической поверхности из углеродсодержащих газов. В зависимости от используемого металла может осуществляться как каталитический процесс роста углеродной пленки, так и растворение углерода с последующим его выделением на поверхности в виде тонкой пленки.

Впервые получение «единичного слоя графита» на поверхности платины было зафиксировано с помощью дифракции электронов низкой энергии еще в 1965 году [24]. Впоследствии появилось много работ, в которых графен, состоящий из одного или нескольких слоев, получали в результате отжига насыщенных углеродом металлов, таких как никель [25], железо [26], а также платина, палладий и кобальт [27]. Открытие 2004 года инициировало новый виток исследований в данном направлении. Так, в работе [28], показано, что разложение метан-водородной смеси при температуре свыше 1000°C приводит к образованию углерода также и на поверхности никеля, из-за чего создается градиент концентраций, способствующий диффузии атомов углерода в материале, что приводит к образованию твердого раствора. При достижении насыщения на поверхности металла образуется углеродная пленка. При дальнейшем охлаждении атомы углерода, растворенные в металле при высоких температурах, также выделяются на поверхности, в результате чего также образуются графеновые слои. Однако этот процесс слабо поддается контролю.

На подложке из монокристаллического никеля, благодаря его атомарно-гладкой поверхности, образуется тонкая однородная пленка, в то время как при использовании поликристаллической никелевой фольги границы зерен выступают

в роли центров нуклеации, инициируя рост многослойного графена [29]. Текстура поликристаллического никеля также оказывает влияние на качество получаемого графена [30]. Материал, выращенный на никелевой пленке с бимодальным распределением частиц по размерам, имеет более однородную толщину и меньшее количество слоев графена, чем при использовании пленок Ni с одномодовым распределением размеров зерна. В работе [31] показано, что скорость охлаждения образцов после синтеза влияет на толщину и совершенство структуры получаемых пленок. Благодаря предварительному отжигу подложки в водороде, толщина образцов становится более однородной, т.к. поверхность металла очищается от загрязнений, таких как сера и фосфор [32], что позволяет избежать локальных перепадов концентраций углерода.

В отличие от никеля, медь практически не растворяет в себе углерод. Получение графена на медной поверхности является каталитическим процессом. Как показано в работе [33], рост графена на меди является еще и самоограниченным процессом, прекращающимся после образования монослоя. Графен, выращенный на меди, даже монокристаллической, имеет мультидоменную структуру [34]. Однако, при определенных условиях могут быть выращены довольно крупные кристаллиты (порядка сотен микрон) [35].

Таким образом, методом CVD может быть получены высококачественные графеновые пленки на больших площадях поверхности металлов. Однако, графен, находящийся на металлической фольге, практически не поддается изучению, невозможно произвести характеризацию его электрических свойств. Поэтому был разработан ряд методик для переноса графена с поверхности металла на диэлектрическую подложку. Так, например, существует способ, согласно которому металлическую фольгу после синтеза растворяют, а полученный графен «вылавливают» с поверхности раствора на подложку [36]. Стандартная схема переноса графена с поверхности металла на диэлектрическую подложку заключается в следующем [37]: графеновый слой покрывают тонким слоем прозрачного полимера – полиметилметакрилата (ПММА). Далее металлическую фольгу удаляют жидкостным травлением, а затем графеновый слой с полимерным

покрытием термически «приклеивают» к подложке, после чего полимер растворяют. В работе [31] в качестве такого «клея» на стекло использовали полимеризованный силоксан, а металл удаляли разбавленной азотной кислотой. Непосредственный перенос может осуществляться во время совместного пропускания полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и «сэндвича» ПММА/графен через подогреваемые цилиндры, в результате чего поддерживающий полимер отслаивается, а графен оказывается нанесенным на гибкую подложку [38]. Позже было предложено переносить графен не с фольги, а с поверхности металла, напыленного на пластину из окисленного кремния. Тонкий слой металла растворяется быстро, в течение нескольких минут [39], а графен оказывается лежащим на пластине по всей площади.

Несмотря на то, что различными научными группами было предложено несколько вариантов методик переноса, все они приводят к неизбежным повреждениям графеновой пленки, в результате чего образуются различные дефекты. Поэтому актуальной задачей является также и поиск новых путей синтеза, в ходе которых рост графена осуществляется непосредственно на неметаллической подложке.

1.1.2. Прямой синтез графеновых пленок на неметаллах

Первые работы в данном направлении были посвящены возможности прямого осаждения ГПП на поверхности оксида магния путем термического разложения непредельных углеводородов [1]. Эксперименты проводились как в статических условиях (в парах циклогексана), так и в токе газов (аргон + ацетилен). При использовании ацетилена в качестве прекурсора удалось снизить температуру синтеза до 325°C. Авторами показано, что, варьируя условия синтеза, можно контролировать количество осаждаемых слоев. Спектр КР таких образцов имеет характерные особенности: интенсивный D-, расширенный G-, а также слабый и широкий 2D-пик. Подобный вид спектра объясняется наличием существенных дефектов, в данном случае – большим количеством краевых эффектов, т.к. средний размер кристаллита составляет всего 50 нм. Графеновая пленка толщиной ~2,5 монослоя на поверхности оксида магния (111) также может

быть получена термическим разложением этилена. В [40] показано, что в результате межфазного взаимодействия кристаллической решетки графита с подложкой (MgO), атомы, находящиеся в α - и β -положении, имеют различную электронную плотность. Такая неэквивалентность способствует появлению запрещенной зоны в полученном материале, что позволяет использовать его для транзисторных технологий. Кроме того, предполагается, что ширину запрещенной зоны можно регулировать путем варьирования количества осажденных графеновых слоев, т.к. каждый новый слой экранирует следующий от подложки.

Как упоминалось выше, углерод способен растворяться в некоторых металлах, и в ряде научных коллективов эта его особенность использовалась для непосредственного осаждения углеродных пленок на изолирующие поверхности: металлы использовали не как подложку, а как вспомогательный и/или каталитический слой, который впоследствии удаляли жидкостным травлением. Так, в работе [41] получали нанокристаллиты графена методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD). На поверхность стекла напыляли 200 нм никеля и помещали в водородную плазму, где, в результате пиролиза метана при 450°C, углеродная пленка образовывалась не только поверх никелевого слоя, но и на границе раздела стекло-Ni. Полученный материал имел довольно высокое сопротивление (около 500 Ом/кв для образца с оптическим пропусканием 65%), что объясняется высокой плотностью дефектов. Однако по этой же причине данные пленки обладают хорошей чувствительностью к атмосферной влаге.

В [42] графеновые ленты получали на поверхности SiO₂ разложением этилена при температуре 750°C в присутствии водорода с использованием вспомогательного слоя никелевого катализатора. Отмечено, что благодаря короткому времени отжига и относительно невысокой температуре, графеновые ленты образуются не под слоем металла, а вдоль края никелевого домена. Т.к. температура плавления напыленных пленок никеля намного ниже, чем у объемного материала, и сильно зависит от толщины, в результате отжига пленка

теряет сплошность – образуются островки микронных или нанометровых размеров. Показано, что при начальной толщине никеля, равной 40 нм, расстояние между соседними островками после отжига (и, соответственно, ширина получаемых графеновых лент) составляет величину 10 мкм. Предполагается, что ширину получаемых лент можно регулировать путем варьирования как толщины напыленного никеля, так и условий синтеза. Действительно, авторами [43] аналогичным способом были получены графеновые ленты шириной всего 20 нм, что существенно превышает возможности фотолитографии. Подвижность носителей такого материала составляет величину $1000 \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$.

В работе [44] на поверхности окисленного кремния формировали шаблоны-многоугольники из поликристаллического молибдена или аморфного SiO_2 высотой 20-40 нм. Авторами показано, что синтез ГПП на поверхности окисленного кремния осуществлялся только в непосредственной близости от ребер шаблона.

В качестве катализатора на поверхность окисленного кремния напыляли также и структурированное железо [45], которое растворяли после пиролиза ацетилена. Толщину получаемой графеновой пленки контролировали путем изменения времени роста и парциального давления ацетилена.

Авторы [4] добились увеличения среднего размера графенового домена, осажденного на поверхности стекла при 750°C , с 15 до 23 нм. Для этого полученную ГПП дополнительно покрывали тонким слоем никеля, затем структуры отжигали при температуре $300\text{-}500^\circ\text{C}$ и никель растворяли.

В работе [5] ГПП получали в результате твердофазной кристаллизации аморфного углерода на поверхности кремния (111). На подложку n-Si при помощи лазера напыляли тонкую пленку аморфного углерода, затем – слой кобальта, который частично окисляли. Далее полученную структуру отжигали в атмосфере водорода при 800°C . В данном случае кобальт играл роль катализатора процесса графитизации, а оксид кобальта являлся барьером для атомов углерода. После химического травления слоя Co/CoO получали ГПП непосредственно на

поверхности кремния. На поверхности раздела n-Si/графен формировался переход Шоттки с потенциальным барьером, равным 0,44 эВ. Показано, что при комнатной температуре диод обладает выпрямляющими характеристиками.

Существует несколько работ, посвященных прямому росту ГПП из распыленного углерода, но без использования металлов. В [46] приведены изображения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), гексагональной решетки углерода, получаемого при высокотемпературном электронно-лучевом осаждении графитовых пленок на монокристаллический кремний с ориентацией (111). Для улучшения качества получаемых пленок предложено создавать буферный слой из аморфного углерода между растущей пленкой и подложкой. Однако наличие аморфного буфера на подложке вызывает образование шероховатостей, которые, вероятно, ограничивают размер получаемых нанокристаллов графена [47]. Непосредственно на поверхность Si (111) графеновую пленку наносили при помощи твердотельной молекулярно-лучевой эпитаксии. Показано, что температура процесса играет важную роль: при температуре 600°C и 700°C образуется аморфный углерод и поликристаллы, соответственно, в то время как при 800°C атомы углерода достаточно подвижны для того, чтобы укладываться на плоскости в гексагональные структуры. Кроме того, при более высокой температуре образуется буферный слой SiC, который стабилизирует поверхность подложки и предотвращает взаимодействие углерода с атомами кремния.

Авторами [48] продемонстрирован планарный рост графена на слюде, имеющей тригональную структуру. В результате распыления молекулярным лучом пиролитического углерода при температуре 900°C в сверхвысоком вакууме на поверхности подложки образуются хлопья графена, которые могут свободно скользить по поверхности, пока не достигнут края другого графенового зародыша. Характер поверхности подложки (её ступенчатость) также играет важную роль в процессе роста сплошной графеновой пленки. Во-первых, графен наилучшего качества зарождается на перепадах поверхности. Во-вторых, в силу топологии связей в слюде, на краях ступеней образуются разрывы связей,

облегчающие хемосорбцию графена за счет замещения поверхностных атомов кислорода. Кроме того, кислород помогает химическому соединению разрозненных островков, и связанные кислородом участки могут затем внедряться в относительно бездефектную пленку. Отмечено, что большинство атомов кислорода впоследствии отсоединяется, встраиваясь обратно в подложку или отщепляясь в вакууме с образованием молекулы.

Для непосредственного роста ГПП на различных поверхностях (стекло, слюда, кварц, сапфир, Si, SiC, SiO₂) путем низкотемпературного (550°C) пиролиза метана использовали метод PECVD. Образцы, полученные в работе [2], представляли собой сплошную пленку из мелкокристаллических графеновых чешуек. Получены пленки, обладающие оптическим пропусканием, равным 92% и 85%, и электрическим сопротивлением 40 и 7 кОм/квадрат, соответственно. Низкотемпературный пиролиз метана осуществляли также в плазме электрон-циклотронного резонанса. Этим методом в работе [6] на поверхности стекла получили материал, состоящий из нанокристаллов графена (размером около 2 нм), соединенных аморфным углеродом. Определено, что процесс является некаталитическим, т.к. известно, что каталитическая диссоциация углеводородов на поверхности SiO₂ сопровождается образованием промежуточного карбида кремния, чего в данном случае не происходило. Осуществлялся иной механизм роста, а именно – адсорбция углеводородных радикалов на поверхности с последующей графитизацией. Такие пленки обладают высокой прозрачностью (95%) и имеют сопротивление около 20 кОм/квадрат.

Классический способ роста графена из газовой фазы – высокотемпературный (1000°C и выше) пиролиз метан-водородной смеси применяется также и для синтеза на неметаллических поверхностях, только с более длительным временем осаждения, вплоть до 3 часов. В работе [49] удалось получить графеновые подушки диаметром до 110 нм фиксированной толщины (0,5 нм) на чешуйках расслоенного нитрида бора. Кинетические эксперименты показали, что процесс роста начинается с формирования зародыша, а затем промежуточного квази-двухслойного графена, который в результате

периферического роста на поверхности гексагонального нитрида бора преобразуется в подушку из монослойного графена. Подобные объекты в перспективе можно использовать в качестве каналов при изготовлении транзисторов. Авторами [50] показано, что данным способом непосредственно на поверхности SiO_2 может быть получен поликристаллический графен, если перед синтезом прокалить образцы в токе воздуха при 800°C . Предварительный отжиг активирует поверхность подложки, т.к. присутствие на ней дополнительного кислорода облегчает адсорбцию углеводородов. В результате были получены образцы p-типа проводимости со следующими характеристиками: 91,2% оптического пропускания при сопротивлении около 800 Ом/квadrat и 63,5% – при ~ 210 Ом/квadrat.

Следует отметить, что селективный рост ГПП на диэлектриках представляет собой особенную ценность, т.к. позволяет отказаться не только от процедуры переноса пленки с поверхности металла-катализатора, но и от процесса ее микроструктурирования после синтеза с помощью литографии. Например, авторами [51] был продемонстрирован рост графеновых пленок исключительно на тонком слое Al_2O_3 , предварительно нанесенном на окисленный кремний. Однако приведенная работа не является примером селективного роста в строгом смысле слова, т.к. методика предполагает предварительное нанесение на подложку подслоя из оксида алюминия, на поверхности которого осуществляется рост ГПП.

Характерно, что на начальных этапах исследований экспериментаторов интересовала, в основном, технология получения, а также свойства пленок графена, осажденных на неметаллических поверхностях. Тогда как в последнее время появились работы, посвященные непосредственно механизмам роста.

Авторами [52] показано, что осаждение ГПП на поверхности кремния является термодинамически-контролируемым процессом. При высокой температуре естественный окисел на подложке разлагается, в результате чего образуется очищенная поверхность кремния с разорванными связями, причем в присутствии водорода этот процесс происходит гораздо быстрее. Затем на

очищенной активированной поверхности кремния адсорбируются молекулы метана. Химически связываясь с атомами подложки, они не могут перемещаться по поверхности. Молекулы накапливаются, разлагаются, и, когда количество атомов углерода становится достаточным для образования гексагональной структуры, образуют ГПП на поверхности.

В работе [3] высокотемпературным пиролизом метан-водородной смеси получали ГПП со средним размером кристаллита около 10 нм на пластине окисленного кремния. Скорость роста материала невысока, что позволяет контролировать толщину осаждаемого углерода и получать пленки даже монослойного графена. Упорядочение атомов углерода в гексагональную решетку в данном случае представляет собой сложное физико-химическое явление, механизм которого детально еще не изучен. Предполагается два варианта: первый – самоорганизация чешуек графена. Крупные кристаллиты, образующиеся в результате пиролиза метана, остаются на подложке, т.к. они более термодинамически стабильны, в то время как более мелкие легко разлагаются в присутствии водорода. Второй, каталитическое влияние подложки, заключается в том, что на поверхности образуются и затем распадаются промежуточные соединения – карбиды.

По результатам кинетических экспериментов авторы [53] определили, что после разложения метана атомы углерода сталкиваются, претерпевая гомогенную нуклеацию. Это обозначает, что графеновые хлопья формируются в газовой фазе и, попав на подложку, не подвергаются дальнейшему латеральному росту. Сначала графеновые зерна покрывают поверхность подложки не полностью, затем их концентрация увеличивается, и происходит увеличение площади графенового листа за счет перекрытия и слияния отдельных островков. Как показали исследования, проведенные с помощью РЭМ, после образования на поверхности оксида кремния сплошного графенового слоя начинается рост следующего, т.е. процесс не является самоограниченным, как в случае синтеза на медной фольге. При этом графеновые чешуйки взаимодействуют друг с другом гораздо слабее, чем с подложкой, поэтому в данном случае важно правильно

подобрать параметры синтеза для образования качественной пленки монослоя графена. Выбор подложки для синтеза обусловлен требованиями к гладкости поверхности – например, оксид кремния имеет более шероховатую поверхность, что является препятствием для слияния отдельных графеновых зерен, а значит, понижает качество получаемого графена. Повышенное содержание водорода в реакционной зоне положительно влияет на качество получаемого материала, т.к. водород выступает в качестве травящего агента по отношению к мелким графеновым хлопьям.

1.1.3. Методы получения графеновых материалов из спиртов

Из опыта синтеза УНТ известно, что введение травящих компонентов в реакционную смесь может использоваться для улучшения качества углеродных структур. В частности, использование этилового спирта для синтеза УНТ привело к очень успешному результату [54]. Поэтому не удивительно, что на волне общего интереса к синтезу графена в последнее время появились работы, в которых в качестве реактива для получения графеновых пленок использовался этанол и другие спирты. Так, в работе [55] тонкие углеродные пленки получены на медной подложке во внутреннем пламени спиртовой горелки. Сопротивление таких пленок, в зависимости от времени синтеза (10-30 сек), возрастает с 7 до 250 кОм/квадрат с увеличением оптического пропускания с 60% до 90%. На никелевой фольге, также в пламени горелки, но в верхней, горячей её части, получали графеновые слои – чистые и легированные азотом [56]. В качестве реагента использовали этанол и смесь этанола с аммиаком, соответственно. Графеновые листы, полученные в пламени, имеют большое количество дефектов, и могут успешно использоваться в качестве катализатора. Авторы [57] предложили способ получения суспензии графеновых хлопьев в этаноле методом пропускания через спирт пульсирующего разряда в атмосфере аргона. Показано, что, варьируя частоту пропускаемого тока, можно контролировать размер графеновых наночастиц, а также количество слоев в них. В работе [58] жидкие спирты подвергали действию неравновесной плазмы, и также получали взвесь наночастиц графена.

Однако, наибольший интерес представляют работы, посвященные CVD-синтезу графеновых материалов из спирта. Так, например, авторами [59] предлагается синтезировать пленки из ВОГ непосредственно на поверхности SiO_2 , предварительно покрытого хлопьями ОГ. В результате работы показано, что при высокотемпературном разложении этанола исходные островки ОГ восстанавливаются и выступают в качестве центров нуклеации, инициируя дальнейший рост пленки. Продемонстрировано, что ВОГ, синтезированный предлагаемым способом, имеет меньшую плотность дефектов по сравнению с образцами, полученными другими методами (термическим восстановлением или восстановлением гидразином). Авторы [60] осаждали из паров спирта графеновую пленку, состоящую из одного, двух или трёх слоёв, на поверхности нержавеющей стали. Показано, что неоднородность получаемого материала обусловлена присутствием в материале подложки оксидов марганца и хрома.

Авторы [61] установили, что углеродная пленка, синтезированная из паров этанола в токе водорода при 1000°C , имеет поликристаллическую структуру со средним размером кристаллита 2-5 нм. Такая пленка содержит небольшое количество карбоксильных групп (3%), что облегчает последующую функционализацию и присоединение полимерных матриц к графеновым слоям для их дальнейшего использования в различных приложениях, а также обуславливает р-тип проводимости данного материала.

В работе [62] отмечено, что в глубоком вакууме (100 Па) процесс осаждения графеновой пленки из паров этанола при 1000°C на поверхности медной подложки из паров этанола является самоограниченным, и даже при длительном синтезе толщина получаемой пленки соответствует монослою углерода.

Авторами [63] было показано, что качественные монослои графена могут быть получены лишь при экстремально быстром охлаждении подложки после синтеза. Осаждение углеродной пленки из паров этанола проводилось на никелевую подложку в атмосфере аргона. В данных условиях никелевая фольга неизбежно содержит на поверхности пленку естественного окисла, который затрудняет проникновение атомов углерода сквозь нее, и тогда вместо процесса

растворения углерода в никеле имеет место диффузия по поверхности. Однако при медленном охлаждении после синтеза, углерод все же может постепенно растворяться в никеле, в то время как мгновенное охлаждение позволяет получить на поверхности сплошной монослой графена.

В работе [64] на атомарно-гладкой поверхности сапфира были получены пленки толщиной несколько нм с оптическим пропусканием 80-90% и электрическим сопротивлением 2-7 кОм/кв. Авторы отметили эпитаксиальный характер роста углеродной пленки, а также подчеркнули каталитическое влияние на процесс катионов алюминия, содержащихся в подложке.

При сравнении различных спиртов в качестве прекурсоров (метанол, этанол, пропанол) показано, что пленки, полученные из паров этанола, обладают наилучшей степенью кристалличности [65]. Также проведено сравнение углеродных пленок, синтезированных из паров пентана и этанола. Тонкие пленки из нескольких графеновых слоев получали при атмосферном давлении на поверхности медной подложки, барботируя через жидкий органический прекурсор смесь аргона и водорода. Показано, что этанол является предпочтительным реагентом, поскольку позволяет получать ГПП с меньшим электрическим сопротивлением и более высокой подвижностью электронов (за счет меньшего количества дефектов и более высокой степени совершенства структуры). Аналогичным методом авторы [66] синтезировали моно-, двух- и трехслойный графен. Причем было показано, что для успешного получения качественного материала необходимо использовать предельно низкую (5%) объемную концентрацию водорода в газовой смеси. Отмечено также, что графеновые слои в получаемых образцах довольно слабо взаимодействуют между собой, что позволяет использовать их для получения монослоя графена путем расслоения.

Тонкие графитовые пленки, состоящие из нанозёрен многослойного графена были получены авторами [67] на поверхности непланарной сапфировой подложки методом термического разложения этанола в присутствии водорода. Пленки, полученные при 850°C имеют оптическое пропускание 95,6% и

сопротивление в несколько кОм при толщине 10 нм. Повышение температуры синтеза до 900°C вызывает образование дефектов в слоистой структуре, а до 1000°C – даже полную её деградацию, что, вероятно, связано с активным выделением кислорода с поверхности подложки.

Также с помощью высокотемпературного (800-900°C) пиролиза этанола был создан гибридный материал, состоящий из графена и многослойных УНТ [68]. В качестве подложки использовали медную фольгу с нанесенными на поверхность наночастицами кремния. В этом случае графеновая пленка образуется непосредственно на меди, в то время как из наночастиц кремния вырастают кластеры нанотрубок. Такой материал обладает высокой проводимостью *p*-типа.

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что осуществленное впервые микромеханическое расщепление грифеля явилось фундаментом для целого ряда новых методик, основанных на возможности расслоения графита. Полученные графеновые чешуйки обладали бесспорной ценностью на ранних этапах исследования выдающихся свойств данного материала, однако при этом имели небольшие размеры, а также неправильную форму и нерегулярную структуру. Таким образом, методы расслаивания не могли применяться для полноценного использования экстраординарных свойств графена и его дальнейшего коммерческого применения.

На волне общего интереса к синтезу графена появилось множество публикаций, в которых предлагались самые разнообразные способы его получения. Наибольшую популярность получил метод CVD, с помощью которого высококачественный графен может быть получен на больших площадях поверхности металлов-катализаторов. Существенную роль играет выбор прекурсора для синтеза углеродных пленок. Анализ литературы и результаты наших исследований показали, что использование этанола в этом качестве представляется достаточно перспективным. Особый интерес представляют методы прямого осаждения графеновых материалов на диэлектриках, что позволяет избежать сложного и ресурсоемкого процесса переноса пленки с поверхности металла на диэлектрическую подложку.

1.2. Области применения графена и графеновых материалов

Благодаря успешному развитию методик получения графеновых материалов резко возрос интерес к исследованию и практическому использованию таких пленок. Этот интерес обусловлен в первую очередь их уникальными физико-химическими свойствами.

1.2.1. Фотоника и оптоэлектроника

Одной из областей применения графена является фотоника и оптоэлектроника. В работе [69] предлагают использовать прозрачные проводящие пленки на основе графена (ПППГ) в качестве анода твердотельного солнечного элемента. Графен может быть внедрен в наноструктурированный TiO_2 -фотоанод для повышения скорости переноса заряда и предотвращения рекомбинации. Так, в работе [70] показано, что в случае покрытия TiO_2 графеном коэффициент полезного действия (КПД) солнечного элемента повышается. Авторы [71] предлагают заменить материал обратного электрода (платину) на более дешевый композит на основе ОГ без существенных потерь КПД.

Как правило, светоизлучающие ячейки имеют как минимум один металлический электрод, материал которого может вступать в побочные химические реакции, тем самым уменьшается его срок службы и эффективность. Графен является идеальным материалом для преодоления этой проблемы – в работе [72] электрохимическая светоизлучающая ячейка была создана исключительно на основе углеродного материала. К тому же известно, что графеновые пленки сами могут быть источниками голубого света [73].

Графен поглощает свет в диапазоне от УФ до терагерцовой области, следовательно, фотоприемники на его основе могут работать в чрезвычайно широком диапазоне длин волн. Благодаря высокой подвижности носителей заряда, графеновые устройства могут быть также и сверхскоростными. В [74] был впервые продемонстрирован фотодетектор на основе графена с величиной отклика 40 ГГц. Для дальнейшего увеличения квантового выхода графеновых фотодетекторов был предложен ряд других подходов: например, в работе [75] увеличение поглощения света и генерации фототока было достигнуто за счет

возбуждения плазмонов наночастиц золота, осажденных на графен. Авторы [76] предлагают внедрять графен в микрополости резонатора Фабри-Перо с целью увеличения его поглощения на 60% (при 850 нм).

ПППГ соответствуют требованиям к резистивным сенсорным экранам по прозрачности, проводимости и однородности. Недавно на основе графена была создана гибкая панель для сенсорного дисплея [38].

Еще одним полезным оптическим свойством графена является насыщение оптического поглощения (явление уменьшения поглощения света при увеличении его интенсивности). Были предложены различные способы применения графеновых насыщенных поглотителей для генерации сверхбыстрого импульса в лазерных резонаторах. Наиболее распространенный – встраивание графена между волоконными разъемами [77]. Авторы [78] достигли увеличения генерации за счет помещения графена на полированную поверхность волокна. В работе [79] использовали кварц, покрытый графеном, для создания беспроводного твердотельного лазера.

Таким образом, показано, что графен может выполнять различные функции в фотоэлектрических устройствах, таких как прозрачные проводящие окна, фотоактивные материалы, каналы для переноса заряда, катализаторы. ПППГ можно использовать в качестве светопропускающих электродов в органических, неорганических и светочувствительных солнечных батареях.

1.2.2. Транзисторы

Благодаря уникальной зонной структуре, носители в графене биполярны, и их транспорт можно контролировать с помощью затвора электрического поля. На основе графена были созданы p-n переходы [80], p-n-p переход с изолированным верхним затвором [81], а также полевой транзистор со сверхдлинными каналами (0,33 мм) [82]. Графеновые транзисторы с использованием верхнего затвора и рабочей частотой 26 ГГц были разработаны авторами [83].

В отличие от обычных транзисторов, изготовленных из полупроводников с определенной шириной запрещенной зоны, в графеновом транзисторе всегда имеется остаточная проводимость. Это является критическим фактором,

определяющим роль графена в современной электронике, поэтому много усилий направлено на то, чтобы создать запрещенную зону в структуре графена. Например, показано, что графен, эпитаксиально выращенный на SiC, может иметь расщепление в зонной структуре шириной до 0,26 эВ за счет взаимодействия с подложкой [84]. Авторам [85] удалось достигнуть диэлектрического состояния в двухслойном графене путем применения дополнительного верхнего затвора вдобавок к стандартному нижнему. Используя простейшую структуру с двумя затворами, авторы [86] наблюдали появление запрещенной зоны, равной 0,25 эВ в двухслойном графене при комнатной температуре.

Несмотря на то, что отсутствие запрещенной зоны в графене создает определенные трудности для его широкого применения в транзисторных технологиях, его уникальные свойства – высокая подвижность носителей и низкое электрическое сопротивление, а также крайне малая толщина и стабильность позволяют успешно использовать его в аналоговой электронике, в частности, в радиочастотных транзисторах (РЧТ). Ключевым показателем производительности для РЧТ является частота отсечки (f_T). Первые подобные устройства создавались на основе графена, синтезированного путем термического разложения карбида кремния. В 2010 году авторы [87] создали транзистор с $f_T = 100$ ГГц. В дальнейшем, удалось достичь значения f_T в 300 ГГц при длине канала, равной 40 нм [88].

Развитие CVD-методов роста графеновых пленок, которые могут быть перенесены на любую поверхность, предоставило возможность широкого выбора материалов, используемых в качестве подложек. Например, в работе [89] графен переносили на подложку из алмазоподобного углерода. Авторы определили, что производительность такого транзистора практически не изменяется при низких температурах, вплоть до 4 К. Таким образом, было показано, что графеновую электронику можно использовать в экстремальных условиях – например, в открытом космосе. Тонкие слои монокристаллического гексагонального нитрида бора успешно использовались как в качестве подзатворного диэлектрика, так и в качестве подложки для графеновых транзисторов [90]. Так как BN изоморфен

графиту, монослой графена, помещенный на BN, демонстрирует повышенную подвижность носителей ($60000 \text{ см}^2/\text{В}\times\text{с}$).

Амбиполярная природа носителей в графене позволяет использовать его также для смещения частот. Авторами [91] была создана интегральная схема, которая включала в себя частотный смеситель на основе графена. В работе [92] был создан преобразователь напряжения на основе графена, однако авторам удалось достичь только незначительного усиления (порядка 3 дБ).

1.2.3. Электроды для источников тока

В связи с высоким теоретическим значением удельной поверхности ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$) графен является перспективным материалом для электродов в литий-ионных батареях. При использовании в качестве электродов ГПП, полученных при облучении суспензии ОГ электронным лучом, емкость батареи составляет до $784 \text{ мА}/\text{г}$ после 15 циклов [93]. Такой хороший результат объясняется наличием краевых дефектов, на которых происходят дополнительные процессы зарядки. Использование графеновой бумаги в качестве электрода демонстрирует меньшую электрохимическую производительность по сравнению с порошком, состоящим из чешуек ОГ [94]. Недавно были представлены следующие результаты: при использовании в качестве электрода листового материала из наночастиц кремния и хлопьев ОГ, накопительная емкость батареи составляет $2000 \text{ мА}/\text{г}$ после 50 циклов и $1500 \text{ мА}/\text{г}$ после 200 циклов [95].

Также графен применяют для преодоления проблемы объемного расширения металлических и металл-оксидных электродов. Один из эффективных способов решения такой задачи состоит в заключении частиц металла в «капсулу» из ГПП [96]. Кроме того, такие свойства как гибкость и высокая проводимость, присущие ВОГ, успешно используются для повышения производительности гибридных металл-графеновых электродов. Так, например, анод из гибрида ОГ + оксид олова имеет емкость $570 \text{ мАч}/\text{г}$ после 15 циклов, в то время как для чистого SnO_2 эта величина составляет $60 \text{ мАч}/\text{г}$ [97,98]. Материал, полученный восстановлением ОГ, использовали в качестве электрода для суперконденсаторов

[99]. Показано, что значение емкости в водном и органическом электролите достигает значения 190 Ф/г и 120 Ф/г, соответственно.

1.2.4. Покрывтия для мембран микротопливных элементов

Большие надежды на создание микротопливных элементов (μ -ТЭ) в последнее десятилетие связаны с возможностью применения так называемой кремниевой технологии [100]. В частности, наиболее привлекательной является возможность реализации в монокристаллическом исполнении пористых кремниевых электродов в виде мембран, включающих в себя водородосепарирующие пленки, газоподводящие и газодиффузионные слои с сильно развитой удельной поверхностью. Такие слои с удельной поверхностью до $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$ предполагается использовать в качестве носителя катализаторов, которыми традиционно являются платина и рутений. Однако, для практической реализации этих конструктивно-технологических решений и использования тем самым в полной мере преимуществ высокоразвитой кремниевой технологии, необходимо разрешить ряд проблем. В первую очередь, такой проблемой следует назвать чрезвычайно низкую электропроводность нанопористых слоев кремния с наибольшей удельной поверхностью [101]. Кроме того, было установлено, что Pt-катализатор на кремниевом носителе резко теряет свою электрокаталитическую активность уже после нескольких часов работы [102]. В работах [103,104] предложено использовать в УНТ в качестве носителя катализатора в пористой структуре кремния. В результате достигнуто снижение в 4 раза сопротивления пористой электродной структуры при удельной площади поверхности $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$ [103]. Последующее увеличение удельной площади не представилось возможным по причине механического разрушения пористой структуры кремния достаточно упругими нановолокнами углерода. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по формированию ГПП на поверхности кремния и, в частности, на внутренней поверхности пор в пористых структурах. Так в работе [105] авторами показана высокая эффективность применения такого подхода для повышения емкости и надежности электрохимических конденсаторов с электродами на основе нанопористого кремния. Результат был достигнут за счет формирования в

нанопористой пленке толщиной 4 мкм графенового слоя. Конструктивно-технологическое исполнение μ -ТЭ предполагает однако значительно большую толщину кремниевых электродов. В первую очередь это связано с низкими прочностными характеристиками, которые существенно ухудшаются для нанопористого материала. Так модуль Юнга уменьшается с 169 ГПа для монокремния до 0,87 ГПа для нанопористого кремния с пористостью 90% [101]. Поскольку модуль Юнга для графена составляет 1,1 ТПа [106], применение графена в структуре нанопористого кремния не только может увеличивать электропроводность композита, но и несколько повысить прочностные характеристики композитного материала. В ряде исследований показана высокая эффективность применения графена в качестве носителя каталитической платины в структуре ТЭ с электролитом (polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFC) [107-109]. Так авторы работы [107] продемонстрировали, что использование в качестве носителя Pt-катализатора по сравнению с коммерческим E-ТЕК значительно повышает удельную мощность, а также устойчивость катализатора при испытаниях в режиме циклической вольтамперометрии. В работе [108] представлены расчеты затрат на киловатт электроэнергии, выработанной с помощью PEMFC и связанных с израсходованной платиной. Для коммерческих анодов эта величина более чем в полтора раза выше, чем для электродов с графеновым носителем катализатора. Улучшенные характеристики по сравнению с коммерческим катализатором продемонстрированы не только при использовании чистого графена в качестве носителя, но и графена, включенного в различные материалы, такие как сажа, нановолокна [109-111]. В научной литературе, однако, отсутствует систематическая информация об электрических и физических свойствах нанокompозитного материала на основе пористого кремния и ГПП. В то же время, такой материал способен аккумулировать в себе положительные свойства пористого кремния и графена, которые позволили бы улучшить свойства электродов μ -ТЭ.

1.2.5. Газочувствительные сенсоры

Существуют значительные ограничения при использовании металлических оксидов в качестве чувствительных элементов газовых датчиков. Дефекты и флуктуации, связанные с тепловым движением зарядов, могут привести к возникновению шума гораздо большего уровня, чем сигнал от молекулы определяемого газа [112]. В свою очередь, графен является перспективным материалом для обнаружения молекул различных газов, а также биологических веществ. Перенос заряда между графеном и адсорбированными молекулами обусловлен химическим взаимодействием между ними, вследствие чего изменяется уровень Ферми, плотность носителей и сопротивление. Считается, что сенсорные свойства пленок зависят от наличия на их поверхности различных функциональных групп. Также известно, что эффективность сенсоров можно повысить за счет увеличения площади их поверхности [113].

УНТ были непосредственными предшественниками графена в эволюции сенсоров на основе углеродных наноматериалов. Однако их применение в химических датчиках ограничено из-за сложности интеграции одномерных структур в электронные устройства. Эта проблема может быть решена за счет использования графена, который имеет двумерную структуру и при этом обладает всеми свойствами УНТ, полезными для данного применения. Графеновые пленки привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным для сенсорных приложений свойствам. Вот некоторые из них:

- Идеальный газовый сенсор должен быть способным определять единичный атом или молекулу. Графен (или ОГ) может иметь такую способность благодаря своей хорошо развитой поверхности. В принципе, сенсор на основе графена может определять как единичную молекулу, так и высокие концентрации.
- Электронные и механические свойства графена могут быть успешно использованы для преобразования сенсорного сигнала.

- Функционализация графена полимерами, металлами и другими агентами создает возможность взаимодействия со специфичными молекулами, значительно повышая селективность сенсора.

- В перспективе графен может быть более эффективным химическим датчиком по сравнению с устройствами, изготовленными из обычных полупроводников, т.к. за счет отсутствия в нем запрещенной зоны даже небольшое изменение химического потенциала обеспечивает возникновение активного донорного или акцепторного уровня.

- Монокристаллы графена могут быть использованы для изготовления четырехзондового устройства, что позволит избежать влияния сопротивления контактов, а также увеличить предел обнаружения.

- В отличие от УНТ, транспортные свойства графена более стабильны благодаря его механической прочности. Производство графена и ОГ является более экономичным процессом, чем получение УНТ.

ГПП также представляют ценность в качестве газовых сенсоров. В литературе описаны различные принципы работы подобных устройств [114]:

- приборы на основе поверхностной акустической волны (ПАкВ)

Газовые датчики на основе ПАкВ являются масс-чувствительными устройствами. Принцип их работы основан на изменении частоты ПАкВ при взаимодействии с газами, т.к. сдвиг частоты пропорционален массе адсорбированных молекул. Путь прохождения волны покрывают тонкой пленкой определенного материала (в данном случае – графенового). Адсорбция молекул на пленке вызывает задержку в распространении волны, при этом частота и скорость волны изменяется в зависимости от массы адсорбированных молекул. Авторами [115] создан химический сенсор на основе ГПП, нанесенных на танталат лития, для определения водорода и угарного газа при комнатной температуре и при 40°C. Также существует пример использования монослоя графена для обнаружения благородных газов данным методом. На графеновом зерне размером 10 нм удалось достигнуть величины предела обнаружения, равной

10^{-6} фемтограмм. Более того, этот показатель может быть улучшен за счет уменьшения размера графенового зерна [116].

- приборы на основе объемной акустической волны (ОАВ)

Существуют также масс-чувствительные газовые датчики с использованием ОАВ, где обнаружение молекул происходит аналогично приборам на основе ПАкВ. Одним из самых популярных таких устройств является прибор на основе кристалла кварца, т.к. любое добавление массы на электроде (вплоть до нанограммов) влияет на импульс распространения ОАВ и уменьшает резонансную частоту. Например, показана возможность успешного использования кристалла кварца, покрытого ОГ, для определения влажности в пределах от 6,4% до 93,5% [117].

- микроэлектромеханические системы (МЭМС)

Совсем недавно МЭМС стали применять в технологии сенсоров для миниатюризации устройств, снижения стоимости и энергопотребления, а также увеличения скорости отклика и чувствительности датчика. Впервые эта идея была предложена в [118].

- полевой транзистор

Сильная зависимость тока от индуцированного поля привела исследователей к мысли создать газовый сенсор на основе графенового полевого транзистора. Когда молекула адсорбируется на поверхности графена, локальное изменение концентрации носителей вызывает делокализацию двумерного электронного газа, которую можно определить с помощью транзистора. Такие устройства обладают высокой чувствительностью и пределом обнаружения на уровне 10^{-9} (ppb). Полевые транзисторы на основе чистого графена имеют меньшую чувствительность по сравнению с датчиками на основе модифицированной графеновой пленки.

В [119] показано, что потенциально выгодным для массового производства газовых датчиков является получение ОГ с последующим его восстановлением. В то время как полевой транзистор с пленкой ОГ никак не реагирует на присутствие NO_2 и NH_3 , при нагревании (и, соответственно, частичном восстановлении ОГ)

пленки обладают значительной чувствительностью к обоим этим газам. Вероятная причина такого увеличения чувствительности заключается в образовании во время отжига вакансий, которые исполняют роль адсорбционных центров для целевых газов.

В [120] было исследована роль температуры и влажности при определении двуокиси азота и аммиака с помощью полевого транзистора на основе монослоя графена. Показано, что при повышении температуры ток стока увеличивается в случае NO_2 и уменьшается в случае NH_3 . Это объясняется тем, что молекулы NO_2 взаимодействуют с графеном как акцептор, и аддитивный эффект при их накапливании приводит к увеличению тока. NH_3 во влажной среде образует NH_4OH , который, наоборот, является донором по отношению к графену, и следовательно, ток уменьшается.

В [121] были разработаны селективные датчики на основе графенового полевого транзистора. Показано, что пары различных веществ (метанол, этанол, пропанол, хлороформ, ацетонитрил и хлористый метан) вызывают различный отклик.

-приборы на основе резистивного эффекта

Большинство современных газовых датчиков работает в резистивном режиме, основанном на изменении электрического сопротивления пленок при их взаимодействии с различными газами [112]. Газовые сенсоры, работающие по данному принципу, легки в изготовлении и позволяют проводить измерения напрямую, поэтому большинство датчиков на основе графена создаются именно в такой конфигурации – сопротивление измеряется между двумя контактами, напыленными поверх чувствительной пленки.

Недавно были созданы высокочувствительные датчики для определения NO_2 на основе моно- и многослойных графеновых пленок [122]. Интересно, что под воздействием NO_2 монослой графена меняет n-тип проводимости на p-тип. Также было обнаружено, что выбор подложки оказывает существенное влияние на свойства сенсоров. Авторы показали, что карбид кремния является наиболее предпочтительным, так как за счет донорных электронов, поступающих из SiC,

монослой графена имеет n-тип проводимости и низкую концентрацию носителей, в то время как в случае толстых пленок верхний слой, подвергающийся воздействию газа, экранирован от SiC и, соответственно, имеет p-тип проводимости с более высокой концентрацией носителей.

На основе монослоя графена, полученного методом CVD на поверхности окисленного кремния, были созданы датчики для обнаружения NH_3 [123] и O_2 [124]. Показано, что устройства обладают наибольшей эффективностью в диапазоне температур 150-200°C. Влияние металлов-катализаторов (Pt, Pd), используемых в качестве электродов, на свойства графеновых сенсоров – отдельная тема исследований. Так, например, известно, что платина катализирует диссоциацию водорода, следовательно, облегчает диффузию атомов водорода к поверхности графена, и это в конечном счете приводит к увеличению отклика [125]. Авторами [126] показано, что Pt выступает в качестве легирующей примеси по отношению к графену, в результате чего его сопротивление уменьшается. Также для определения водорода успешно использовались графен-палладиевые нанокompозиты [127]. Показано, что чувствительность такого композита к водороду на порядок выше, чем у чистого графена. Авторами [128] был создан гибкий сенсор на основе графена, покрытого наночастицами палладия, для обнаружения H_2 при комнатной температуре. Датчик сохранял свои свойства при радиусе изгиба вплоть до 3 мм.

Таким образом, различными научными группами показано, что графен и ГПП могут выполнять многие функции в фотоэлектрических устройствах, таких как прозрачные проводящие окна, фотоактивные материалы, каналы для переноса заряда, катализаторы. В связи с высоким теоретическим значением удельной поверхности графен является перспективным материалом для электродов в литий-ионных батареях. Многослойные ГПП также могут применяться, например, в качестве газовых сенсоров. В литературе описаны различные принципы работы подобных устройств, однако большинство современных газовых датчиков работает в резистивном режиме. Стандартные технологии предлагают использовать в качестве чувствительных элементов нагреваемый слой оксидов

металлов. Использование углеродных пленок позволит минимизировать затраты на изготовление детекторов, а также предельно снизить энергопотребление, т.к. изменение сопротивления при взаимодействии с различными газами происходит при комнатной температуре.

Большой интерес вызывают исследования по формированию графеновых пленок на внутренней поверхности пор в кремниевых структурах с целью улучшения их характеристик. В научной литературе отсутствует систематическая информация об электрических и физических свойствах нанокompозитного материала на основе пористого кремния и графена. Однако такой материал способен аккумулировать в себе положительные свойства пористого кремния и графена, которые позволили бы улучшить свойства электродов μ -ТЭ.

Высокая подвижность носителей и низкое электрическое сопротивление, а также крайне малая толщина и стабильность графена позволяют успешно использовать его в аналоговой электронике, однако отсутствие запрещенной зоны в графене создает определенные трудности для его широкого применения в транзисторных технологиях. Вследствие этого растет интерес к альтернативным двумерным материалам (например, нитрид бора, дигалогениды переходных металлов), в том числе к тонким пленкам двумерных органических проводников.

1.3. Методы получения полифталоцианинов

В последнее время проводящие двумерные полимеры (мономеры которых выстроены не в цепочку, а «в лист») активно исследуются научным сообществом как перспективные полупроводниковые материалы [129]. В этой связи огромный интерес для науки и технологии представляют собой ПФЦ – уникальный класс элементоорганических соединений [130]. Их ценные свойства обусловлены, во-первых, наличием в макромолекуле двумерного электронного сопряжения (такого же, как у графена), во-вторых, возможностью менять физические свойства путём подбора координирующего металла.

В восьмидесятые годы, на волне интереса к фталоцианинам (ФЦ) как к полупроводниковому материалу, были предложены некоторые способы

получения тонких пленок этого мономера. Испарение медного ФЦ возможно только в условиях сверхвысокого вакуума – 10^{-3} Па [131]. Таким методом были получены пленки толщиной от 0,1 до 10 мкм. Авторами [132] были получены ультратонкие (1,7 нм) пленки безметалльного ФЦ из раствора с помощью технологии Лэнгмюра-Блоджетта.

1.3.1. Методы получения производных фталоцианинов

Гипер-разветвленные ПФЦ (которые, строго говоря, не являются истинными двумерными полимерами) активно исследуются в качестве перспективных материалов для солнечных элементов и молекулярной фотовольтаики [133]. Для получения таких систем би- или тетрапроизводные ФЦ с низким молекулярным весом подвергаются тетрамеризации [134].

Включение молекул ФЦ в макромолекулярную структуру может быть проведено двумя способами: посредством взаимодействия между полимерами и ФЦ, имеющими реакционноспособные концевые группы [135] или полимеризацией разветвленных тетранитрилов в присутствии ионов металлов [136,137]. Авторы [138] показали, что уникальная химическая асимметрия таких объектов обусловлена разностью природы и концентраций функциональных групп на поверхности с разных сторон пленки. Фотохимическая активность таких пленок также ассиметрична, т.к. облучение приводит к возникновению заряда, разнонаправленному по толщине пленки, что объясняется током электронов в сторону поверхности, покрытой карбоксильными группами.

Комбинирование молекул ФЦ с другими макромолекулами или внедрение ФЦ в полимерную матрицу – отдельный способ создания новых материалов с уникальными свойствами. Однако в данном обзоре основное внимание будет уделено чистому ПФЦ.

1.3.2. Синтез полифталоцианинов из тетранитрила пиромеллитовой кислоты

Молекула ФЦ содержит 4 бензольных кольца с эквивалентным расположением и одинаковой реакционной способностью. Таким образом, соединение фталоцианиновых компонентов через концевые бензольные кольца в идеальном случае приводит к образованию полимера с двумерной структурой.

При использовании тетракарбонитрилов в результате полициклотетрамеризации образуются ПФЦ. Как и в случае синтеза низкомолекулярных ФЦ, металл выполняет функцию темплатного катализатора тетрамеризации (см. рисунок 1).

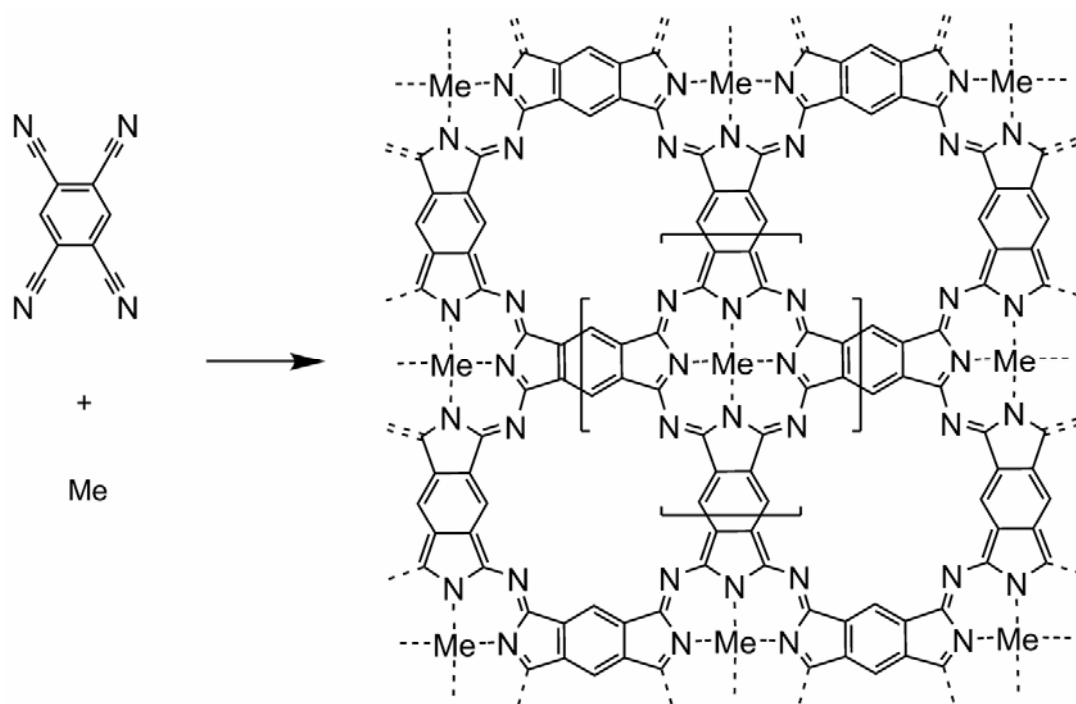


Рисунок 1. Схема реакции образования ПФЦ из ПМТН и металла.

В работе [139] в качестве координирующего металла использовали кобальт, а также литий, который затем замещали атомами цинка. В работе [136] порошок пиромеллитового тетранитрила (ПМТН) подвергали реакции с обезвоженным CuCl_2 . Авторы отмечают, что структурно-однородные полимеры получаются только при использовании меди в качестве координирующего металла, в то время как при использовании Mg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn наблюдается неравномерная структура.

Совсем недавно в работе [140] в результате реакции между ПМТН и медью, напыленной на стекло, синтезировали медный ПФЦ, причем в зависимости от температуры и времени синтеза были получены либо разрозненные нанокластеры ($<350^\circ\text{C}$), либо нановолокна и наноиголки диаметром около 30 нм (400°C) либо крупная глобулярная структура ($>550^\circ\text{C}$).

1.3.3. Методы получения тонких пленок полифталоцианинов

Получение тонких полимерных пленок – еще более сложный процесс. Авторами [141] были получены 200-нанометровые пленки безметалльного ПФЦ с проводимостью $1,1 \times 10^{-4}$ См/см. В работе [142] полимеризацию медного ФЦ проводили в плазме тлеющего разряда при пониженном давлении (13 Па). Авторы привели лишь косвенное доказательство высокой степени полимеризации – полученные пленки не растворялись ни в пиридине, ни в сконцентрированной серной кислоте, которые являются хорошими растворителями для мономеров.

В работе [143] в камере с разреженным (до 0,01-0,1 Па) азотом совместно испаряли ПМТН и медь при температуре 90°C и 1100°C, соответственно. В результате напыления получали пленку толщиной ~ 1 мкм на стеклянной пластинке, которую запаивали в ампулу, заполненную азотом, и выдерживали при температуре 350°C и 420°C в течение нескольких дней.

Авторы [130] наносили тонкие пленки (1,5-30 нм) меди на подложки из стекла или кварца радиочастотным распылением, затем их помещали в стеклянную ампулу, содержащую избыток ПМТН, и быстро вакуумировали. Это не предотвращало, однако, неизбежного частичного окисления металлического слоя. Реакцию проводили в запаянной ампуле при 400°C в течение различного времени (4-24 часа). При толщине слоя меди, равной 9,8 нм, толщина получаемых пленок составляла величину 228 нм. После образования первых нескольких слоев полимера, атомы меди диффундируют сквозь полимерную пленку, чтобы прореагировать с парами ПМТН. Четыре молекулы ПМТН сначала реагируют между собой с образованием октацианофталоцианина (ОЦФЦ) и последующей конвертацией в полимер. В [144] было показано, что в результате реакции газообразного ПМТН с медной пленкой при температуре ниже 350°C образуется ОЦФЦ, в то время как при температуре выше 350°C образуется полимер. В последние годы эта гипотеза была подтверждена с помощью туннельной микроскопии. В работе [145] кристаллиты (10-30 нм) ПФЦ железа были получены путем совместного напыления железа и ПМТН в условиях сверхвысокого вакуума на атомарно гладкой поверхности Au(111) и Ag(111). ПМТН испаряли из тигля

при температуре 633°C, железо распыляли при помощи пучка электронов. Различных стехиометрических соотношений достигали за счет изменения времени напыления реагентов. В этом случае контроль над стехиометрией имеет решающее значение для успешной реакции – избыток металла или органических молекул может привести к неопределенной неупорядоченной фазе, и только при соотношении ПМТН : Fe = 2:1 получается целевой продукт. Тем не менее, реакция, происходящая при соотношении 4:1, тоже приводит к контролируемому образованию полимера – ОЦФЦ. Совсем недавно [146] с помощью СТМ было проведено подробное описание процессов, происходящих при образовании ПФЦ марганца. В вакуумной камере на поверхность Ag (111) напыляли марганец и испаряли ПМТН при 100°C. В результате совместного нанесения атомов Mn и органических молекул при комнатной температуре образуется двумерная металл-органическая структура со стехиометрическим соотношением компонентов 2:1. Первую стадию реакции проводят при 712°C. В результате образуется ОЦФЦ марганца, молекулы которого затем самоорганизуются в результате связывания водородными мостиками и взаимодействия металл-лиганд в супрамолекулярной матрице. Вторая стадия при 888°C, приводит к образованию маленьких доменов (около 5 нм) двумерного ПФЦ с небольшим количеством остаточных атомов марганца.

Приведенный анализ публикаций показал, что основной способ получения ПФЦ – реакция взаимодействия металлов с ПМТН, в результате которой органические молекулы координируются вокруг атома металла, в идеальном случае образуя двумерный полимер. Однако полученные до настоящего момента квазидвумерные образцы представляли собой либо толстые пленки (от нескольких сотен нм до мкм) либо отдельные кристаллиты с размером зерна порядка единиц или десятков микрон. Несмотря на то, что на данный момент практически не были получены пригодные для характеристики и исследования образцы, интерес к двумерным полимерам растёт, и ряд научных групп продолжает попытки создания методик синтеза.

1.4. Области применения полифталоцианинов

ФЦ меди – это стабильный полупроводник с широким диапазоном областей применения. Такой материал может быть использован в светодиодах [147], солнечных батареях [148], газовых сенсорах [149] и тонкопленочных транзисторах [150]. На основании последних результатов по электронному транспорту электронов для единичной молекулы в твердотельных устройствах, ФЦ меди также является перспективным кандидатом для таких приборов [151]. Вследствие разнообразия приложений, в которых могут быть использованы ФЦ, значительный интерес исследователей направлен на изучение их электронной структуры, как теоретически [152], так и экспериментально [153].

В [154] исследовали процессы окисления кумола и акролеина в присутствии ПФЦ меди и железа. Поскольку атомы металла в ПФЦ квази-изолированы друг от друга, они являются потенциальной базой для спинтронных устройств [155]. Авторы [156] изучали чувствительность ПФЦ цинка, меди, марганца, железа, свинца к различным газам (NO_x , NH_3 , H_2S , O_2). В [157] исследованы выпрямляющие характеристики безметалльного ПФЦ. Вместе с тем, применение тонких пленок ПФЦ практически не освещено в научной литературе, т.к. до сих пор не было получено образцов достаточной площади и приемлемого качества.

Электронные свойства медного ПФЦ являются предметом дискуссии, т.к. до сих пор не ясно, является он полупроводником или полуметаллом. Надежные экспериментальные данные не могли быть получены ранее, т.к. синтезированные материалы имели невысокую степень полимеризации. На данный момент получены только оценочные значения энергии активации переноса заряда, равные 0,1-0,2 эВ [143,158]. Кроме того, авторами [159] было показано, что ПФЦ меди имеет высокое значение диэлектрической постоянной (> 10000), что делает данный материал привлекательным для электроактивных композитов. Также на данный момент не было осуществлено никакого теоретического исследования объемной полимерной структуры. Актуальной является лишь оценка ширины запрещенной зоны (0,31 эВ), проведенная в работе [160] для монослоя ПФЦ железа.

На основании результатов приведенных работ можно сделать вывод о том, что ПФЦ обладают набором уникальных свойств, которые делают данный материал исключительно перспективным для спинтроники, полупроводниковой техники, газовых и электрохимических сенсоров, органических светодиодов, катализаторов и др. Это еще раз подтверждает необходимость разработки надежных методов синтеза ПФЦ с целью реализации их потенциальных областей применения.

1.5. Основные выводы главы I.

Открытие графена придало новый импульс в области исследований углеродных наноматериалов. Исследователями стал активно осуществляться поиск технологичных способов получения графеновых материалов.

Метод CVD обладает наибольшей популярностью за счет ряда преимуществ: большие площади получаемого материала; широкий спектр используемых прекурсоров (особое положение в их числе занимает этанол), возможность изменять свойства получаемого материала путем варьирования условий синтеза.

Необходимость переноса материала, осажденного на поверхности металла-катализатора, на диэлектрическую подложку, привела к активному поиску новых путей синтеза, в ходе которых рост ГПП осуществляется непосредственно на неметаллической подложке. До настоящего времени работы в основном были посвящены неселективному осаждению. Следующим этапом развития газофазного синтеза углеродных пленок является разработка технологии их селективного роста на диэлектрических подложках. Первые попытки осуществить избирательное осаждение таких пленок на диэлектриках описаны в литературе, что подтверждает реализуемость данного направления исследований.

Благодаря успешному развитию методик получения графеновых материалов резко возрос интерес к их исследованию и практическому использованию. Различными научными группами показано, что графен и ГПП могут выполнять многие функции в фотоэлектрических устройствах и аналоговой электронике,

являются перспективным материалом для электродов в литий-ионных батареях и для чувствительных элементов газовых сенсоров, используются в качестве покрытий пористых кремниевых мембран с целью улучшения их свойств.

Еще один перспективный тонкопленочный проводник – двумерный полимер ПФЦ, ценные свойства которого обусловлены наличием в макромолекуле двумерного электронного сопряжения, такого же, как у графена. Данный материал перспективен для спинтроники, полупроводниковой техники, газовых и электрохимических сенсоров, органических светодиодов, катализаторов. Однако до сих пор не были получены качественные образцы, пригодные для характеристики и исследования. Реализация этих перспектив станет возможной только после разработки надёжных и относительно недорогих методов синтеза и проведения детальных исследований характеристик ПФЦ.

2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Методы синтеза

2.1.1. Подготовка подложек

В качестве подложек для синтеза ГПП использовали пластинки из медной фольги размером 1×4 см, дополнительно обработанные, для удаления поверхностного окисла, в УЗ ванне в 20%-ном растворе аммиака или предварительно отожженные в атмосфере водорода в течение 30 минут при температуре 900°C . Часть подложек подвергали процедуре электрополировки. Для этого медную пластину размером 4×5 см помещали в электролитическую ванну, наполненную 20%-ным раствором ортофосфорной кислоты, и подключали к положительному полюсу источника тока. Анодная плотность тока составляла $1,6 \text{ А/дм}^2$. В качестве катода использовали также медную пластину. Процесс проводили в течение 20 минут при комнатной температуре.

В качестве подложек использовали также:

- полированные пластины из кремния *n*-типа проводимости, легированного мышьяком, с термическим окислом толщиной 300 мкм, ориентация поверхности (100);
- шлифованные пластины из кварца (размером 1×2 см);
- монокристаллический сапфир;

Неметаллические подложки предварительно подвергали УЗО в изопропиловом спирте.

Для разработки методики осаждения ГПП в объеме пористых структур использовались кремниевые мембраны, сформированные на основе градиентно-пористых структур с плавно изменяемой по глубине морфологией пор (ГПК-var). Структуры изготавливались методом глубокого анодного травления пластин кремния (100) *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением $1,5\text{-}80 \text{ Ом} \times \text{см}$. Травление осуществлялось при постоянной плотности тока 10 мА/см^2 в растворе плавиковой кислоты в этиловом спирте с добавлением хлорида цетилтриметилмамония (ХЦМА), $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{ХЦМА} = 200:50:1$. Время травления определялось необходимой глубиной травления [161].

2.1.2. Газофазное осаждение графеноподобных пленок

Эксперименты по осаждению тонких углеродных пленок из паров этанола выполняли в горизонтальном кварцевом реакторе проточного типа (диаметром 40 мм и длиной около 500 мм), снабженном системой подачи реагента и поддержания заданной температуры. Нагрев осуществлялся трубчатой электропечью с помощью термоконтроллеров Autonics марки TZN4S-14C, соединенных с блоком управления током SPC-1-50-E. Схема реактора для осаждения углеродных пленок из паров этанола приведена на рисунке 2.

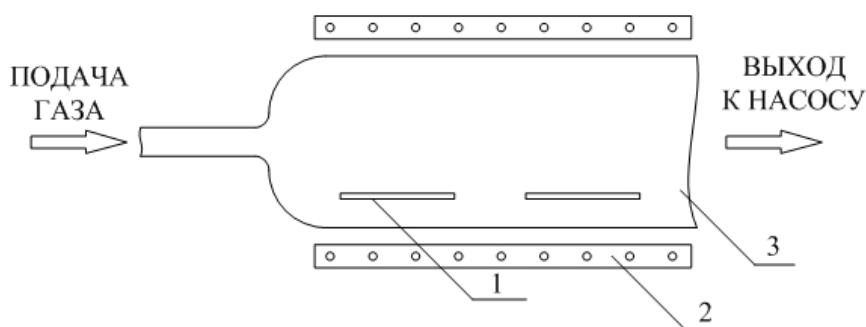


Рисунок 2. Схема установки для осаждения углеродных пленок из паров этанола: 1 – подложки; 2 – внешняя электрическая печь; 3 – кварцевый реактор.

Осаждение углеродных пленок проводили следующим образом. В начале процесса реактор вакуумировали с помощью форвакуумного насоса до давления 300 Па и продували аргоном нулевой марки (99,999%) со скоростью 1 л/ч. Затем поднимали температуру до заданного значения, перекрывали ток аргона и подключали реактор к барботеру со спиртом. Расход паров спирта регулировали с помощью расходомера РРГ-2 (рисунок 3а).

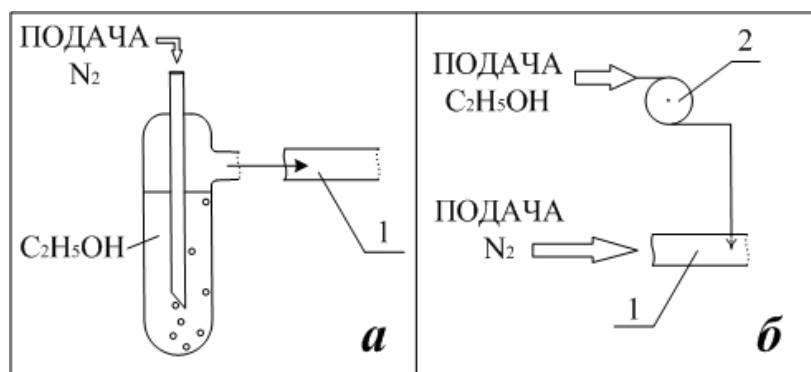


Рисунок 3. Схема подачи реагента. 1 – вход реактора, 2 – перистальтический насос.

В другом варианте для контролируемой подачи спирта использовали перистальтический насос. В этом случае можно было не только точно контролировать расход спирта, но и варьировать его в широких пределах. В качестве газа-носителя использовался аргон, расход которого регулировали с помощью регулятора расхода газа РРГ-10. Жидкий ректифицированный спирт (95,6% масс.) или его водный раствор впрыскивали непосредственно в газовую линию реактора (рисунок 3б). В различных экспериментах расход реактива составлял от 2 до 50 мл/ч. По окончании синтеза подачу прекурсора прекращали и охлаждали реактор в токе инертного газа до комнатной температуры. Температуру осаждения варьировали в диапазоне 400-1050°C, время синтеза – от 5 минут до нескольких часов.

2.1.3. Методика переноса графеноподобных пленок

Углеродную пленку, полученную на поверхности металлической фольги, переносили для исследования на подложки из ПЭТФ, стекла или окисленного кремния с помощью методики, описанной в литературе [37]. Схема процесса переноса пленки представлена на рисунке 4.

Сначала графеновую пленку, выращенную на меди, покрывали слоем ПММА, затем медную пластинку растворяли в FeCl_3 . Полученный «сэндвич» приклеивали на разогретую поверхность, графеном к подложке, и далее вспомогательный полимерный слой растворяли в бутилацетате.

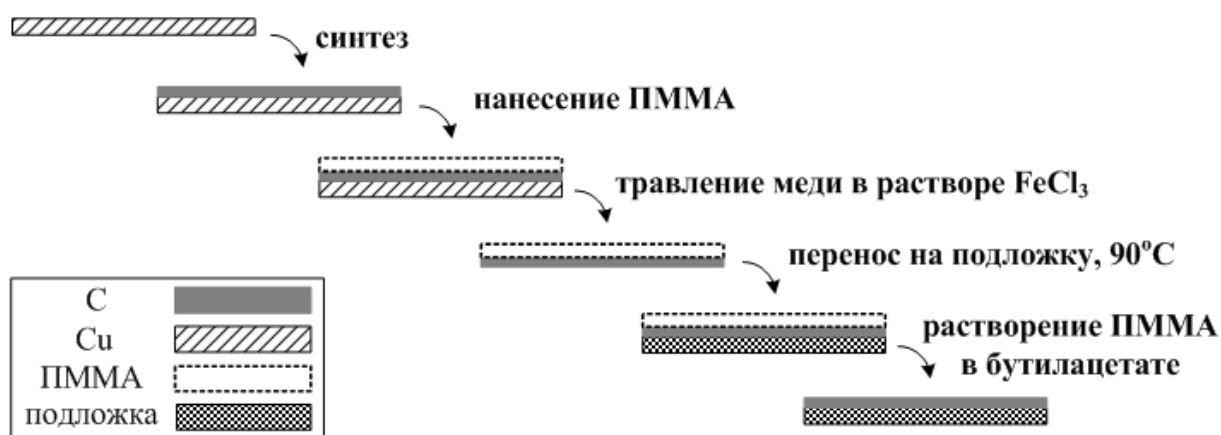


Рисунок 4. Схема переноса углеродной пленки на прозрачные диэлектрические подложки.

Для исследований с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) фрагмент пленки, осажденной на SiO_2/Si , переносили на чистую подложку из окисленного кремния для точной идентификации границы пленка/подложка. Перенос осуществляли без использования промежуточного полимерного слоя. Для этого пластинку SiO_2/Si с выращенной на ней углеродной пленкой помещали на несколько часов в плавиковую кислоту, в результате чего окисел кремния растворялся, а графеновые хлопья всплывали на поверхность HF (см. рисунок 5). Далее их промывали в дистиллированной воде и перемещали с поверхности жидкости на подложку.

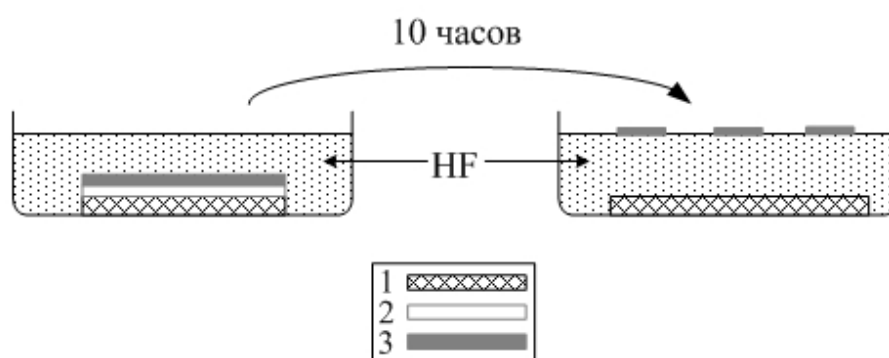


Рисунок 5. Схема отделения углеродной пленки от поверхности окисленного кремния: 1 – SiO_2 ; 2 – Si ; 3 – углеродная пленка.

Таким же образом графеновые образцы переносили на медные сеточки с размером отверстия около 150 мкм для изучения их с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

2.1.4. Методика селективного осаждения графеноподобных пленок

Для осуществления селективного осаждения углеродных пленок неметаллические подложки предварительно обрабатывали электронным пучком. Электронно-лучевая литография и облучение заданных областей диэлектриков осуществлялась на лабораторном литографе, представляющем собой РЭМ марки ZEISS EVO-50 под управлением программно-аппаратного комплекса NanoMaker. Для позиционирования облученных участков методом электронно-лучевой литографии была создана маркерная структура, состоящая из 10 квадратов размером 150×150 мкм, разделенных никелевыми дорожками (рисунок 6).

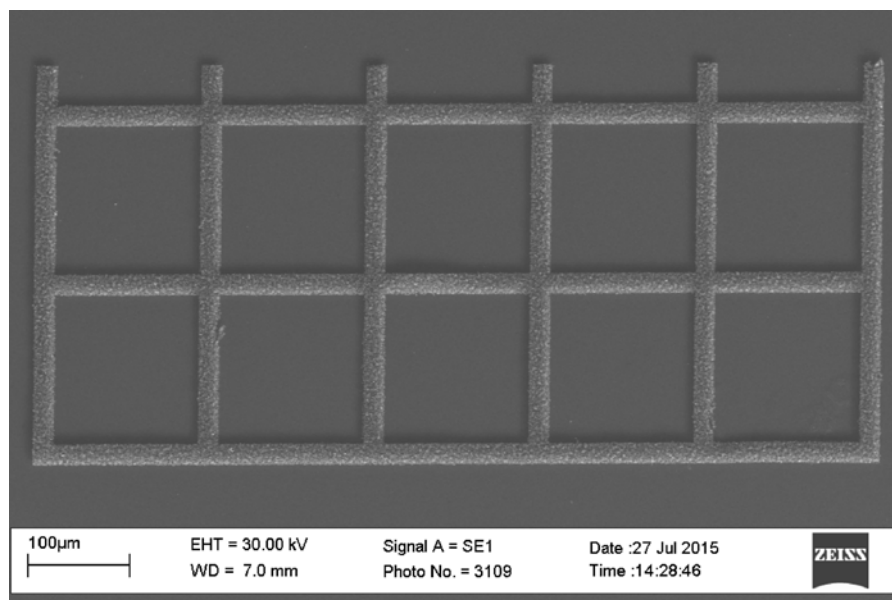


Рисунок 6. РЭМ-изображение тестовой структуры из никеля для позиционирования облученных участков на SiO_2/Si .

Для этого на подложку наносили двухслойный электронный резист: верхний слой состоял из ПММА, а нижний, более чувствительный, из его сополимера. Затем резист экспонировали (ускоряющее напряжение – 15кВ, ток – 5×10^{-10} А, доза экспонирования – 85 мкКл/см^2) и проявляли в растворе изопропилового спирта ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 8 : 1$) в течение 30 секунд. Затем осуществляли термическое напыление Ni толщиной 80 нм на установке ВУП-4 и производили взрывную литографию (удаление оставшегося резиста в ацетоне). В результате получали тестовую структуру, внутренние области которой облучали при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе 10^{-9} А. Доза облучения варьировалась в диапазоне от 100 мкКл/см^2 до 3000 мкКл/см^2 .

2.2. Методы исследования

2.2.1. Измерение электрических характеристик

Измерения электрического сопротивления, результаты которых описаны в разделе 3.1, проводили с помощью 4-х зондового метода. Поверх пленки наносили поперечные медные полоски методом вакуумного испарения на установке ВУП-4. Соединение с измерительными приборами осуществлялось с

помощью прижимных позолоченных контактов. Крайние контакты служили для создания фиксированного тока. Электрическое сопротивление пленки рассчитывали из величины падения напряжения между средними контактами при заданном токе 50 или 100 мкА.

2.2.2. Спектральные исследования

КР-спектры полученных пленок изучали в диапазоне 400-3600 см^{-1} со спектральным разрешением 9-15 см^{-1} с помощью прибора Bruker Senterra micro-Raman system, соединенного с оптическим микроскопом OLYMPUS BX51. Спектры записывали при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 532 нм. Рабочая мощность 20 мВт.

Величину оптического пропускания в диапазоне 500-600 нм образцов, полученных на кварце, измеряли на приборе Specord 50. В качестве образца сравнения использовали чистую кварцевую пластинку.

ИК-спектры в диапазоне 400-4000 см^{-1} газообразных продуктов реакции записывали на приборе Specord M82. Для этого на выходе из реактора устанавливали кварцевую кювету для сбора продуктов пиролиза этанола при различной температуре (500°C и 900°C) в присутствии меди и без нее. Чтобы влияние меди было более выраженным, в реактор помещали моток тонкой медной проволоки с большой удельной поверхностью.

2.2.3. Микроскопические исследования

Поверхность образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа оригинальной конструкции, изготовленного в ИПТМ РАН, с оптической схемой контроля изгиба кантилевера (регистрация смещения отраженного луча света). В качестве зондов использовались вольфрамовые иглы на конце прямоугольной кремниевой консоли – кантилевера. Толщину углеродной пленки оценивали, исходя из величины перепада рельефа на границе пленка/подложка с помощью метода точечных контактов [162]. Метод заключается в следующем: зонд подводится к поверхности, при этом контролируются силы взаимодействия, проводятся необходимые измерения, и

зонд удаляется от поверхности в область, где нет взаимодействия, а затем переводится в следующую точку измерения.

Изображения наноструктуры пленок были получены с помощью ПЭМ JEOL JEM 2000FX при ускоряющем напряжении 200 кВ в режиме дифракционного и фазового контраста.

Морфология образцов изучалась с помощью РЭМ Zeiss Evo 50. Электронный пучок генерировался катодом на основе гексаборида лантана. Изображение формировалось в режиме вторичных электронов. Площадь поля сканирования варьировалась от десятков до сотен мкм².

2.2.4. Методика определения резистивной чувствительности полученных пленок к различным газам

Экспериментальная установка по определению влияния состава окружающей среды на электросопротивление углеродсодержащих пленок (рисунок 7) состояла из герметичного кварцевого сосуда, соединенного с контролируемой системой подачи газов, и жестко закрепленного образца, имеющего контакт с измерительным прибором. Испытывали чувствительность образцов к следующим газам: водороду, метану, этилену, а также парам этанола и изопропанола. В случае жидкого реагента через него барботировали воздух. Концентрация паров этанола и изопропанола составляла приблизительно 2 % и 1,5 %, соответственно. Сопротивление измеряли напрямую между двумя медными полосками, напыленными по краям тестируемой пленки, с помощью мультиметра АКТАКОМ АМ-1018. Предварительно кварцевый сосуд продували различными газами в течение часа, до установления стационарных условий. Затем образец быстро помещали в сосуд, регистрировали изменение сопротивления и время отклика.

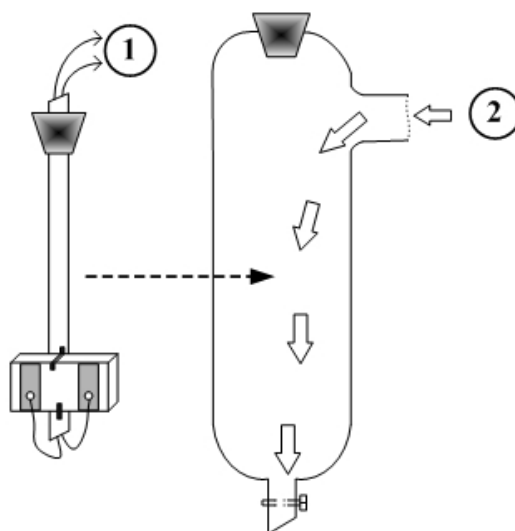


Рисунок 7. Схема экспериментальной установки для определения чувствительности углеродных пленок к различным газам: 1 – выход к измерительному прибору; 2 – подача газа.

2.3. Методы синтеза и характеристики полифталоцианинов

Установка газофазного синтеза ПФЦ (рисунок 8) включала в себя систему подачи газа и контроля температуры, а также вертикальный кварцевый реактор, помещенный в двузонную печь и соединенный с насосом. Система подачи газов состояла из баллонов с азотом нулевой марки (99,999%) и водородом, соединенных с регулятором расхода газов РРГ-10. Система контроля температуры включала в себя термоконтроллеры Autonics марки TD4H с хромель-алюмелевой термопарой. Напряжение, подаваемое от сети, регулировали с помощью автотрансформатора РНО-250-10.

Реакцию проводили при пониженном давлении – около 10^3 Па. В нижней зоне происходило испарение прекурсора (ПМТН) при температуре 165°C со скоростью 1 мг/час. Во второй, высокотемпературной (420°C) зоне была закреплена подложка. В начале процесса реактор наполняли водородом и прокачивали подложку в течение 30 минут при температуре $100\text{-}200^\circ\text{C}$ (в зависимости от толщины слоя металла). В это время нижнюю зону нагревали до температуры испарения ПМТН при рабочем давлении. Затем реактор вакуумировали и медленно, в течение часа, нагревали реакционную зону в токе водорода (1 л/час) до 420°C и выдерживали в течение заданного времени.

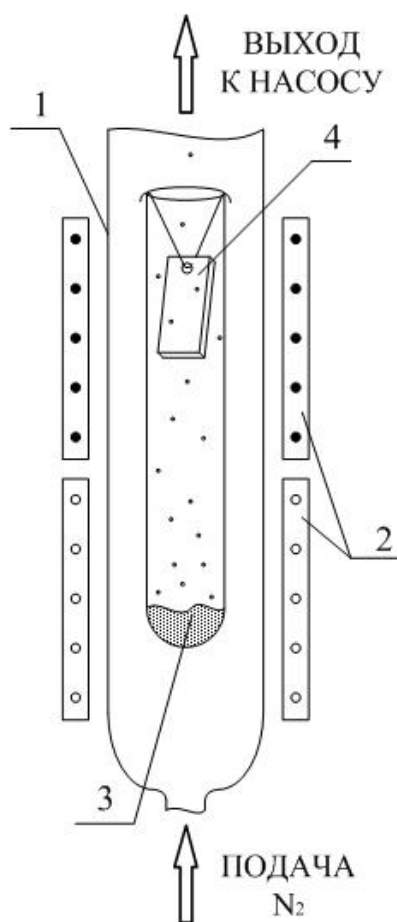


Рисунок 8. Схема установки синтеза ПФЦ. 1 – вертикальный кварцевый реактор, 2 – трубчатые печи, 3 – ПМТН, 4 – подложка.

По окончании процесса печь отключали, и реактор быстро наполняли азотом, для быстрого прекращения испарения ПМТН. Установка остывала до комнатной температуры в атмосфере азота.

В качестве подложек использовали электрополированную медную фольгу, а также тонкие (2-20 нм) слои Cu, напыленные на пластины из кварца, окисленного кремния или KBr. Напыление тонких слоев металла производилось с помощью диода радиочастотного распыления на установке Z-400.

ИК-спектры двумерных проводящих полимеров в диапазоне 350-3500 см⁻¹ записывали на спектрометре Bruker Vertex 70V, оснащенного пироэлектрическим детектором DLaTGS. Для моделирования электронной дифракции использовалось программное обеспечение SingleCrystal. Остальные методики, используемые при переносе и анализе свойств полученных материалов, идентичны методикам, описанным в разделах 3.2.1.-3.2.3.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ПИРОЛИЗА ПАРОВ ЭТАНОЛА

Как уже отмечалось выше, выбор этанола в качестве реагента для синтеза ГПП был сделан не случайно. Ранее [54] группой японских исследователей была показана возможность синтеза чистых одностенных УНТ при относительно низкой температуре (650-750°C) путем каталитического пиролиза паров этанола. Необычайно успешный результат авторы связывают с присутствием в реакционной смеси кислородсодержащих компонентов, выполняющих функцию травления дефектного углерода. Возможность использования паров спирта при синтезе УНВ была также продемонстрирована в наших публикациях [163]. Развитием этого направления является данная работа, посвященная исследованию сверхтонких углеродных пленок, синтезированных из паров этанола.

3.1. Оптические и электрофизические свойства графеноподобных пленок, осажденных на медных и кварцевых подложках

Установлено, что в результате пиролиза паров этанола при пониженном давлении во всем исследованном диапазоне температур 500-900°C на поверхности медной подложки осаждается тонкая прозрачная пленка, которую можно перенести на другую подложку с помощью процедуры, описанной в работе [37]. Полученные пленки проводят электрический ток и обладают хорошей прозрачностью, не растворяются в кислотах, щелочах и органических растворителях, но исчезают при нагревании на воздухе до температуры выше 700°C.

Электросопротивление пленок зависит от условий обработки подложек. Пленки, полученные на подложках, предварительно обработанных раствором аммиака, имеют большее сопротивление, чем пленки, осаждаемые на необработанных подложках. Поэтому в дальнейшем от такой обработки отказались. Примечательно, что достаточно хорошей электропроводностью обладают даже пленки, полученные при температуре 500°C (порядка 1 МОм/кв).

Электросопротивление полученных пленок зависит от условий синтеза (прежде всего от температуры). Была проведена серия экспериментов для изучения влияния условий синтеза на оптические и электрофизические свойства пленок. На основании большого числа экспериментов были определены зависимости электрического сопротивления и оптического пропускания углеродных пленок, полученных путем осаждения из паров этанола, от температуры синтеза в интервале 500-950°C. Изучено также влияние продолжительности процесса и скорости расхода этанола на исследуемые характеристики.

Установлено, что при повышении температуры синтеза от 600°C до 750°C наблюдается уменьшение электрического сопротивления более чем на 2 порядка (рисунок 9).

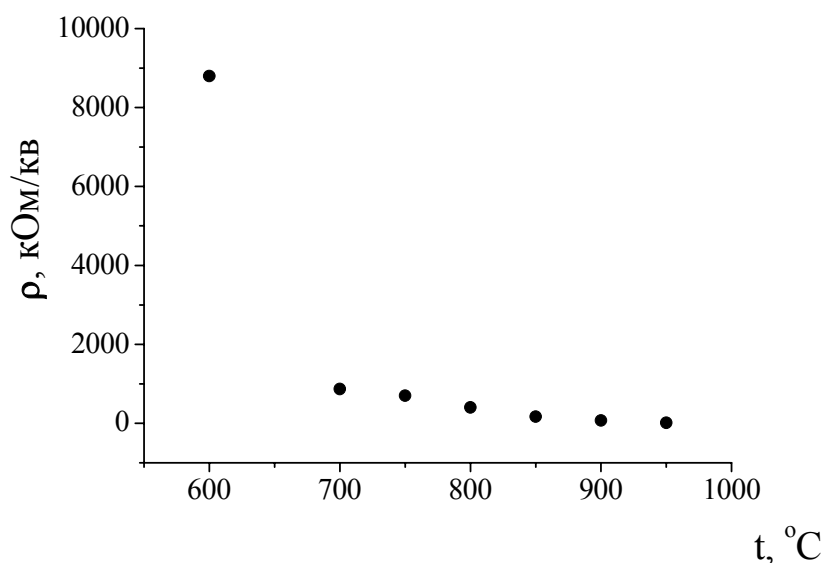


Рисунок 9. Зависимость электросопротивления углеродных пленок от температуры синтеза (время осаждения 30 мин, расход этанола 4 мл/ч).

В этом диапазоне температур процесс осаждения углерода происходит селективно, т.е. пленкой покрывается только поверхность меди, тогда как кварцевые подложки и стенки реактора остаются чистыми. Оптическое пропускание пленок, полученных в этом интервале температур, практически не изменяется и составляет величину ~95% (рисунок 10). Следует отметить, что

результаты измерений оптического пропускания приведены для длины волны 550 нм. Выбор этого значения обусловлен тем, что значение оптического пропускания монослоя графита при $\lambda = 550$ нм составляет величину 97,4 % [38].

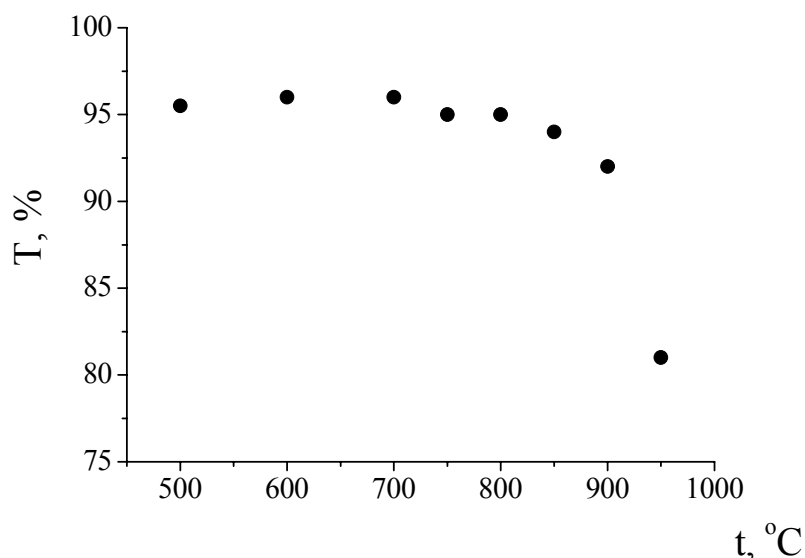


Рисунок 10. Зависимость оптического пропускания углеродных пленок при длине волны 550 нм от температуры синтеза (время осаждения 30 мин, расход этанола 4 мл/ч).

При последующем увеличении температуры синтеза, в интервале 800–950 $^\circ\text{C}$, наблюдается дальнейшее уменьшение электрического сопротивления пленок, однако оно сопровождается значительным ухудшением оптического пропускания (рисунок 9, 10). В этих условиях углерод осаждается не только на поверхности медной подложки, но и на кварцевых подложках без катализатора и стенках реактора. Таким образом, в высокотемпературном интервале процесс осаждения углеродной пленки протекает неселективно. Электрическое сопротивление и оптические характеристики пленок, полученных на медных и кварцевых подложках при температурах выше 850 $^\circ\text{C}$, сопоставимы.

Увеличение продолжительности процесса осаждения приводит к уменьшению электросопротивления пленки как при высокой (900 $^\circ\text{C}$), так и при более низкой (750 $^\circ\text{C}$) температуре (рисунок 11).

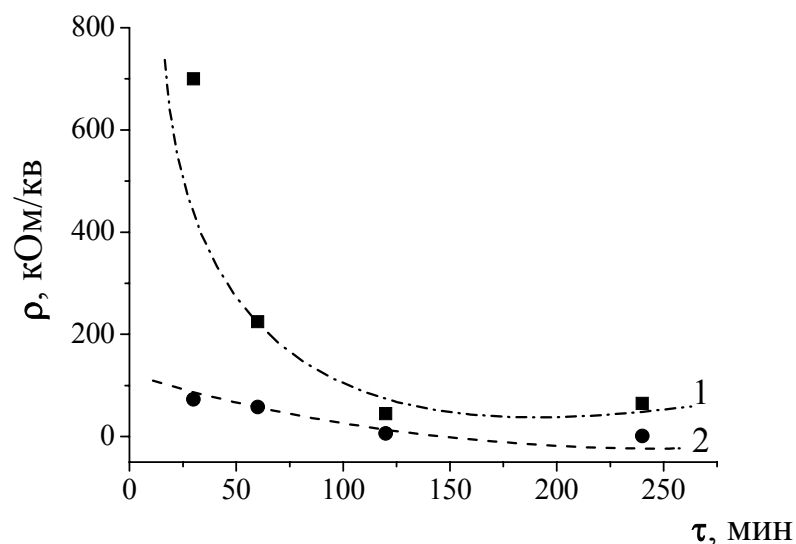


Рисунок. 11. Зависимости электросопротивления углеродных пленок от времени синтеза. Расход этанола 4 мл/ч. Температура осаждения, °С: 1 – 750; 2 – 900.

Однако в первом случае (900°С) одновременно наблюдается значительное снижение оптического пропускания пленки, тогда как во втором случае (750°С) оно остается практически неизменным (рисунок 12).

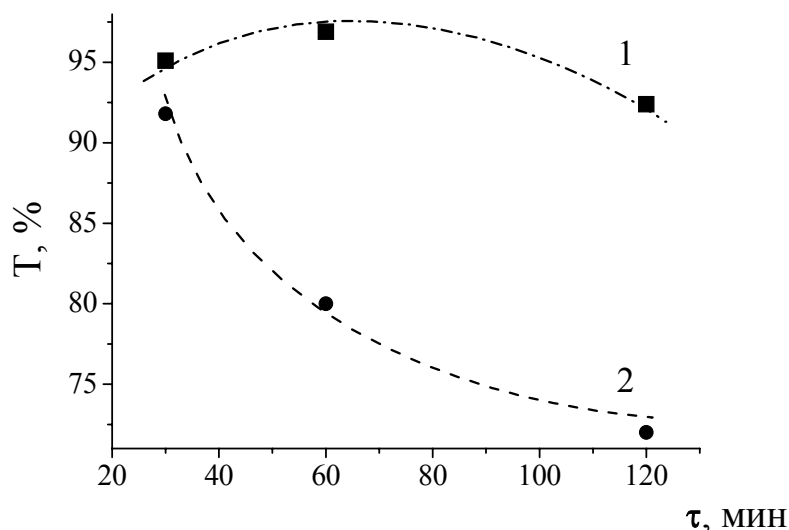


Рисунок. 12. Зависимости оптического пропускания углеродных пленок при 550 нм от времени синтеза. Расход этанола 4 мл/ч. Температура осаждения, °С: 1 – 750; 2 – 900.

Для получения качественной информации о характере химических реакций, протекающих во время пиролиза паров этанола при различных температурах,

были исследованы ИК-спектры газообразных продуктов, выходящих из реактора. Процесс проводился как в присутствии меди, так и без нее. Чтобы влияние меди было более выраженным, в реактор помещали моток тонкой медной проволоки с большой удельной поверхностью. Спектры газов, выходящих из реактора, нагретого до температуры 500°C, представлены на рисунке 13.

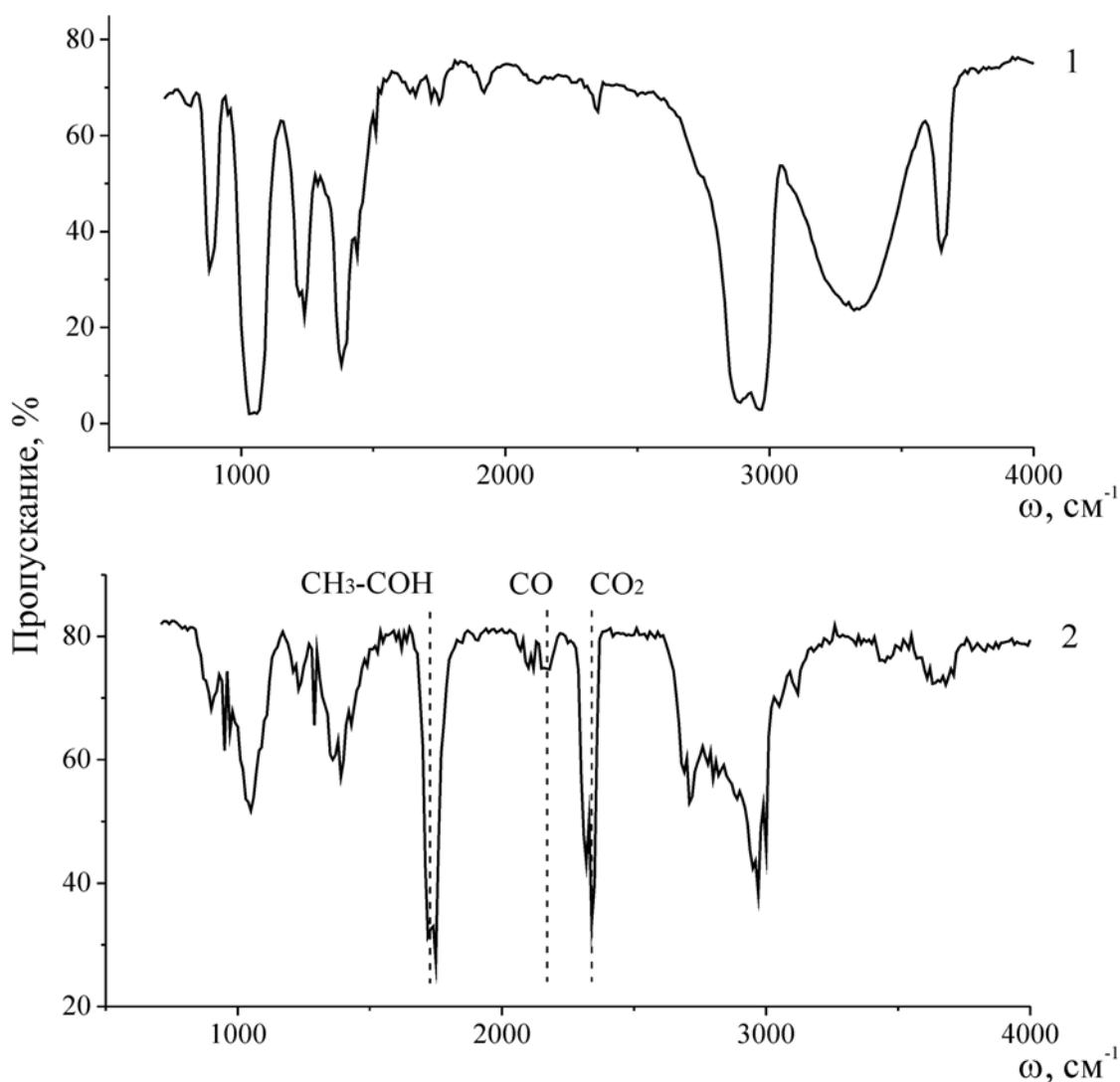
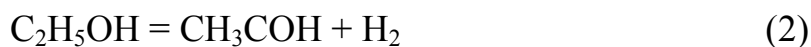


Рисунок 13. ИК-спектры газообразных продуктов пиролиза этанола при 500°C в присутствии меди (2) и без нее (1).

Видно, что в отсутствие меди пары спирта практически не претерпевают превращения (рисунок 13, спектр 1). В то же время в присутствии меди спирт почти полностью разлагается, и в спектре появляются полосы поглощения, характерные для CO_2 (2350 см^{-1}), CO (2140 см^{-1}), и ацетальдегида (1725 см^{-1}).

Таким образом, при температуре 500°C мы наблюдаем отчетливое каталитическое влияние меди на процесс пиролиза паров этанола. Разложение происходит в основном по следующему известному механизму [164]:



О протекании реакции 4 свидетельствует интенсивная полоса поглощения, относящаяся к CO_2 . Углерод может также осаждаться из метана:



В спектре продуктов, образовавшихся из паров спирта при 900°C, присутствуют те же компоненты, однако соотношение интенсивности полос изменяется (рисунок 14).

В частности, уменьшается относительная интенсивность полосы поглощения углекислого газа при одновременном увеличении интенсивности полосы, связанной с монооксидом углерода. Кроме того, пары этанола претерпевают разложение и в отсутствие медного катализатора.

Таким образом, можно выделить два температурных интервала, в которых, по-видимому, реализуются различные механизмы пиролиза паров этанола, и осаждение углеродных пленок имеет существенные особенности, влияющие на их характеристики. В интервале 500-750°C пиролиз паров этанола имеет каталитический характер, в результате осаждение углерода происходит строго селективно на поверхности катализатора (в данном случае – меди). Источником углерода служит CO , который диспропорционирует в присутствии катализатора (реакция 4). В этом температурном интервале образуются тонкие прозрачные пленки с оптическим пропусканием около 95%. Изменение электрического сопротивления пленки в зависимости от температуры и продолжительности синтеза в данном случае связано, вероятно, с различным структурным совершенством образцов, полученных в разных условиях.

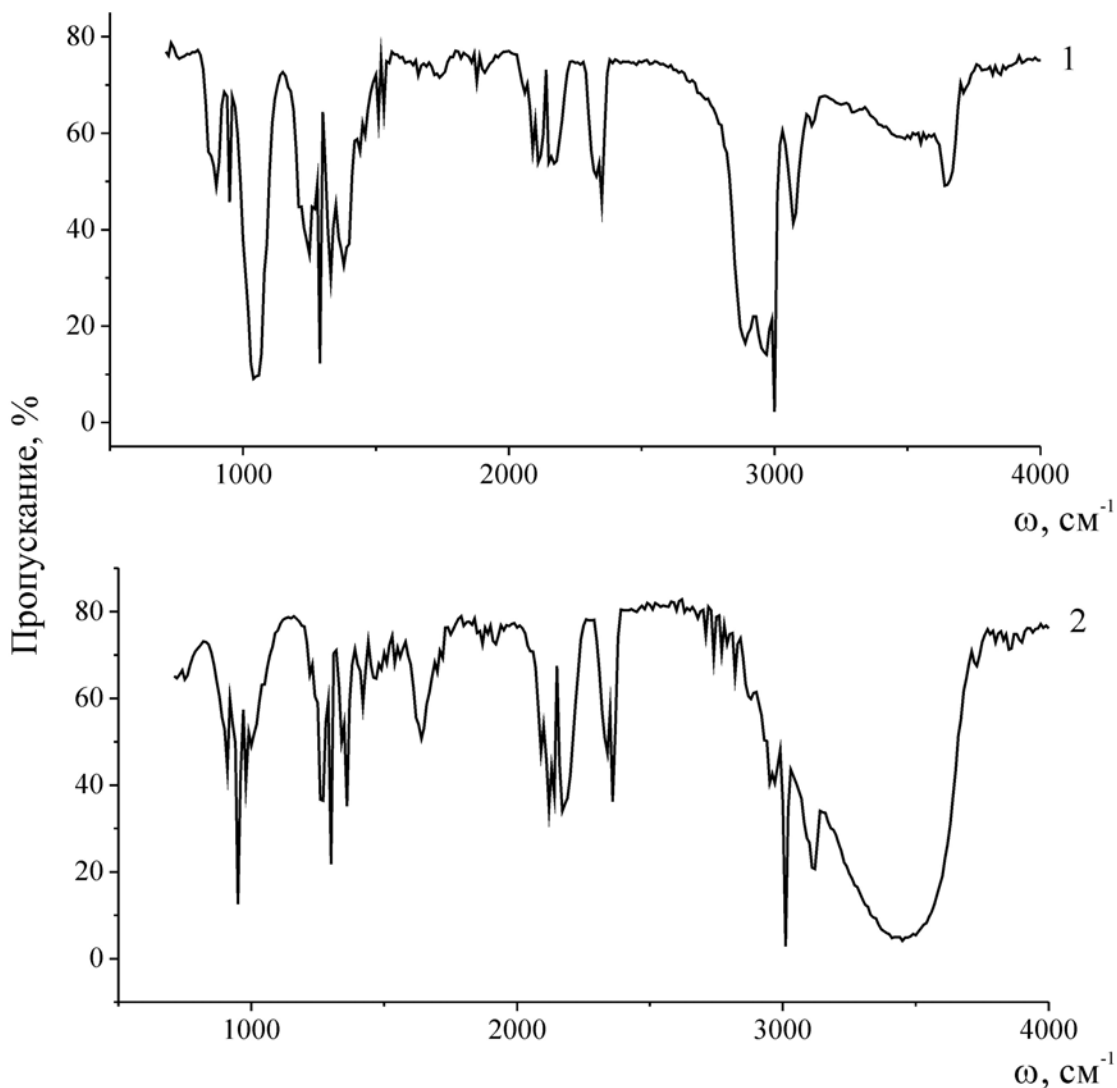


Рисунок 14. ИК-спектры газообразных продуктов пиролиза этанола при 900°C в присутствии меди (2) и без нее (1).

Толщина пленки, синтезированной на медной подложке при температуре 750°C и перенесенной на подложку из окисленного кремния, была оценена с помощью АСМ. Как видно из рисунка 15, перепад рельефа на границе пленка/подложка составляет ~1 нм. Такая толщина примерно соответствует двухслойной графеновой пленке, что хорошо согласуется с величиной ее оптического пропускания ($T = 95\%$).

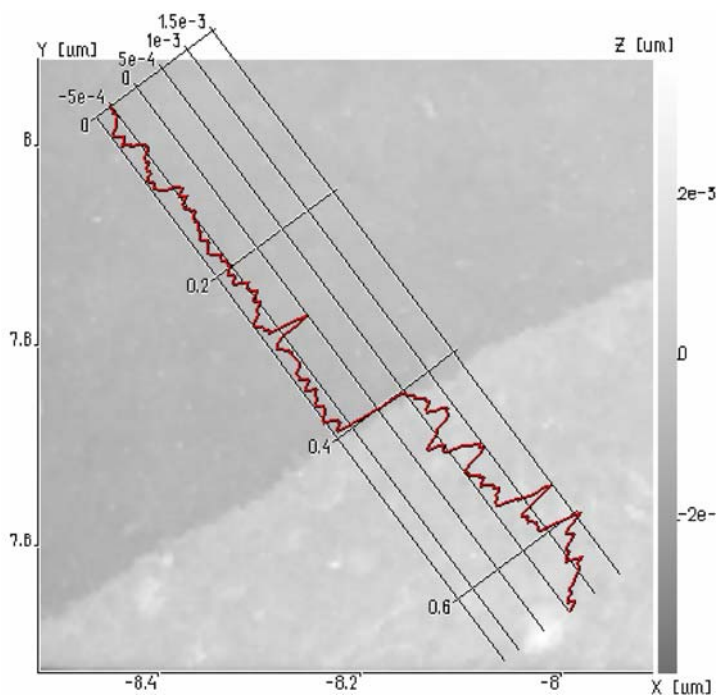


Рисунок 15. АСМ-изображение рельефа углеродной пленки (температура синтеза – 750°C, время осаждения – 30 минут).

В диапазоне температур 800-950°C пиролиз паров этанола может протекать и без участия катализатора. В результате осаждение углеродной пленки происходит не только на медных, но и на кварцевых подложках, а также на стенках реактора. Известно, что термодинамическая устойчивость монооксида углерода возрастает с повышением температуры и понижением давления. При температуре ~1000°C реакция диспропорционирования СО становится термодинамически невыгодной. Поэтому можно предположить, что в данном температурном интервале осаждение углерода происходит за счет разложения углеводородной составляющей (СН₄) реакционной смеси (реакция 5). При этом увеличение температуры и продолжительности синтеза приводит к существенному ухудшению прозрачности пленок, что, вероятно, связано с увеличением их толщины. Определенным преимуществом синтеза в данном температурном интервале является возможность осаждения углеродной пленки на подложки без катализатора.

Таким образом, показано, что метод пиролиза паров этанола позволяет получать прозрачные углеродные пленки с величиной оптического пропускания более 90% и электрическим сопротивлением 5-40 кОм/кв. На основании

приведенных результатов можно сделать вывод о том, что пленки, осажденные предлагаемым методом, обладают лучшими характеристиками, нежели пленки, осажденные другими способами. Например, графеновые пленки, полученные электродуговым методом, обладают сопротивлением 670 кОм/кв при оптической пропускании 65% [17]. Материалы, полученные восстановлением оксида графена, имеют достаточно хорошую прозрачность (90% и более), однако при этом обладают достаточно высоким сопротивлением порядка десятков МОм [13,165].

Согласно литературным данным, на электрическое сопротивление полученных пленок влияет ряд факторов. Так, например, несовершенство структуры графеновых чешуек или присутствие большого количества дефектов и аморфного углерода может значительно увеличивать сопротивление пленок. Границы между отдельными графеновыми островками также вносят заметный вклад в электросопротивление. Существенным фактором, также, является степень ориентации графеновых плоскостей относительно подложки. Разориентация может возникать как в процессе роста, так и при переносе пленки на другую подложку [166].

Оптические и электрофизические свойства графеновых пленок, полученных различными авторами методами CVD на меди, имеют довольно большой разброс значений. Сопротивление такие пленок может составлять величину порядка нескольких кОм/кв [167], но в основном – порядка сотен [37] и даже десятков Ом/кв [38] при прозрачности более 90%. Таким образом, углеродные пленки, полученные в настоящей работе, обладают электросопротивлением, в среднем на 1-2 порядка большим, чем лучшие пленки, полученные методами CVD на меди другими авторами. К достоинствам нашего метода можно отнести простоту и отсутствие необходимости использования водорода и других горючих газов. Кроме того, важным преимуществом является возможность прямого осаждения пленок на диэлектрических подложках. Свойства пленок, полученных на медных и кварцевых подложках при температурах выше 850°C, сравнимы. Однако, материалы, выращенные на меди, требуют дополнительной многоступенчатой процедуры переноса. Гораздо больший интерес представляет прямое осаждение

на оксиде кремния. Кроме того, в литературе имеется очень большое число работ, посвященных синтезу графеновых пленок на меди. Поэтому в дальнейшем работа была сосредоточена на исследовании особенностей некаталитического роста.

3.2. Газофазное осаждение графеноподобных пленок из водно-спиртовых смесей.

Выбор спирта в качестве прекурсора для синтеза углеродных пленок был связан с предположением о том, что содержащийся в нем кислород будет способствовать осаждению менее дефектного углерода. С учетом этого было проведено исследование по осаждению ГПП из водно-спиртовых смесей. Ранее было показано, что углеродные нанотрубки образуются даже при многократном разбавлении спирта водой [168]. Этот удивительный результат повторился и при осаждении углеродных пленок. При этом оказалось, что существенное значение для морфологии депозита имеет природа подложки. Так, при концентрации воды выше 25% углерод осаждался на медной подложке в виде относительно толстого рыхлого слоя с волокнистой структурой (рисунок 16). В то же время на кварцевых подложках из смесей, содержащих до 70% воды, осаждалась сплошная тонкая углеродная пленка.

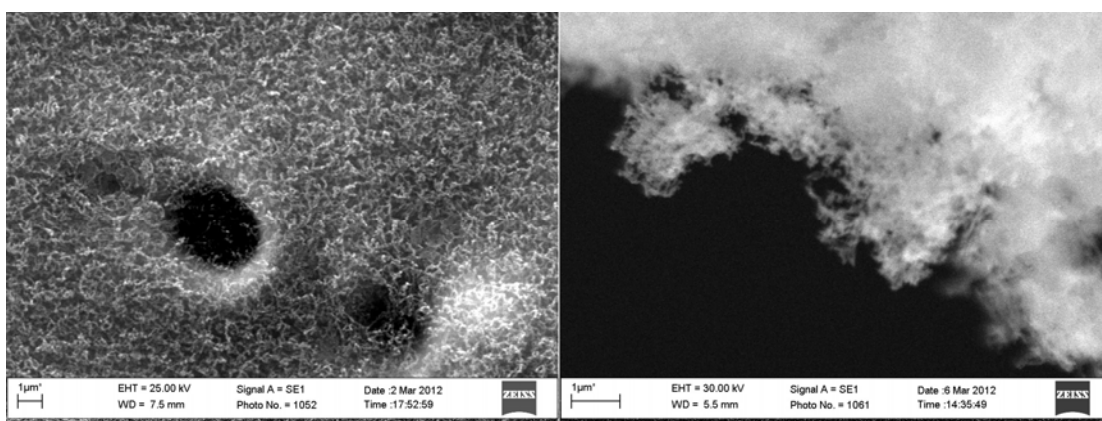


Рисунок 16. РЭМ-изображение углеродного депозита, осажденного на медной фольге из смеси этанола с водой (25% H₂O) при температуре 950°C в течение 30 минут (слева – вид сверху; справа – поперечный срез).

Как было установлено выше, для углеродных пленок, полученных пиролизом паров этанола, закономерно уменьшение электрического сопротивления и оптической прозрачности с увеличением температуры и времени синтеза. Очевидно, что концентрация воды в составе реактива также будет иметь влияние на характеристики пленок. Поэтому было проведено исследование электрических и оптических свойств осажденных пленок в зависимости от степени разбавления этанола.

Установлено, что при увеличении концентрации воды растет прозрачность осаждаемых пленок (рисунок 17), и они становятся темнее при возрастании температуры синтеза. Увеличение продолжительности синтеза также влияет на свойства пленок. Кинетические эксперименты показали, что с увеличением длительности эксперимента снижается электрическое сопротивление и оптическая прозрачность пленок (таблица 1).

Таблица 1. Данные по электросопротивлению и оптической прозрачности (при длине волны 550 нм) пленок, полученных при температуре 950°C из смеси этанола с водой (50% H₂O) в течение различного времени.

τ, час	T, %	ρ, кОм/кв
0,5	88	22,87
1	72	12,82
2	50	0,39

Разумно предположить, что оптические свойства полученных пленок подчиняются закону Бера. В этом случае оптическая плотность пленок будет прямо пропорциональна их толщине. Величину оптической плотности (D) можно легко рассчитать по формуле:

$$D = \lg(1/T) \quad (6)$$

Зависимости оптической плотности от концентрации воды приведены на рисунке 17 (слева). Графики зависимостей оптического пропускания от состава реагента приведены рядом для наглядности.

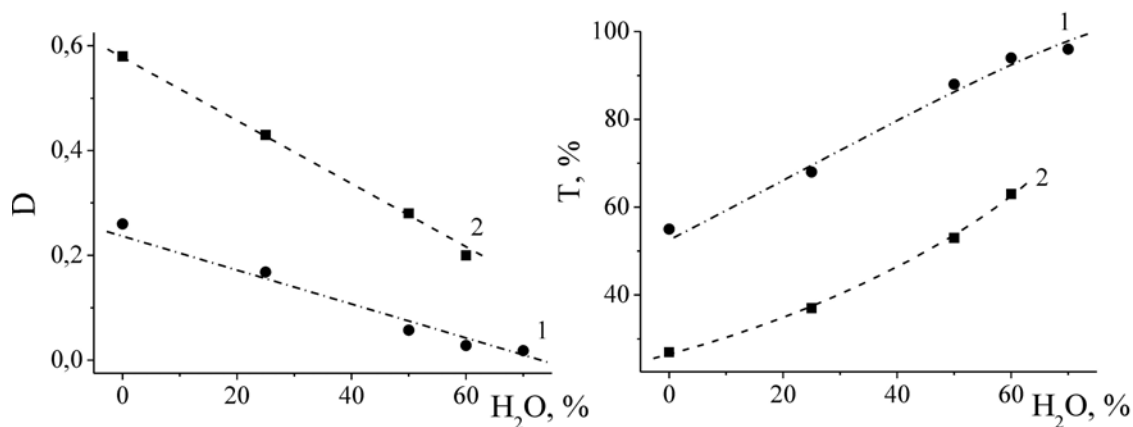


Рисунок 17. Зависимость оптической плотности D (слева) и оптического пропускания T (справа) при длине волны 550 нм углеродных пленок, осажденных в течение 30 минут, от концентрации воды в реакционной смеси. Температура осаждения, °С: 1 – 950; 2 – 1050.

Одновременно с уменьшением оптической плотности при увеличении концентрации воды от 4 до 60% электросопротивление пленок, полученных при 950°С и при 1050°С, возрастает от 1,5 кОм/кв до 25,5 кОм/кв и от 0,44 кОм/кв до 0,82 кОм/кв, соответственно. Зависимости электросопротивления углеродных пленок от концентрации воды в исходном реагенте при различных температурах приведены на рисунке 18.

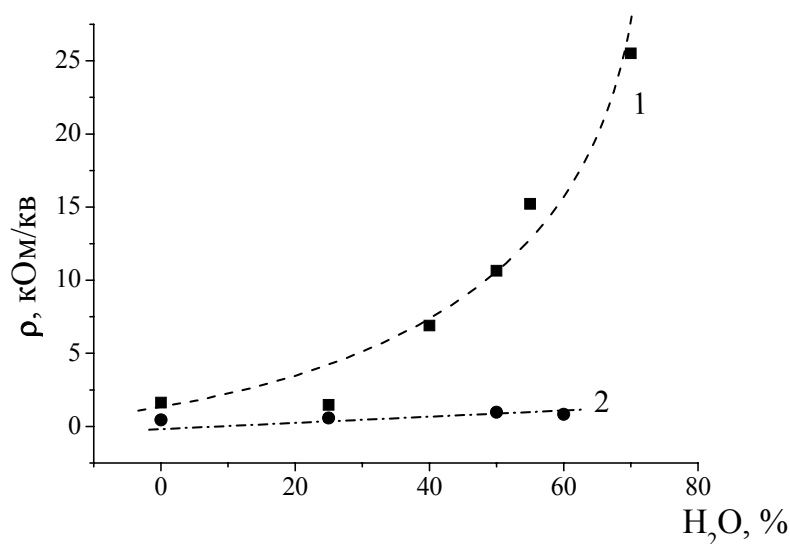


Рисунок 18. Зависимость электросопротивления углеродных пленок, осажденных в течение 30 минут, от концентрации воды в реакционной смеси. Температура осаждения, °С: 1 – 950; 2 – 1050.

Анализ значений величин D и ρ в зависимости от содержания воды в реагенте показал, что изменение данных параметров не пропорционально: например, оптическая плотность образца, полученного при 1050°C в течение 30 мин, уменьшается почти в 3 раза – с 0,58 до 0,2 – при увеличении содержания воды с 4% до 60%, соответственно. В то же время сопротивление увеличивается только в 2 раза (от 0,44 до 0,82 кОм/кв). Таким образом, можно считать, что добавление воды в реактив положительно влияет на качество получаемой пленки, а не только уменьшает ее толщину.

Предположение о том, что материал может претерпевать изменения на качественном уровне, было подтверждено данными, полученными с использованием спектроскопии КР. На рисунке 19 приведены спектры для углеродных пленок, полученных при температуре 1050°C из чистого этанола и из этанола, в различной степени разбавленного водой. Спектры исследуемых материалов являются типичными для sp^2 -углеродных материалов. В них присутствует D-пик (около 1350 см^{-1}), который свидетельствует о наличии структурных дефектов (присутствие аморфного углерода, краевые дефекты или нарушения симметрии); G-пик (около 1600 см^{-1}), обусловленный колебанием двойных связей в паре углерод-углерод; 2D-пик (около 2950 см^{-1}) появляется вследствие двойного КР резонанса второго порядка [169]. D+D'-пик – комбинация фононов с различными моментами, для его активации также требуется наличие дефектов [170]. Следует отметить, что пленки, полученные прямым синтезом на неметаллических поверхностях, имеют ряд особенностей: интенсивный D-, расширенный G- и слабый 2D-пик [1,2,6-8,171].

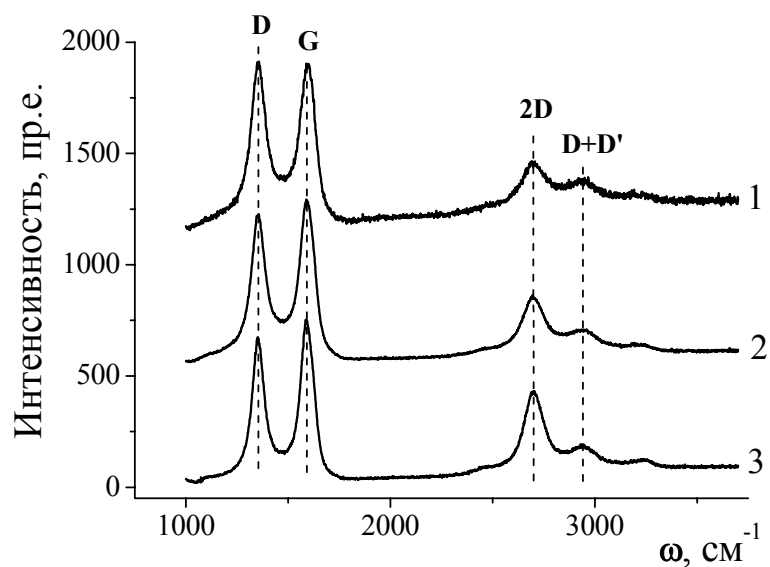


Рисунок 19. КР-спектры углеродных пленок, осажденных в течение 30 минут при температуре 1050°C. Концентрация воды в реакционной смеси, %: 1 – 4; 2 – 25; 3 – 50.

Оценку качества полученных пленок проводили на основании данных по соотношению интенсивностей D- и G-пииков, т.к. это соотношение характеризует качество пленки: чем больше значение I_D/I_G , тем выше степень структурного совершенства. Такой подход использовался ранее в ряде работ [45,46]. Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что величина I_D/I_G уменьшается с ростом содержания воды в реагенте. Следовательно, разбавление этанола водой положительно влияет на структурное совершенство получаемых пленок.

Таблица 2. Данные по соотношению интенсивностей D и G пииков для спектров, приведенных на рисунке 19.

H ₂ O, %	0	25	50
I_D/I_G	1,01	0,91	0,89

Согласно литературным данным [170], величину I_D/I_G можно использовать также для приблизительной оценки размера кристаллита (L_a), исходя из соотношения

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10})\lambda^4(I_D/I_G)^{-1} \quad (7)$$

где λ – длина волны возбуждающего лазера. В нашем случае значение L_a составляет величину около 20 нм. Это означает, что размер зерна в пленке варьируется от одного до нескольких десятков нм. К тому же, с помощью ПЭМ (рисунок 20) наблюдали хаотичную структуру, состоящую из нанокристаллических графеновых зерен. С этим, возможно, связана относительно низкая электропроводность пленки, т.к. сопротивление на границах между отдельными графеновыми островками вносит заметный вклад в общую проводимость. Разориентация кристаллитов в пленке также ухудшает ее электрофизические характеристики.

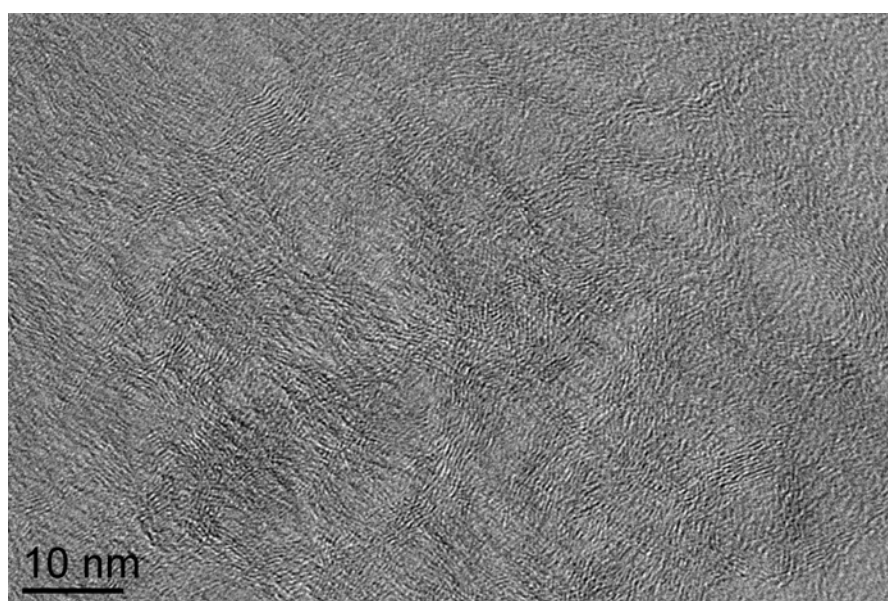


Рисунок 20. ПЭМ-изображение структуры углеродной пленки, осажденной в течение 30 минут при температуре 1050°C из смеси этанола с водой (25% H₂O).

Следует отметить, что значения среднего размера кристаллита в графеноподобных пленках, полученных разными авторами на неметаллах, варьируются в диапазоне от 2 нм [6,46] до 700 нм [45]. В основном эта величина составляет несколько десятков нм [1,3,49]. Некоторым авторам удалось добиться увеличения размера кристаллита путем отжига графеноподобной пленки, осажденной на стекле: с 15 нм до 20 нм в работе [4] и с 60 нм до 150 нм в работе [7].

Согласно литературным данным, пленки, получаемые на неметаллах, имеют низкую степень структурного совершенства. Значения электросопротивлений для

пленок, полученных методами CVD на диэлектриках, в среднем значительно выше, чем для пленок, синтезированных на поверхности металлов-катализаторов. Оценку результатов правомерно проводить по совокупности оптических и электрических свойств, т.к. для графеновых материалов, обладающих небольшой степенью структурного совершенства, характерна обратная зависимость прозрачности от электропроводности.

На рисунке 21 приведено графическое изображение зависимости оптического пропускания от электросопротивления для пленок, полученных методами CVD на диэлектриках. Квадратами обозначены результаты, полученные в настоящей работе, кругами – значения, приведенные в литературе различными авторами. В левой верхней части графика расположена зона, соответствующая наилучшим характеристикам (хорошая электропроводность в сочетании с высокой прозрачностью). На рисунке видно, что наши результаты соответствуют мировому уровню исследований в области синтеза ГПП на диэлектриках.

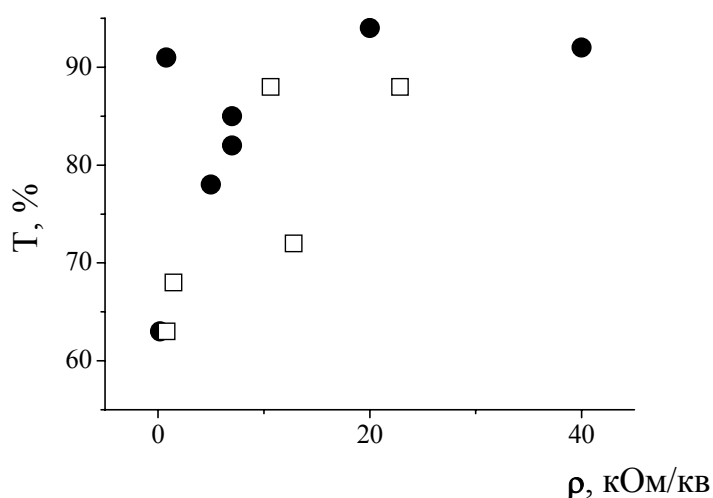


Рисунок 21. Зависимость пропускания видимого света от электросопротивления для образцов, полученных различными авторами (круги) и в настоящей работе (квадраты).

3.3. Влияние состава окружающей среды на электропроводность графеноподобных пленок

Тонкие углеродные пленки обладают развитой удельной поверхностью, поэтому на их свойства влияют не только условия роста и предварительной

обработки подложек – электросопротивление образцов зависит также от внешних условий и может меняться в присутствии различных газов за счет адсорбции их молекул на поверхности. Это позволяет использовать углеродные пленки в качестве материала для газовых сенсоров, о чем упоминалось в первой главе.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава окружающей среды на электросопротивление ГПП. В качестве тестируемых газов использовали горючие газы (водород, метан, этилен), а также пары жидких спиртов (этанол и изопропанол). Герметичный кварцевый сосуд продували тестируемым газом в течение часа, затем в сосуд быстро помещали образец, соединенный с измерительным прибором и регистрировали изменение сопротивления пленки между двумя напыленными медными контактами. Чувствительность пленки определялась как отношение изменения сопротивления пленки в присутствии газов к исходному сопротивлению:

$$S = ((R_{\max} - R_0)/R_0) \times 100\% \quad (8)$$

где R_{\max} – сопротивление, измеренное в тот момент, когда его значение отклоняется от исходного на максимальную величину; R_0 – исходное сопротивление.

В таблице 3 приведены значения чувствительности S к некоторым газам образцов, полученных при различных температурах на различных подложках.

Таблица 3. Данные по чувствительности к некоторым газам графеноподобных пленок, полученных при различных температурах на поверхности меди (Cu) и кварца.

S, %	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	C ₂ H ₅ OH	i-C ₃ H ₇ OH
1000°C (Cu)	0,13 %	-	-	2,75 %	0,16 %
900°C (Cu)	-	-	-	2,11 %	0,75 %
800°C (Cu)	-	-	-	0,72 %	0,94 %
1000°C (кварц)	0,01 %	0,06 %	-	3,25 %	0,05 %
900°C (кварц)	0,03 %	0,08 %	1,3 %	13,7 %	2,1 %

Анализ данных, приведенных в таблице 3, показал, что ГПП, полученные из паров этанола, не реагируют на наличие монооксида углерода и обладают крайне малой чувствительностью (около 1% или менее) ко всем исследованным газам, за исключением паров этанола. В основном, пленки, полученные на поверхности кварца, сильнее реагируют на присутствие спирта, нежели пленки, синтезированные на медной фольге. Максимальной чувствительностью обладают образцы, полученные при 900°C. Оказалось, что такие пленки обладают хорошей селективностью к парам C_2H_5OH . На рисунке 22 изображено изменение электрического сопротивления образца во времени при взаимодействии с парами этилового спирта (концентрация – 2%). Определено время отклика, равное 10 мин. (Под временем отклика понимается время, в течение которого электрическое сопротивление образца изменяется до значения, составляющего 90% от максимально достигнутого.)

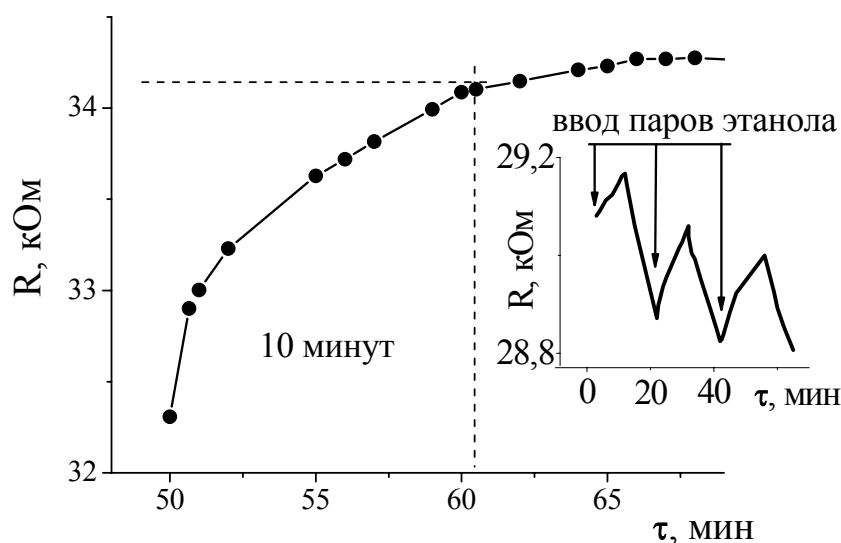


Рисунок 22. Изменение электрического сопротивления графеноподобной пленки, полученной при 900°C на кварцевой подложке, в присутствии паров этанола. На вставке показано изменение сопротивления при периодическом введении и удалении паров спирта.

Также была изучена способность пленки к регенерации своих свойств. Для этого сосуд с образцом продували воздухом, и впрыскивали пары этанола на нулевой, двадцатой и сороковой минутах. На вставке рисунка 22 видно, что пленка обладает способностью к восстановлению своих характеристик.

Таким образом, можно говорить о вероятном применении данных пленок для создания сенсоров, обладающих избирательной чувствительностью к этанолу. Высокая селективность является огромным преимуществом, однако другие характеристики – такие как чувствительность, время отклика и восстановления – не вполне удовлетворяют стандартным требованиям, предъявляемым к газочувствительным материалам. Поэтому были предприняты попытки улучшения этих характеристик за счет дополнительной обработки пленок.

При найденных оптимальных условиях осаждения была синтезирована серия образцов (при температурах 900°C и 950°C). На необработанных образцах были проведены измерения чувствительности к различным газам, затем образцы подвергали различной обработке:

- отжиг в атмосфере водорода в течение 30 минут при температуре 900°C;
- засветка УФ светом ртутной лампы мощностью 50 Вт в течение 30 минут;
- обработка в 80%-ном растворе азотной кислоты при комнатной температуре в течение 3 минут.

Затем вновь измеряли их чувствительность и сопоставляли с величиной, зарегистрированной на необработанных пленках. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4. Данные по чувствительности к некоторым газам графеноподобных пленок, обработанных различными способами.

S, %	Способ обработки					
	необраб.	H ₂	необраб.	HNO ₃	необраб.	УФ
CH ₄	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05
C ₂ H ₄	0,07	0,07	0,08	0,09	0,07	0,46
C ₂ H ₅ OH	12	12	13,7	1,32	8	12

Показано, что отжиг в водороде не влияет на чувствительность пленок к различным газам. Обработка концентрированной азотной кислотой ведет к снижению чувствительности в 10 раз. По-видимому, происходит частичное разрушение пленки в результате воздействия кислоты. Наилучшим влиянием на сенсорные свойства углеродной пленки обладает обработка в УФ свете – чувствительность пленки к парам этилового спирта возрастает примерно на 50%. Значения времени отклика и восстановления на обработанных пленках сопоставимы с величинами, измеренными для исходных образцов.

Известно, что сенсорные свойства графеновых материалов зависят от наличия на их поверхности различных функциональных групп. Следовательно, функционализация углеродных пленок различными агентами создает возможность их взаимодействия со специфичными молекулами, значительно повышающего селективность сенсора. В работе [61] было установлено, что ГПП, синтезированная из паров этанола, обладает р-типом проводимости и уже содержит на поверхности небольшое количество карбоксильных групп (3%), что облегчает последующую функционализацию пленки. Этот фактор может обуславливать высокую селективность исследуемых пленок к этанолу. Вероятно, за счет присутствия COOH-групп на поверхности, происходит избирательная адсорбция молекул C_2H_5OH , что приводит к изменению электрического сопротивления пленки. Конкуренцию данному процессу могут составлять молекулы воды, неизбежно адсорбированные на поверхности образца. Замещение их молекулами спирта может требовать длительного времени. Возможно, это является причиной довольно продолжительного времени отклика.

3.4. Осаждение графеноподобных пленок в порах топливных мембран

Пористые кремниевые мембраны с высоко развитой удельной поверхностью являются перспективными материалами для электродов микротопливных элементов. Однако в обычных условиях на поверхности кремния всегда присутствует сверхтонкий (несколько нм) слой естественного оксида, который является диэлектриком. В структурах с развитой пористостью оксидная

пленка занимает большую площадь поверхности и оказывает существенное влияние на электропроводность материала. Поэтому кремниевые нанопористые мембраны обладают довольно большим электрическим сопротивлением. С целью решения данной проблемы в настоящее время ведутся интенсивные исследования по формированию углеродных покрытий на внутренней поверхности пор в пористых структурах. Данную задачу невозможно решить путем переноса предварительно выращенной углеродной пленки на внутреннюю поверхность пор. Поэтому разработанный нами метод осаждения углерода на поверхности неметаллов представляется перспективным для решения подобной задачи.

В данной работе решалась задача формирования ГПП на внутренних стенках сквозных пор в кремниевых мембранах толщиной ~200 мкм. Для подтверждения наличия углеродной пленки в объеме пористой кремниевой структуры, после осаждения ГПП мембрану раскалывали и изучали ее скол методами РЭМ и КР-спектроскопии.

Экспериментально было установлено, что при длительном времени синтеза, вплоть до трех часов, глубина проникновения углерода в поры не менялась во всем диапазоне температур. Углерод преимущественно осаждался в приповерхностном слое и не проникал вглубь пор. Для решения этой проблемы было предложено изменить режим синтеза с включением резких перепадов давления (РПД). Во время синтеза периодически поднимали давление в реакторе до уровня 5×10^4 Па, а затем быстро снижали его до 10^3 Па. Эксперименты показали, что синтез в режиме РПД обеспечивает проникновение паров спирта в поры и выведение побочных продуктов пиролиза этанола из нанопористых структур мембраны. В результате этого синтез углеродной пленки осуществляется на внутренней поверхности пор.

Установлено, что при температуре 850°C углеродная пленка в порах кремниевой мембраны практически не образуется, в то время как при более высоких температурах синтеза (950°C и 1050°C) наблюдается ее осаждение на внутренней поверхности пористой структуры. Причем при температуре 1050°C

получаемая ГПП имеет слишком большую толщину, и поры оказываются полностью закупоренными (см. рисунок 23).

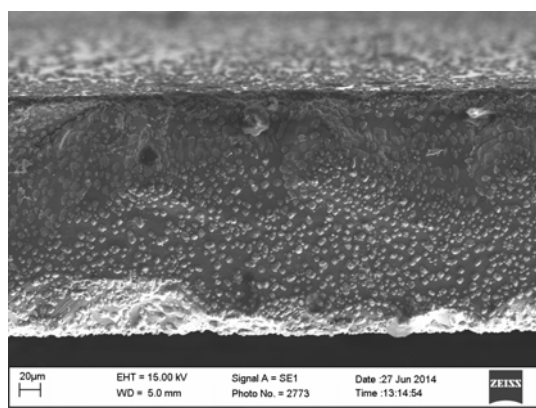


Рисунок 23. РЭМ-изображение пленок, осажденных с помощью РПД-режима в порах кремниевой мембраны в течение 60 минут при температуре 1050°C.

Оптимальная температура синтеза ГПП внутри пористой кремниевой мембраны составляет 950°C. На рисунке 24 (слева) приведено РЭМ изображение произвольного свежеприготовленного скола ГПК-var мембраны (толщиной 200 мкм) после синтеза графеноподобных пленок в ее порах в РПД-режиме при температуре 950°C. Справа показаны спектры КР, соответствующие участкам 1, 2 и 3 этого скола (кривые 1, 2 и 3, соответственно) и спектр скола исходной мембраны до проведения синтеза (кривая 0).

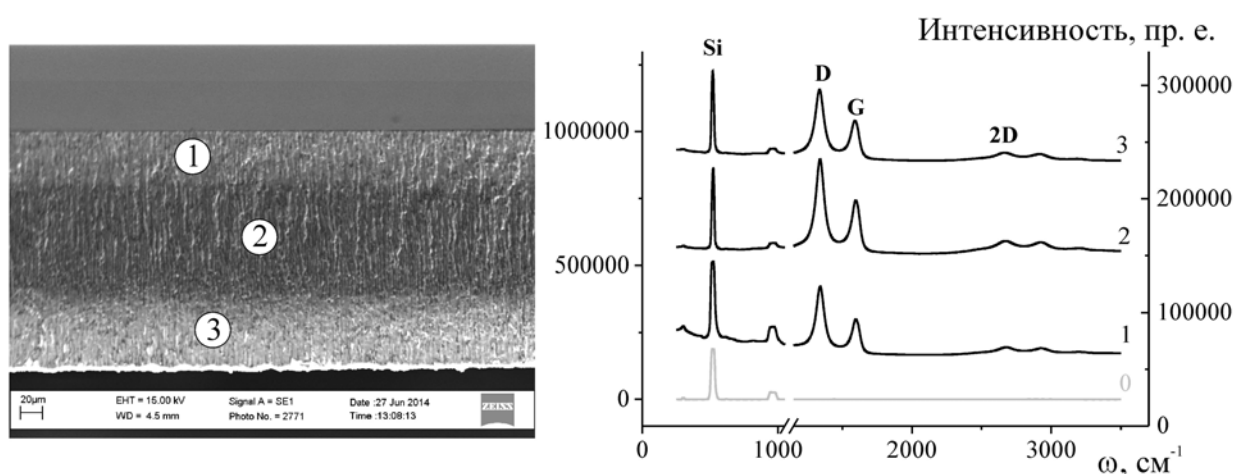


Рисунок 24. РЭМ-изображение поперечного скола нанопористой кремниевой мембраны после осаждения углеродной пленки с помощью РПД режима (слева); КР-спектры участков 1, 2 и 3, соответственно (справа).

Все приведенные КР-спектры (кроме спектра скола чистой кремниевой мембраны) содержат пики, характерные для sp^2 -гибридного углерода. Из этих данных следует, что углерод покрывает стенки пор по всей их глубине (спектры идентичны для каждого из трех участков скола). Таким образом, разработанный РПД-режим осаждения ГПП позволяет решать задачу формирования углеродных пленок в объеме пористых структур.

Оценка изменения поверхностного сопротивления образцов до и после синтеза производилась стандартным четырехзондовым методом. Исходные ГПК-var мембраны характеризовались поверхностным сопротивлением в 140-190 Ом/кв. После формирования в пористой структуре ГПП, поверхностное сопротивление мембран уменьшилось на три порядка и составило 0,12-0,16 Ом/кв.

Уменьшение сопротивления мембран после осаждения углеродного покрытия может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в процессе пиролиза паров этанола и осаждения углерода при высокой температуре может происходить восстановление оксида до элементарного кремния. Углерод выполняет в этом случае защитную функцию. Во-вторых, сама углеродная пленка хорошо проводит электрический ток. Таким образом, разработанная методика позволила уменьшить исходное поверхностное сопротивление ГПК-var мембран примерно на три порядка.

3.5. Основные выводы главы 3

Показано, что прозрачные электропроводные углеродные пленки могут быть получены путем пиролиза паров этанола при пониженном давлении в интервале температур 600-950°C. Установлено, что в интервале 600-750°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. Показано, что толщина пленки, определенная с помощью АСМ, хорошо согласуется с величиной ее оптического пропускания.

Продемонстрирован способ роста ГПП непосредственно на поверхности оксида кремния. Результаты, полученные в ходе измерений оптических и электрофизических свойств таких материалов, свидетельствуют о перспективности метода осаждения прозрачных проводящих углеродных пленок из паров этанола (осаждаемые пленки имеют величину оптического пропускания более 90% и обладают электрическим сопротивлением 5-40 кОм/кв).

Установлено, что ГПП можно получить из водно-спиртовых растворов с концентрацией воды вплоть до 70%. Показано, что разбавление этанола водой положительно влияет на структурное совершенство получаемых пленок. Предполагается, что данное влияние осуществляется за счет травящих свойств паров воды по отношению к дефектам. На основании данных КР-спектроскопии, был оценен средний размер кристаллита в пленке (около 20 нм).

Обнаружено влияние состава окружающей среды на электрическое сопротивление пленок. Изучена возможность использования этого явления для создания газочувствительных элементов. Найдены оптимальные условия осаждения пленок, обладающих избирательной чувствительностью к парам этанола. Продемонстрировано положительное воздействие УФ на чувствительность пленки.

Разработана методика синтеза ГПП в пористой структуре кремниевых мембран в РПД режиме, который позволяет формировать графеноподобное покрытие внутри пористой структуры. С помощью КР-спектроскопии показано, что углеродные пленки осаждаются по всей глубине кремниевой мембраны. Основное достижение заключается в том, что используемые мембраны имели толщину ~200 мкм (ранее было продемонстрировано успешное покрытие графеновой пленкой пористых электродов толщиной всего 4 мкм). Нанопористые кремниевые структуры с графеноподобным покрытием внутри пор имеют сопротивление на 2-3 порядка меньше, чем структуры без такого покрытия.

4. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ПОДЛОЖКИ ЭЛЕКТРОННЫМ ЛУЧОМ НА ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК

Для многих потенциальных применений графеновых материалов требуется, чтобы углеродная пленка присутствовала только на определенных участках подложки, а не покрывала всю поверхность. Для формирования таких структур обычно используются традиционные литографические методы, включающие несколько операций с использованием ряда химических реактивов. Основным недостатком такого подхода является то, что в ходе данной процедуры материал может получать повреждения [172]. В последнее время ведутся поиски условий селективного осаждения углеродной пленки на заданных участках подложки. Наиболее простой способ – предварительное нанесение на подложку рисунка из катализатора. Но наличие металлического слоя под углеродной пленкой не позволяет использовать ее свойства. Другой путь – воздействие на подложку с целью осуществления селективного роста. В частности, в работе [51] показано, что предварительное нанесение на подложку тонкого структурированного слоя Al_2O_3 обеспечивает селективный рост ГПП на нем. Исследования, проведенные в настоящей работе, продемонстрировали неожиданный результат. Обнаружено, что предварительное экспонирование подложки электронным лучом влияет на скорость последующего синтеза на ней ГПП.

4.1. Влияние облучения подложки электронами на скорость роста пленок

В ходе тестового эксперимента избирательно облучали электронами участки подложки в виде надписей, сеточек, квадратов, кругов. Затем на подложку осаждали ГПП из паров этанола при температуре $950^{\circ}C$ в течение 30 минут. После осаждения пленки на поверхности подложки проявился заметный в оптический микроскоп рисунок, на котором засвеченные участки имеют более темный цвет (рисунок 25а). Это свидетельствует о том, что пленка, осажденная на экспонированных областях, имеет большую толщину, чем пленка, выращенная на

остальной площади. Это подтверждается данными электронной микроскопии (рисунок 25б).

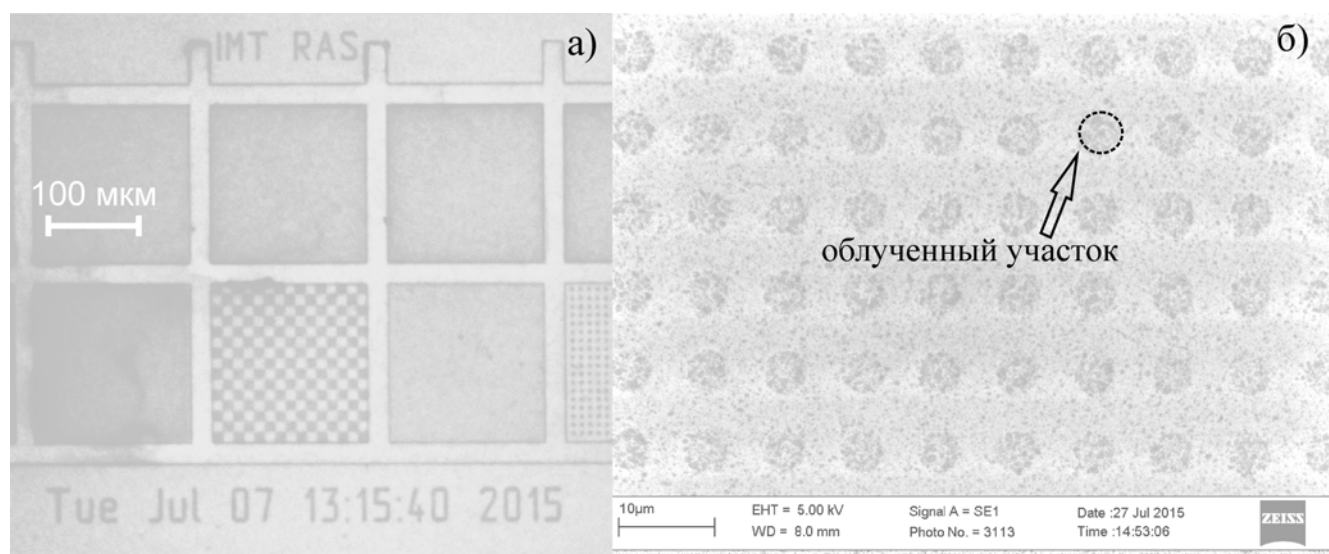


Рисунок 25. Изображение ГПП, осажденной на избирательно облученной подложке SiO₂/Si, полученное с помощью оптического (а) и электронного (б) микроскопа. Температура синтеза 950°C, время осаждения 30 минут.

О том, что на облученной поверхности углеродная пленка имеет бóльшую толщину, свидетельствуют также данные оптических измерений (рисунок 26).

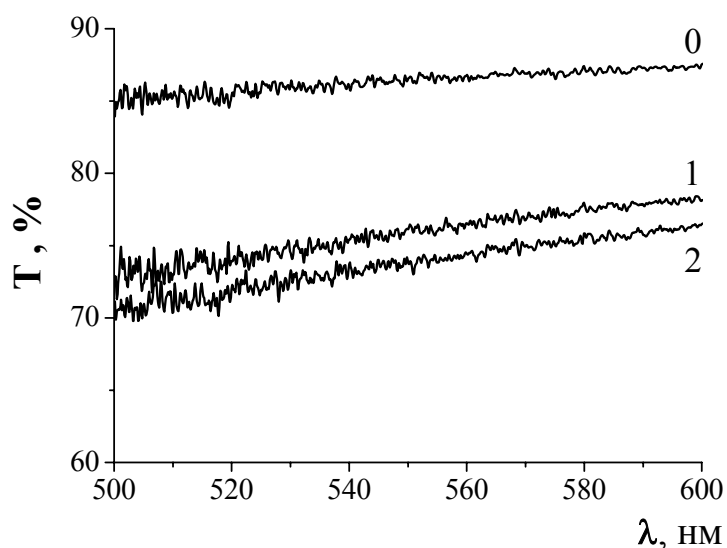


Рисунок 26. Спектры оптического пропускания углеродной пленки, полученной на облученном кварце при температуре 950°C. Время осаждения 20 минут, доза экспонирования, мкКл/см²: 0 – без облучения; 1 – 100; 2 – 1000.

Пленки, полученные на облученной поверхности (кривые 1-2), поглощают свет в диапазоне 500-600 нм интенсивнее, чем на остальной подложке (кривая 0). Это означает, что на засвеченных участках осаждается более толстая пленка. Следовательно, скорость роста ГПП на экспонированных областях подложки больше, чем на неэкспонированных. Влияние предварительного облучения подложки электронами на скорость синтеза может быть обусловлено несколькими причинами. Ниже мы рассмотрим некоторые из них.

Во-первых, известно, что в РЭМ возможно образование углеродного депозита на поверхности подложки за счет разложения электронным лучом паров органики, присутствующих в камере микроскопа [173,174]. Во время последующего синтеза на облученных участках подложки этот депозит может способствовать ускорению роста углеродной пленки, облегчая процесс зародышеобразования. Так, например, в работе [175] показана возможность селективного роста полимеров на углеродном депозите, осажденном электронным лучом. Для исключения этого фактора был проведен специальный эксперимент. На поверхность SiO_2 методом вакуумного испарения нанесли тонкий слой (20 нм) алюминия, образец подвергли воздействию электронного пучка и затем удалили металл травлением в FeCl_3 . Данная процедура защитила поверхность подложки от возможного образования углеродного депозита. Однако и в этом случае сохранялась разница в скорости роста пленки на облученных и необлученных участках. Полученные образцы затем отожгли на воздухе при температуре выше 700°C в течение 30 минут (углерод при такой обработке полностью сгорает). Затем синтез провели вновь. Но и в этом случае так же наблюдалось влияние обработки подложки электронами на процесс осаждения углерода.

Другой механизм заключается в возможной модификации поверхности подложки под воздействием электронного луча с образованием нанокластеров кремния [176] или поверхностных дефектов в структуре подложки. Такие образования могут создавать неровности на поверхности, которые играют роль центров нуклеации во время роста углеродной пленки [48], увеличивая скорость процесса.

Образование нанокластеров кремния и дефектов в результате нарушения структуры SiO_2 под воздействием электронного луча является маловероятным, т.к. энергия пучка, которая может передаваться атомам подложки, слишком мала. Например, в работе [176], путем облучения окисленного кремния высокоэнергетичным пучком добились модификации его поверхности с образованием кластеров Si размером в несколько нм. Но при этом авторы применяли дозы на 4 порядка больше, чем в настоящей работе. К тому же очевидно, что при температуре 700°C в присутствии кислорода дефекты структуры должны отжигаться, а нанокластеры кремния – окисляться до SiO_2 . Однако выше установлено, что влияние облучения подложки на скорость синтеза сохраняется даже в том случае, если перед синтезом подложку нагревали на воздухе до 700°C . Также при помощи АСМ не было обнаружено никаких изменений в топографии подложки, облученной электронами – на рисунке 27а не наблюдается никакого заметного рельефа, перепады которого могли бы инициировать зародышеобразование в последующем синтезе.

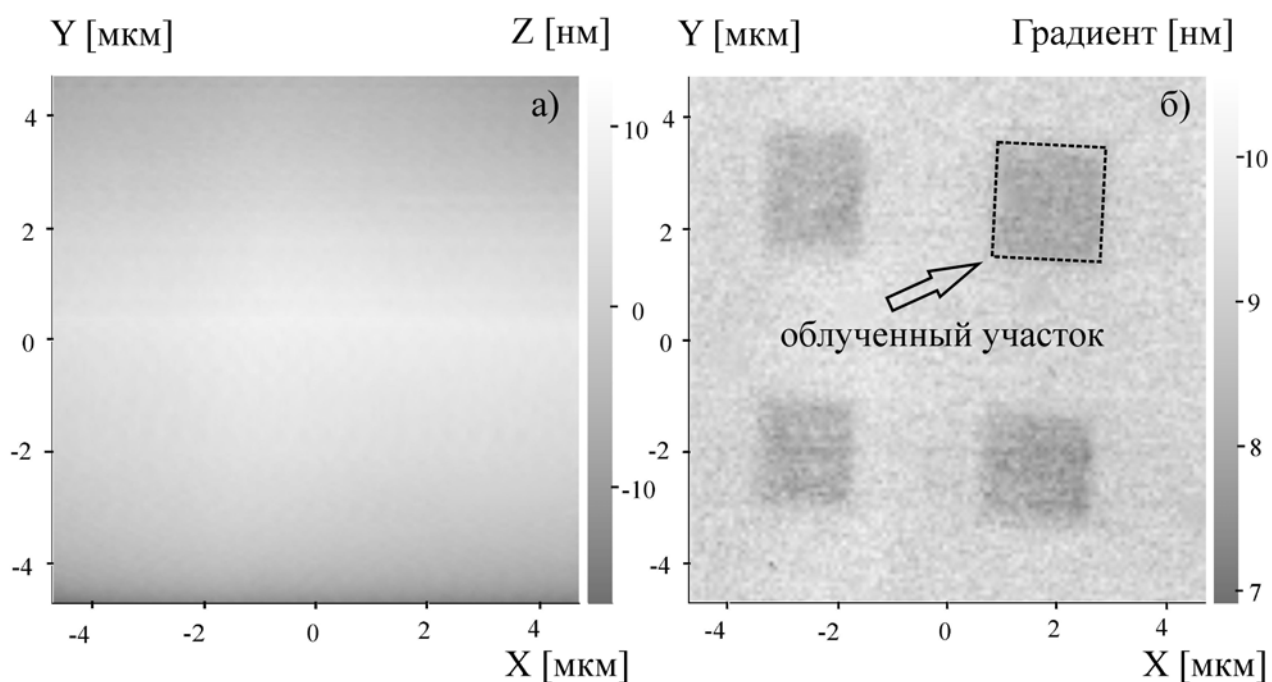


Рисунок 27. АСМ-изображение поверхности окисленного кремния, подвергнутого избирательному воздействию электронами: топография (а) и градиент (б).

Однако при сканировании поверхности в специальном режиме «градиента», учитывающем силу взаимодействия кантилевера с подложкой, отчетливо

проявляется контраст между облученными (темные квадраты на рисунке 27б) и необлученными участками. Под градиентом в данном случае понимается расстояние, с которого игла кантилевера АСМ начинает притягиваться к образцу. Такое поведение может быть вызвано наличием у поверхности подложки встроенного электрического заряда, т.к. известно, что под воздействием пучка электронов в поверхностном слое диэлектрика может накапливаться и частично сохраняться электрический заряд [177-179]. Вероятно, в нашем случае именно это явление оказывает влияние на процесс роста углеродной пленки. Эффект формирования заряда в поверхностных слоях диэлектрических материалов под воздействием электронного пучка известен давно и изучен довольно подробно: зафиксирован ток, индуцированный в ПММА и SiO₂ [180]; измерены плотности быстрых поверхностных состояний и скорости поверхностной рекомбинации в SiO₂ [178]; установлено влияние температуры на свойства ловушек в MgO и Al₂O₃ [181]. Однако до сих пор не наблюдалось явление увеличения скорости CVD-процесса на предварительно облученной электронами диэлектрической подложке.

Прямое осаждение графеновых пленок на неметаллических поверхностях представляет собой сложное физико-химическое явление, механизм которого детально еще не изучен. В литературе говорится о влиянии состояния поверхности подложки на процесс осаждения [3,53]. Очевидно, что образование углеродных пленок из газовой фазы начинается с процесса адсорбции молекул прекурсора на поверхности подложки. Мы предполагаем, что в нашем случае влияние на скорость осаждения пленок осуществляется за счет того, что в процессе синтеза полярные молекулы C₂H₅ОН притягиваются полем заряда, аккумулированного в приповерхностном слое подложки. В результате скорость роста углеродных пленок может увеличиваться как за счет ускорения процесса адсорбции молекул этанола, так и за счет их накопления преимущественно на заряженных участках.

4.2. Селективное осаждение графеноподобных пленок на диэлектриках как новый способ формирования структуры

С учетом разных скоростей синтеза ГПП на облученных и необлученных областях подложки представляется возможным подобрать условия синтеза таким образом, чтобы пленка осаждалась только на экспонированных участках, в то время как остальная поверхность подложки оставалась бы чистой. В нашем случае для выполнения поставленной задачи существовало несколько путей: понижение температуры, уменьшение времени синтеза и разбавление этилового спирта водой. Ранее было показано, что добавление воды к спирту приводит к уменьшению толщины получаемой пленки в совокупности с некоторым улучшением ее качества.

Уменьшение температуры синтеза нежелательно, т.к. в таком случае происходит ухудшение свойств получаемого материала (см. раздел 3.2). Эксперименты по нахождению условий селективного осаждения показали, что изменение продолжительности синтеза не дает положительный результат, т.к. углеродная пленка осаждается либо по всей поверхности подложки, либо не осаждается совсем. Наилучший эффект был достигнут за счет добавления воды в реакционную смесь. При использовании 50%-ного водного раствора этанола в качестве прекурсора была найдена продолжительность осаждения, при которой углеродная пленка осаждалась строго селективно на засвеченных участках подложки. На рисунке 28 приведены КР-спектры пленки, осажденной из смеси этанола с водой (50% H_2O) при температуре 950°C в течение 10 минут на кварцевой подложке, предварительно облученной электронами. Все приведенные спектры (кривые 1-5), кроме спектра участка подложки, не подвергнутого воздействию электронного луча (кривая 0), имеют форму, характерную для sp^2 -гибридного углерода. Из этих данных следует, что углеродная пленка присутствует только на участках, предварительно засвеченных электронами с различной дозой экспонирования, в то время как необлученные области подложки остаются чистыми.

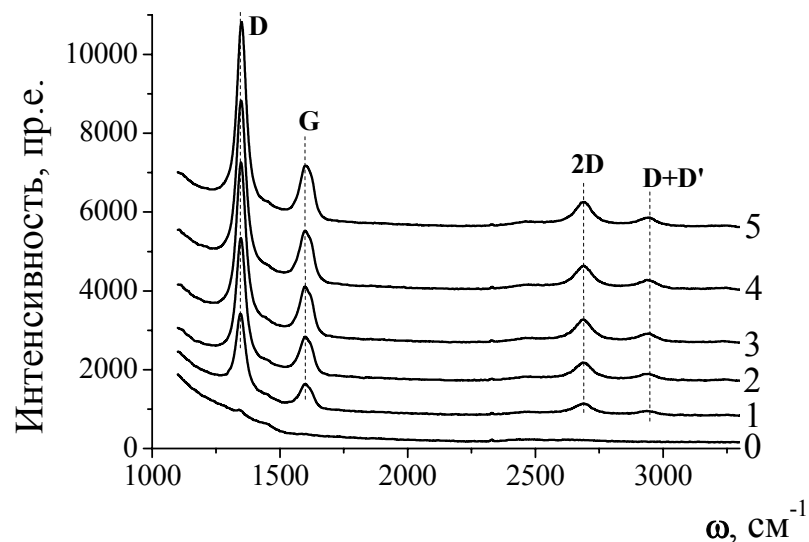


Рисунок 28. КР-спектры образцов, полученных на облученном кварце в течение 10 минут при температуре 950°C из смеси этанола с водой (50% H₂O). Доза экспонирования, мкКл/см²: 0 – без облучения; 1 – 100; 2 – 250; 3 – 500; 4 – 750; 5 – 1000.

По данным АСМ толщина полученной пленки составляет величину ~4 нм (рисунок 29).

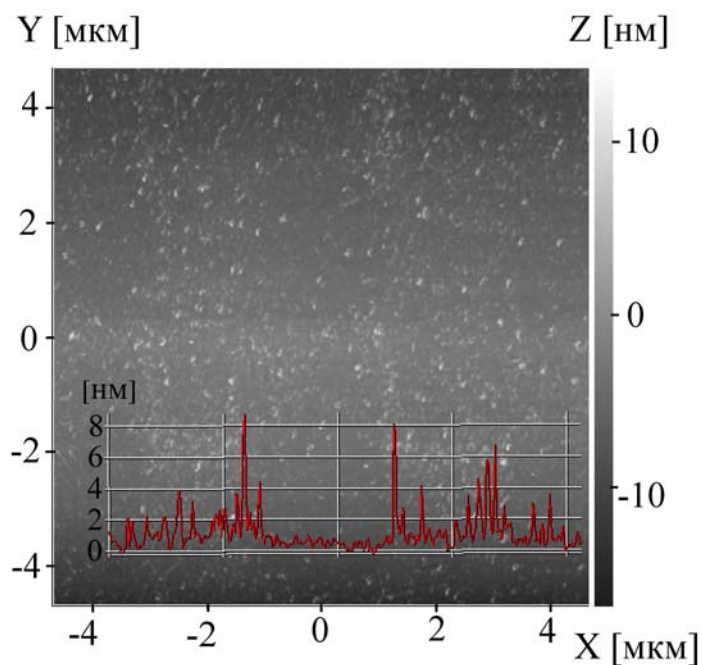


Рисунок 29. АСМ-изображение селективно выращенной пленки. На вставке показан перепад рельефа на границе пленка/подложка.

В разделе 1.1.2. описано несколько примеров прямого осаждения ГПП на стекле [2,6], кварце [2], слюде [48], сапфире [53], а также на основной подложке для микроэлектроники – окисленном кремнии [3,50]. Однако до настоящего времени большинство работ было посвящены неселективному росту. Селективное осаждение ГПП из газовой фазы на диэлектрике, избирательно облученном электронами, продемонстрировано впервые.

В связи с открывшимися возможностями селективного роста большой интерес представляла собой перспектива формирования простейших структур из ГПП и измерение их электрофизических характеристик. 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 30. Удельное сопротивление пленки составляет величину около 10 кОм/кв. Эта величина сопоставима со значениями, полученными в других работах по осаждению ГПП на диэлектрических подложках [2,6,41].

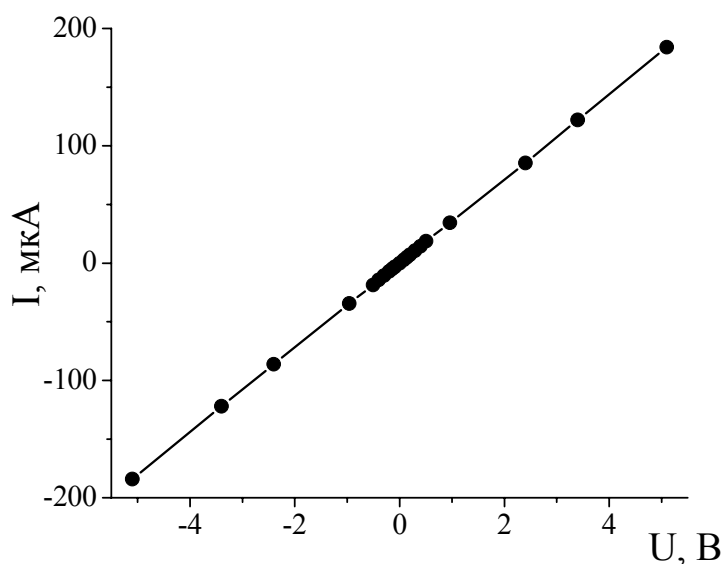


Рисунок 30. ВАХ графеноподобной полоски, селективно выращенной на кварце между двумя металлическими контактами.

Таким образом, селективно выращенная предложенным способом ГПП является проводящей и, соответственно, сплошной пленкой. Представленные результаты открывают возможности для применения предложенного метода селективного осаждения ГПП с целью создания из них микроструктур без использования полного процесса литографии после синтеза. Такая возможность представляет особенный интерес для различных практических приложений, т.к. значительно упрощается технологический процесс, а также исключаются повреждения пленки, неизбежные при использовании литографии.

4.3. Влияние облучения подложки электронами на качество осаждаемых пленок

В данной работе было также изучено влияние электронно-лучевой обработки подложки на качество углеродных пленок. Оценку проводили с помощью анализа КР-спектров, а именно – на основании данных по соотношению интенсивностей D- и G-пигов (ок. 1350 см^{-1} и 1590 см^{-1} , соответственно). Как уже отмечалось, чем меньше величина соотношения I_D/I_G , тем большей степенью структурного совершенства обладает пленка. Такой подход использовался ранее рядом авторов [45,46] и в разделе 3.2. настоящей работы.

Эксперименты проводились на подложках из окисленного кремния и кварца, облученных электронами с различными дозами. Установлено, что с увеличением дозы наблюдается плавное уменьшение величины I_D/I_G (таблица 5).

Таблица 5. Данные по соотношению интенсивностей D и G пигов ГПП, полученных на подложках из оксида кремния, с различными дозами экспонирования.

Доза, мкКл/см ²	I_D/I_G	
	SiO ₂ /Si	кварц
0	2,33224	1,44947
200	1,97658	1,49017
500	1,65234	1,34378
800	1,75177	1,44025

1000	1,56849	1,42305
1500	1,52932	1,32812
2000	1,43932	1,2985
2500	1,41628	1,18836
3000	1,40806	1,2214

Графическое изображение приведенной зависимости для SiO_2/Si представлено на рисунке 31 для наглядности. Видно, что величина соотношения I_D/I_G в случае применения дозы, равной 3000 мкКл/см^2 , на 40% меньше, чем в случае необлученной поверхности.

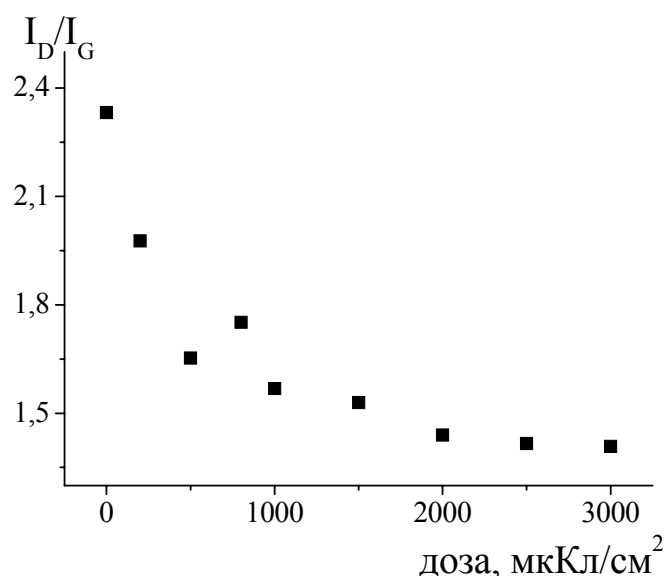


Рисунок 31. Зависимость величины соотношения I_D/I_G от дозы предварительного облучения подложки электронами для углеродных пленок, осажденных на SiO_2/Si .

Таким образом, на подложках SiO_2 и SiO_2/Si отчетливо проявлялись зависимости I_D/I_G от дозы облучения электронами. В связи с этим, представляло интерес проверить, распространяется ли данная закономерность на другие диэлектрические подложки, например, монокристаллический сапфир. График зависимости соотношения I_D/I_G от дозы предварительного облучения для сапфира приведен на рисунке 32. Данная зависимость представляет собой вогнутую кривую с минимумом в точке, соответствующей дозе 1500 мкКл/см^2 .

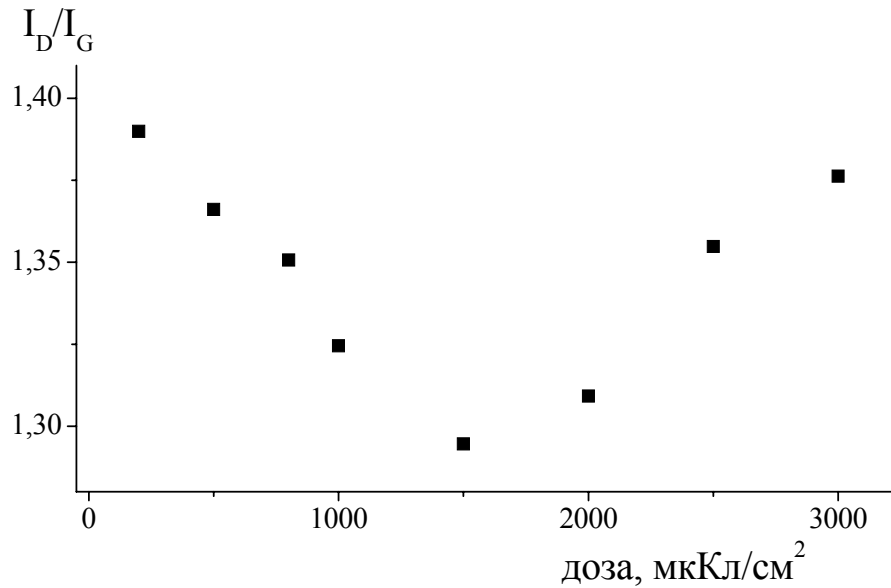


Рисунок 32 Зависимость величины соотношения I_D/I_G от дозы предварительного облучения подложки электронами для углеродных пленок, осажденных на сапфире.

Итак, в случае использования подложек из оксида кремния качество осажденной на них ГПП заметно улучшается с увеличением дозы экспонирования на протяжении всего исследованного интервала. Подобная закономерность наблюдается и для сапфира, но только вплоть до дозы, равной 1500 мкКл/см². При дальнейшем увеличении дозы свойства ГПП возвращаются к параметрам, характерным для пленки, выращенной на необлученной поверхности.

Влияние дозы облучения на качество углеродных пленок может иметь ряд причин. Ранее мы предположили, что основную роль в ускорении процесса осаждения может играть встроенный электрический заряд. Не исключено, что величина заряда может также способствовать формированию более упорядоченной структуры.

4.4. Основные выводы главы 4

Впервые обнаружено влияние предварительного экспонирования неметаллических подложек электронным лучом на скорость последующего осаждения на ней ГПП.

Анализ совокупности экспериментальных результатов дает основание полагать, что основным фактором, влияющим на увеличение скорости осаждения, является встроенный заряд, формирующийся в приповерхностном слое подложки при облучении электронами.

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

Установлено также, что доза предварительного облучения подложки влияет на свойства осаждаемых пленок. В случае оксида кремния и сапфира наблюдается улучшение качества полученных пленок с увеличением дозы предварительного экспонирования во всем исследуемом диапазоне. Для сапфира подобная закономерность наблюдается только вплоть до дозы, равной 1500 мкКл/см².

5. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

На волне интереса к двумерным материалам тонкие пленки проводящих полимеров активно исследуются научным сообществом. Перспективными для науки и технологии являются ПФЦ – уникальный класс элементоорганических соединений, чьи ценные свойства обусловлены наличием в макромолекуле двумерного электронного сопряжения, такого же, как у графена.

На данный момент несколько групп предпринимали попытки синтезировать тонкие пленки ПФЦ, однако структурно однородные образцы с высокой степенью полимеризации получены не были. Основная трудность состоит в том, что ПФЦ не растворимы ни в каких растворителях, а также практически не поддаются плавлению и испарению. Поэтому стандартные технологии получения тонких пленок (такие как центрифугирование, распыление, термическое испарение) для данного материала не подходят. Вследствие этого применение тонких пленок ПФЦ до настоящего времени было ограничено из-за отсутствия надежной технологии их получения. 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 является актуальной задачей как для практических приложений, так и для фундаментальных исследований.

5.1. Синтез и свойства полифталоцианина меди

Для решения задачи получения тонких пленок ПФЦ использовался метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) на поверхности металла. Реакцию взаимодействия между ПМТН и медью проводили при пониженном давлении в верхней зоне двухзонного вертикального реактора при температуре 420°C. Испарение ПМТН осуществляли в нижней зоне при температуре 165°C.

На начальных этапах исследования в качестве подложек использовали пластинки из медной фольги, однако в большинстве экспериментов с фольгой пленка ПФЦ, выращенная на меди, имела слишком большую толщину – более 100 нм.

Для получения тонких пленок с высокой степенью полимеризации синтез осуществляли на тонком слое металла, напылённого на диэлектрик. В этом случае металл полностью переходил в полимер в ходе химической реакции. В результате можно было не только контролировать толщину плёнки, но и избежать стадии ее переноса с металла на диэлектрическую подложку. Подобный подход также дает возможность осуществлять селективный рост пленки на подложке с заданным рисунком из металла.

В качестве подложек использовали пленки Cu (2-20 нм), напыленные на пластины из кварца, окисленного кремния или KBr. Такие тонкие слои металла легко подвергаются окислению на воздухе, поэтому перед началом синтеза их отжигали в восстановительной атмосфере водорода при температуре 100-200°C. При более высокой температуре сверхтонкие пленки меди теряют сплошность и приобретают островковую структуру. Для предотвращения данного процесса нагрев подложки до температуры 420°C в парах ПМТН осуществляли очень медленно (со скоростью около 3°C/мин).

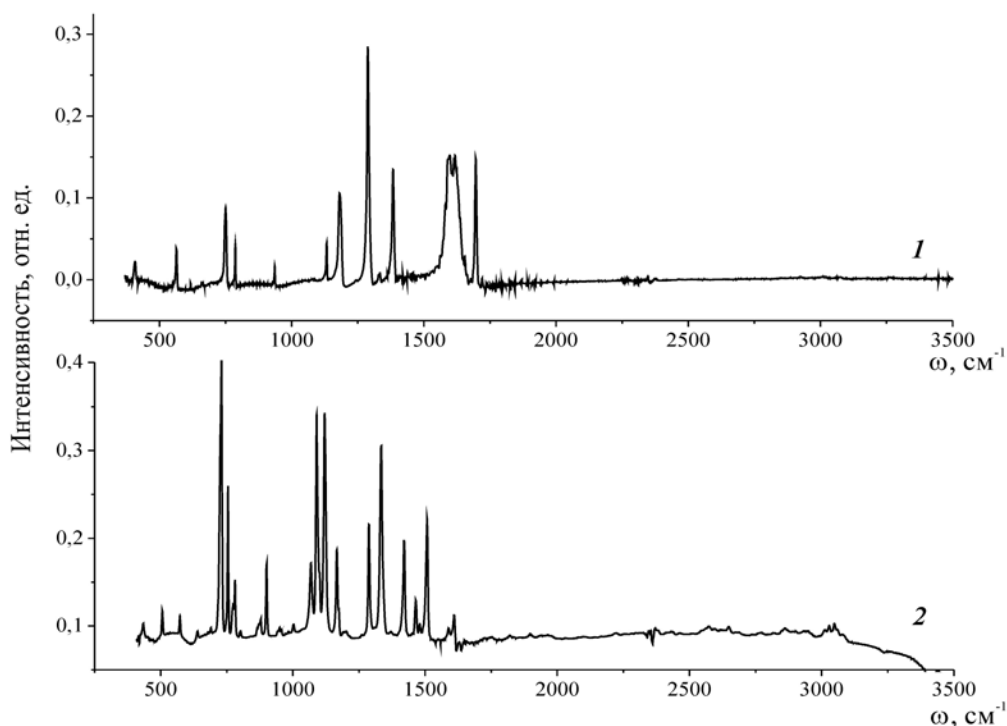


Рисунок 33. ИК спектры: 1 – пленка ПФЦ меди, полученная в данной работе; 2 – фталоцианин меди [182].

На рисунке 33 приведены ИК-спектры ПФЦ меди, полученного предложенным методом, в сравнении с известным спектром мономера. Основное отличие полученного спектра от ранее опубликованных – отсутствие линий в области $2900-3100\text{ см}^{-1}$, а также отсутствие сигнала от концевых групп, что говорит о высокой степени полимеризации материала. В случае низкой степени полимеризации около 2220 см^{-1} наблюдается линия $\text{C}\equiv\text{N}$ [136,143]. Кроме того, пики в спектре полученной пленки достаточно узкие (ширина пика на полувысоте составляет величину около 15 см^{-1} , в отличие от ранее опубликованных значений – более 100 см^{-1}). Из этого можно сделать вывод, что полученные предложенным методом пленки обладают лучшей степенью структурного совершенства по сравнению с образцами из всех ранее опубликованных работ.

На основании сравнения ИК-спектра полученной пленки со спектром мономера и с учетом известной информации о колебательных модах медного ФЦ [182], можно сделать следующие выводы о происхождении полос в полученном спектре:

- интенсивные линии около 1618 см^{-1} , а также около 1596 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в совокупности с деформацией ФЦ-ядра в плоскости;
- линии около 1383 см^{-1} и 1288 см^{-1} , вероятно, вызваны колебанием связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в пиррольном кольце;
- основной вклад в линии 1182 см^{-1} и 1133 см^{-1} вносит деформация связи $\text{C}-\text{H}$ в плоскости, что подтверждается уменьшением интенсивности этих линий в спектре полимера в сравнении с мономером (действительно, в тетрапиррольном кольце полимера имеется всего 4 атома водорода, в мономере – 16);
- линия на 936 см^{-1} относится к колебаниям связи $\text{C}\equiv\text{N}$, а также колебания ФЦ ядра при изгибе $\text{C}-\text{N}-\text{C}$;
- линии ПФЦ около 787 см^{-1} , 750 см^{-1} и 564 см^{-1} вероятно соответствуют линиям мономера на частоте 753 см^{-1} , 726 см^{-1} и 571 см^{-1} и вызваны деформациями изоиндольного кольца, в то время как линия на частоте 433 см^{-1} (в

мономере, соответственно, 408 см^{-1}) соответствуют деформации бензольного кольца.

Оптические измерения (рисунок 34) показали, что пленки медного ПФЦ поглощают свет во всем видимом диапазоне, не ограничиваясь пределом 700 нм, как это происходит в случае мономера. Это является еще одним доказательством наличия хорошо сопряженной и достаточно протяженной π -электронной системы.

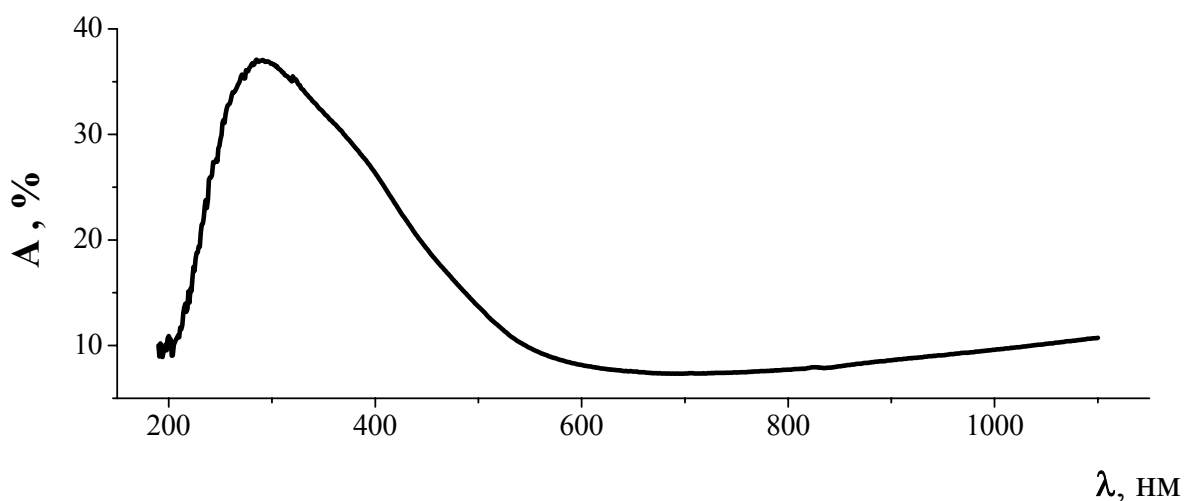


Рисунок 34. Спектр оптического поглощения света A в видимом диапазоне тонкой пленки ПФЦ меди, синтезированного на кварцевой подложке.

Еще одна важная особенность – отсутствие полосы поглощения около 740 нм, о наличии которой в спектре медного ПФЦ сообщалось ранее [136]. Следует также отметить, что материал, полученный в цитируемой статье, растворяли в серной кислоте, что свидетельствует о преобладании низкомолекулярной фракции полимера. В то время как пленки, полученные в данной работе, полностью нерастворимы в H_2SO_4 , чего можно ожидать только от высокополимеризованного материала.

По данным ПЭМ пленка обладает высокой степенью упорядоченности (рисунок 35). Видно, что выращенная пленка имеет поликристаллическую структуру с характерным размером кристаллита несколько десятков нм.

Теоретически были рассчитаны модели электронной дифракции для АА и АВ типа упаковки слоев. Экспериментальные данные по дифракции электронов (вставка на рисунке 35, слева) совпадают с моделью, теоретически рассчитанной для АА типа упаковки слоев (вставка на рисунке 35, справа), то есть атомы меди в слоях располагаются на одном уровне, а не сдвинуты относительно друг друга. Расстояние между слоями составляет 0,34 нм.

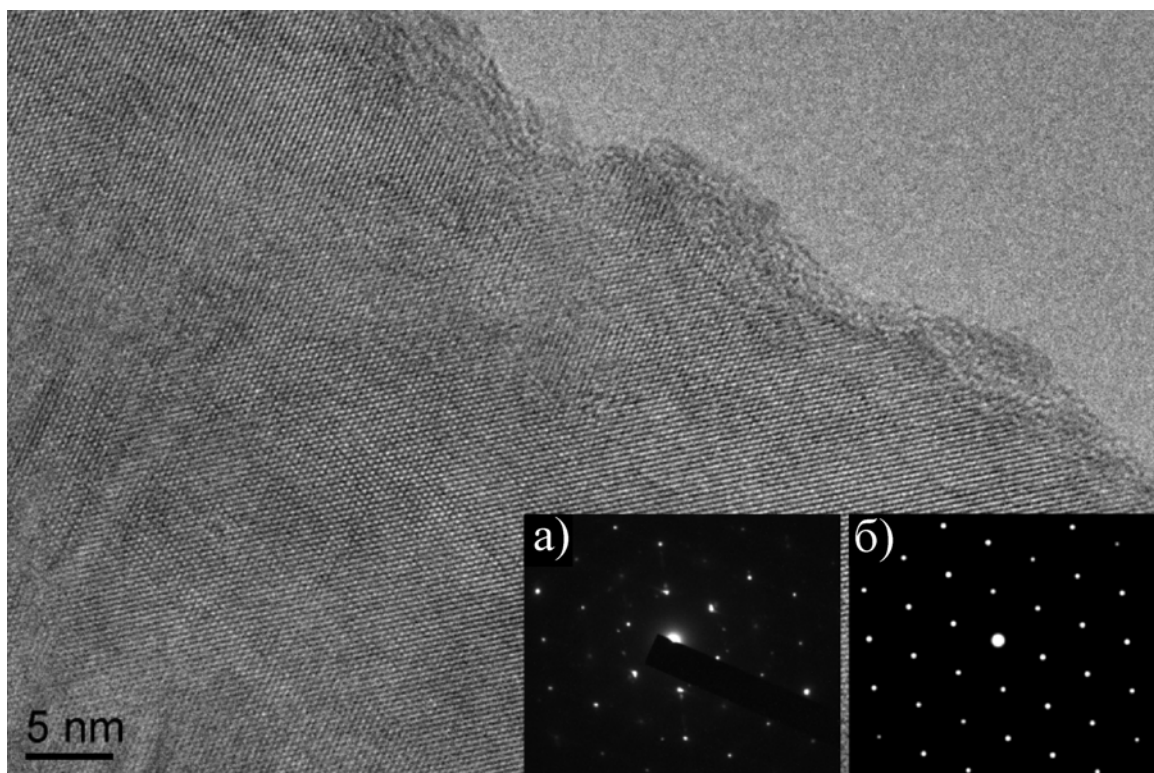


Рисунок 35. ПЭМ-изображение тонкой пленки медного ПФЦ. На вставке изображена дифракция электронов: а – эксперимент; б – расчет для АА типа упаковки слоев.

Полученные пленки обладают достаточной высокой электропроводностью. Электрическое сопротивление пленки толщиной 4 нм составляет величину около 10 кОм/кв. Чтобы исключить вклад непрореагировавшей меди в общую электропроводность, синтез проводили в несколько этапов до тех пор, пока значение измеряемого сопротивления не переставало изменяться.

5.2. Основные выводы главы 5

Описан новый метод выращивания тонких проводящих пленок ПФЦ меди непосредственно на диэлектрике. Показано, что полимер имеет высокую степень

полимеризации и поглощает свет во всем видимом диапазоне. При помощи ПЭМ определено межслоевое расстояние и тип упаковки слоев в пленке. На основании полученного ИК-спектра, путем его сравнения со спектром мономера и с учетом известной информации о колебательных модах медного ФЦ сделаны выводы о происхождении основных линий поглощения. Следует отметить, что до недавнего времени, ввиду отсутствия качественных образцов, систематические исследования свойств ПФЦ не проводились.

Таким образом, предложенный в данной работе метод синтеза позволяет получать тонкие пленки ПФЦ высокого качества, что открывает пути для их дальнейшего исследования и практического применения.

ВЫВОДЫ

1. Измерены электрические и оптические свойства ультратонких sp^2 -углеродных пленок, осажденные 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).

Список работ, опубликованных по теме диссертации

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. – Черноголовка, 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. – Черногоровка, 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. – Черногоровка, 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. – Черногоровка, 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. – Черногоровка, 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. – Черногоровка, 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.

Список цитируемой литературы

- [1]. Rummeli M.H., Bachmatiuk A., Scott A., Borner F., Warner J.H., Hoffman V., Lin J.-H., Cuniberti G., Buchner B. Direct low-temperature nanographene CVD synthesis over a dielectric insulator // *ACS nano*. – 2010. – V. 4. – N. 7. – P. 4206–4210.
- [2]. Zhang L., Shi Z., Wang Y., Yang R., Shi D., Zhang G. Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates // *Nano Res.* – 2011. – V. 4. – N. 3. – P. 315–321.
- [3]. Sun J., Lindvall N., Cole M.T., Wang T., Booth T.J., Boggild P., Teo K.B., Liu J., Yurgens A. Controllable chemical vapor deposition of large area uniform nanocrystalline graphene directly on silicon dioxide // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – N. 4. – P. 044103.
- [4]. Lee C.M., Choi J. Direct growth of nanographene on glass and postdeposition size control // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 98. – N. 18. – P. 183106–183103.
- [5]. Kalita G., Hirano R., Ayhan M.E., Tanemura M. Fabrication of a Schottky junction diode with direct growth graphene on silicon by a solid phase reaction // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – N. 45. – P. 455103.
- [6]. Muñoz R., Gómez-Aleixandre C. Fast and non-catalytic growth of transparent and conductive graphene-like carbon films on glass at low temperature // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47. – N. 4. – P. 045305.
- [7]. Xu Y., Wu X., Ye C. Growth of graphene-like thin films at low temperature by dual-frequency capacitively coupled plasma // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – N. 19. – P. 7751–7754.
- [8]. Kumar A., Patil S., Joshi A., Bhoraskar V., Datar S., Alegaonkar P. Mixed phase, sp^2 - sp^3 bonded, and disordered few layer graphene-like nanocarbon: Synthesis and characterizations // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 271. – P. 86–92.
- [9]. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I., Firsov A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – V. 306. – N. 5696. – P. 666–669.

- [10]. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature. nanotech.* – 2008. – V. 3. – N. 9. – P. 563–568.
- [11]. Li X., Zhang G., Bai X., Sun X., Wang X., Wang E., Dai H. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films // *Nature. nanotech.* – 2008. – V. 3. – N. 9. – P. 538–542.
- [12]. Hummers Jr W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – N. 6. – P. 1339–1339.
- [13]. Li D., Muller M.B., Gilje S., Kaner R.B., Wallace G.G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // *Nature. nanotech.* – 2008. – V. 3. – N. 2. – P. 101–105.
- [14]. Si Y., Samulski E.T. Synthesis of water soluble graphene // *Nano lett.* – 2008. – V. 8. – N. 6. – P. 1679–1682.
- [15]. Gao W., Alemany L.B., Ci L., Ajayan P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide // *Nature. Chem.* – 2009. – V. 1. – N. 5. – P. 403–408.
- [16]. Chen H., Muller M.B., Gilmore K.J., Wallace G.G., Li D. Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – N. 18. – P. 3557–3561.
- [17]. Wu Z.–S., Ren W., Gao L., Zhao J., Chen Z., Liu B., Tang D., Yu B., Jiang C., Cheng H.–M. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // *ACS nano.* – 2009. – V. 3. – N. 2. – P. 411–417.
- [18]. Wang Z., Li N., Shi Z., Gu Z. Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air // *Nanotechnology.* – V. 21. – N. 17. – P. 175602.
- [19]. Panchakarla L., Subrahmanyam K., Saha S., Govindaraj A., Krishnamurthy H., Waghmare U., Rao C. Synthesis, structure, and properties of boron–and nitrogen–doped graphene // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – N. 46. – P. 4726–4730.

- [20]. Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A.N. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene // *Science*. – 2006. – V. 312. – N. 5777. – P. 1191–1196.
- [21]. Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhrl J. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // *Nature. mater.* – 2009. – V. 8. – N. 3. – P. 203–207.
- [22]. Sutter P.W., Flege J.-I., Sutter E.A. Epitaxial graphene on ruthenium // *Nature. mater.* – 2008. – V. 7. – N. 5. – P. 406–411.
- [23]. Coraux J., N'Diaye A.T., Busse C., Michely T. Structural coherency of graphene on Ir (111) // *Nano lett.* – 2008. – V. 8. – N. 2. – P. 565–570.
- [24]. Hagstrom S., Lyon H., Somorjai G. Surface structures on the clean platinum (100) surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1965. – V. 15. – N. 11. – P. 491.
- [25]. Shelton J., Patil H., Blakely J. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition // *Surf. Sci.* – 1974. – V. 43. – N. 2. – P. 493–520.
- [26]. Grabke H., Paulitschke W., Tauber G., Viehhaus H. Equilibrium surface segregation of dissolved nonmetal atoms on iron (100) faces // *Surf. Sci.* – 1977. – V. 63. – P. 377–389.
- [27]. Hamilton J., Blakely J. Carbon. segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co // *Surf. Sci.* – 1980. – V. 91. – N. 1. – P. 199–217.
- [28]. Ohla K., Grabke H. On the "coke" growth in carburizing and sulfidizing atmospheres upon High temperature corrosion of iron and nickel base alloys // *Mater. Corros.* – 1982. – V. 33. – N. 6. – P. 341–346.
- [29]. Zhang Y., Gomez L., Ishikawa F.N., Madaria A., Ryu K., Wang C., Badmaev A., Zhou C. Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition // *J. Phys. Chem. Lett.* – V. 1. – N. 20. – P. 3101–3107.
- [30]. Kononenko O., Matveev V., Field D., Matveev D., Bozhko S., Roshchupkin D., Baranov E.V.A. Investigation of structure and transport properties of graphene

- grown by low–pressure no flow CVD on polycrystalline Ni films // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* – 2014. – V. 5. – N. 1. – P. 117–122.
- [31]. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.–S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – N. 11. – P. 113103.
- [32]. Angermann H.–H., Hörz G. Influence of sulfur on surface carbon monolayer formation and graphite growth on nickel // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 70. – P. 163–168.
- [33]. Chen S., Cai W., Piner R.D., Suk J.W., Wu Y., Ren Y., Kang J., Ruoff R.S. Synthesis and characterization of large–area graphene and graphite films on commercial Cu–Ni alloy foils // *Nano lett.* – V. 11. – N. 9. – P. 3519–3525.
- [34]. Gao L., Guest J.R., Guisinger N.P. Epitaxial graphene on Cu (111) // *Nano lett.* – V. 10. – N. 9. – P. 3512–3516.
- [35]. Li X., Magnuson C.W., Venugopal A., Tromp R.M., Hannon J.B., Vogel E.M., Colombo L., Ruoff R.S. Large–area graphene single crystals grown by low–pressure chemical vapor deposition of methane on copper // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 9. – P. 2816–2819.
- [36]. Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E. Large–area synthesis of high–quality and uniform graphene films on copper foils // *Science.* – 2009. – V. 324. – N. 5932. – P. 1312–1314.
- [37]. Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J. Large area, few–layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // *Nano lett.* – 2008. – V. 9. – N. 1. – P. 30–35.
- [38]. Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.–S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I. Roll–to–roll production of 30–inch graphene films for transparent electrodes // *Nature. nanotech.* – 2010. – V. 5. – N. 8. – P. 574–578.
- [39]. Lee Y., Bae S., Jang H., Jang S., Zhu S.–E., Sim S.H., Song Y.I., Hong B.H., Ahn J.–H. Wafer–scale synthesis and transfer of graphene films // *Nano lett.* – V. 10. – N. 2. – P. 490–493.

- [40]. Gaddam S., Bjelkevig C., Ge S., Fukutani K., Dowben P.A., Kelber J.A. Direct graphene growth on MgO: origin of the band gap // *J. Phys. Condens. Matter* – V. 23. – N. 7. – P. 072204.
- [41]. Lee C.S., Cojocaru C.S., Moujahid W., Lebental B., Chaigneau M., Câtelet M., Le Normand F.o., Maurice J.–L. Synthesis of conducting transparent few–layer graphene directly on glass at 450°C // *Nanotechnology*. – 2012. – V. 23. – N. 26. – P. 265603.
- [42]. Wang D., Tian H., Yang Y., Xie D., Ren T.–L., Zhang Y. Scalable and direct growth of graphene micro ribbons on dielectric substrates // *Sci. rep.* – V. 3.
- [43]. Martín–Fernandez I., Wang D., Zhang Y. Direct growth of graphene nanoribbons for large–scale device fabrication // *Nano lett.* – V. 12. – N. 12. – P. 6175–6179.
- [44]. Suzuki S., Kobayashi Y., Mizuno T., Maki H. Non–catalytic growth of graphene–like thin film near pattern edges fabricated on SiO₂ substrates // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – N. 18. – P. 5040–5043.
- [45]. Kondo D., Sato S., Yagi K., Harada N., Sato M., Nihei M., Yokoyama N. Low–temperature synthesis of graphene and fabrication of top–gated field effect transistors without using transfer processes // *Appl. phys. expr.* – 2010. – V. 3. – N. 2. – P. 025102.
- [46]. Trung P.T., Joucken F.d.r., Campos–Delgado J., Raskin J.–P., Hackens B., Sporken R. Direct growth of graphitic carbon on Si (111) // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – N. 1. – P. 013118.
- [47]. Tang J., Kang C., Li L., Yan W., Wei S., Xu P. Graphene films grown on Si substrate via direct deposition of solid–state carbon atoms // *Physica E*. – V. 43. – N. 8. – P. 1415–1418.
- [48]. Lippert G., Dabrowski J., Lemme M., Marcus C., Seifarth O., Lupina G. Direct graphene growth on insulator // *Phys. status solidi B*. – 2011. – V. 248. – N. 11. – P. 2619–2622.
- [49]. Son M., Lim H., Hong M., Choi H.C. Direct growth of graphene pad on exfoliated hexagonal boron nitride surface // *Nanoscale*. – 2011. – V. 3. – N. 8. – P. 3089–3093.

- [50]. Chen J., Wen Y., Guo Y., Wu B., Huang L., Xue Y., Geng D., Wang D., Yu G., Liu Y. Oxygen-aided synthesis of polycrystalline graphene on silicon dioxide substrates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 44. – P. 17548–17551.
- [51]. Okai M., Tokumoto K., Kyotani T., Tokuda M., Tsutsui K., Wada Y. Direct growth of graphene on sputter-deposited Al₂O₃ thin layer on SiO₂/Si substrate by thermal chemical vapor deposition method // *Carbon.* – Clemson, South Carolina, USA, 2010. – P. 13–15.
- [52]. Hong G., Wu Q.-H., Ren J., Lee S.-T. Mechanism of non-metal catalytic growth of graphene on silicon // *Appl. Phys. Lett.* – V. 100. – N. 23. – P. 231604.
- [53]. Lin M.-Y., Su C.-F., Lee S.-C., Lin S.-Y. The growth mechanisms of graphene directly on sapphire substrates by using the chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 115. – N. 22. – P. 223510.
- [54]. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 360. – N. 3. – P. 229–234.
- [55]. Li Z., Zhu H., Wang K., Wei J., Gui X., Li X., Li C., Fan L., Sun P., Wu D. Ethanol flame synthesis of highly transparent carbon thin films // *Carbon.* – 2010. – V. 49. – N. 1. – P. 237–241.
- [56]. Zhang Y., Cao B., Zhang B., Qi X., Pan C. The production of nitrogen-doped graphene from mixed amine plus ethanol flames // *Thin Solid Films.* – V. 520. – N. 23. – P. 6850–6855.
- [57]. Matsushima M., Noda M., Yoshida T., Kato H., Kalita G., Kizuki T., Uchida H., Umeno M., Wakita K. Formation of graphene nano-particle by means of pulsed discharge to ethanol // *J. Appl. Phys.* – V. 113. – N. 11. – P. 114304.
- [58]. Hagino T., Kondo H., Ishikawa K., Kano H., Sekine M., Hori M. Ultrahigh-speed synthesis of nanographene using alcohol in-liquid plasma // *Appl. phys. expr.* – 2012. – V. 5. – N. 3. – P. 035101.
- [59]. Derrick Ham W., Alfred Tok I. The extended growth of graphene oxide flakes using ethanol CVD // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – N. 7. – P. 2945–2951.

- [60]. John R., Ashokreddy A., Vijayan C., Pradeep T. Single–and few–layer graphene growth on stainless steel substrates by direct thermal chemical vapor deposition // *Nanotechnology*. – V. 22. – N. 16. – P. 165701.
- [61]. Paul R.K., Badhulika S., Niyogi S., Haddon R.C., Boddu V.M., Costales–Nieves C., Bozhilov K.N., Mulchandani A. The production of oxygenated polycrystalline graphene by one–step ethanol–chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – N. 12. – P. 3789–3795.
- [62]. Chen X., Zhao P., Hou B., Einarsson E., Chiashi S., Maruyama S. Growth of Single–Layer Graphene Using Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition on Cu Substrate // *APS March Meeting Abstracts*. – P. 6001.
- [63]. Miyata Y., Kamon K., Ohashi K., Kitaura R., Yoshimura M., Shinohara H. A simple alcohol–chemical vapor deposition synthesis of single–layer graphenes using flash cooling // *Appl. Phys. Lett.* – V. 96. – N. 26. – P. 263105.
- [64]. Nakamura A., Miyasaka Y., Temmyo J. Direct Growth Properties of Graphene Layers on Sapphire Substrate by Alcohol–Chemical Vapor Deposition // *Japanese J. Appl. Phys.* – V. 51. – N. 4S. – P. 04DN03.
- [65]. Guermoune A., Chari T., Popescu F., Sabri S.S., Guillemette J., Skulason H.S., Szkopek T., Sijaj M. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors // *Carbon*. – V. 49. – N. 13. – P. 4204–4210.
- [66]. Campos–Delgado J., Botello–Méndez A.R., Algara–Siller G., Hackens B., Pardoën T., Kaiser U., Dresselhaus M.S., Charlier J.–C., Raskin J.–P. CVD synthesis of mono–and few–layer graphene using alcohols at low hydrogen concentration and atmospheric pressure // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 584. – P. 142–146.
- [67]. Miyasaka Y., Nakamura A., Temmyo J. Graphite thin films consisting of nanograins of multilayer graphene on sapphire substrates directly grown by alcohol chemical vapor deposition // *Jap. J. Appl. Phys* – V. 50. – P. 04DH12.

- [68]. Dong X., Li B., Wei A., Cao X., Chan–Park M.B., Zhang H., Li L.–J., Huang W., Chen P. One–step growth of graphene–carbon nanotube hybrid materials by chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – N. 9. – P. 2944–2949.
- [69]. Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye–sensitized solar cells // *Nano lett.* – 2008. – V. 8. – N. 1. – P. 323–327.
- [70]. Yang N., Zhai J., Wang D., Chen Y., Jiang L. Two–dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye–sensitized solar cells // *ACS nano*. – 2010. – V. 4. – N. 2. – P. 887–894.
- [71]. Hong W., Xu Y., Lu G., Li C., Shi G. Transparent graphene/PEDOT–PSS composite films as counter electrodes of dye–sensitized solar cells // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V. 10. – N. 10. – P. 1555–1558.
- [72]. Matyba P., Yamaguchi H., Eda G., Chhowalla M., Edman L., Robinson N.D. Graphene and mobile ions: the key to all–plastic, solution–processed light–emitting devices // *ACS nano*. – V. 4. – N. 2. – P. 637–642.
- [73]. Subrahmanyam K., Kumar P., Nag A., Rao C. Blue light emitting graphene–based materials and their use in generating white light // *Solid State Commun.* – V. 150. – N. 37. – P. 1774–1777.
- [74]. Xia F., Mueller T., Lin Y.–m., Valdes–Garcia A., Avouris P. Ultrafast graphene photodetector // *Nature. nanotech.* – 2009. – V. 4. – N. 12. – P. 839–843.
- [75]. Echtermeyer T., Britnell L., Jasnos P., Lombardo A., Gorbachev R., Grigorenko A., Geim A., Ferrari A., Novoselov K. Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene // *Nature. Commun.* – V. 2. – P. 458.
- [76]. Furchi M., Urich A., Pospischil A., Lilley G., Unterrainer K., Detz H., Klang P., Andrews A.M., Schrenk W., Strasser G. Microcavity–integrated graphene photodetector // *Nano lett.* – V. 12. – N. 6. – P. 2773–2777.
- [77]. Sun Z., Lin X., Popa D., Yu H., Hasan T., Torrisi F., Kelleher E., Zhang L., Sun L., Guo L. Wideband tunable, high–power, graphene mode–locked ultrafast lasers // *The European Conference on Lasers and Electro–Optics, 2011*, – P. JSII2_5.

- [78]. Song Y.-W., Jang S.-Y., Han W.-S., Bae M.-K. Graphene mode-locks for fiber lasers functioned with evanescent field interaction // *Appl. Phys. Lett.* – V. 96. – N. 5. – P. 051122.
- [79]. Tan W., Su C., Knize R., Xie G., Li L., Tang D. Mode locking of ceramic Nd:yttrium aluminum garnet with graphene as a saturable absorber // *Appl. Phys. Lett.* – V. 96. – N. 3. – P. 031106.
- [80]. Williams J., DiCarlo L., Marcus C. Quantum Hall effect in a gate-controlled pn junction of graphene // *Science.* – 2007. – V. 317. – N. 5838. – P. 638–641.
- [81]. Liu G., Velasco Jr J., Bao W., Lau C.N. Fabrication of graphene pnp junctions with contactless top gates // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – N. 20. – P. 203103.
- [82]. Levendorf M.P., Ruiz-Vargas C.S., Garg S., Park J. Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors // *Nano lett.* – 2009. – V. 9. – N. 12. – P. 4479–4483.
- [83]. Lin Y.-M., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A., Small J.P., Farmer D.B., Avouris P. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies // *Nano lett.* – 2008. – V. 9. – N. 1. – P. 422–426.
- [84]. Zhou S., Gweon G.-H., Fedorov A., First P., De Heer W., Lee D.-H., Guinea F., Neto A.C., Lanzara A. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene // *Nature. mater.* – 2007. – V. 6. – N. 10. – P. 770–775.
- [85]. Oostinga J.B., Heersche H.B., Liu X., Morpurgo A.F., Vandersypen L.M. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices // *Nature. mater.* – 2007. – V. 7. – N. 2. – P. 151–157.
- [86]. Zhang Y., Tang T.-T., Girit C., Hao Z., Martin M.C., Zettl A., Crommie M.F., Shen Y.R., Wang F. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene // *Nature.* – 2009. – V. 459. – N. 7248. – P. 820–823.
- [87]. Lin Y.-M., Dimitrakopoulos C., Jenkins K.A., Farmer D.B., Chiu H.-Y., Grill A., Avouris P. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene // *Science.* – V. 327. – N. 5966. – P. 662–662.

- [88]. Wu Y., Farmer D., Valdes–Garcia A., Zhu W., Jenkins K., Dimitrakopoulos C., Avouris P., Lin Y.–M. Record high RF performance for epitaxial graphene transistors // *Electron Devices Meeting (IEDM)*. – *Proceeding of IEEE International*. – 2011/ – P. 21–23.
- [89]. Wu Y., Lin Y.–M., Bol A.A., Jenkins K.A., Xia F., Farmer D.B., Zhu Y., Avouris P. High–frequency, scaled graphene transistors on diamond–like carbon // *Nature*. – 2011. – V. 472. – N. 7341. – P. 74–78.
- [90]. Dean C., Young A., Meric I., Lee C., Wang L., Sorgenfrei S., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., Shepard K. Boron nitride substrates for high–quality graphene electronics // *Nature. nanotech.* – V. 5. – N. 10. – P. 722–726.
- [91]. Lin Y.–M., Valdes–Garcia A., Han S.–J., Farmer D.B., Meric I., Sun Y., Wu Y., Dimitrakopoulos C., Grill A., Avouris P. Wafer–scale graphene integrated circuit // *Science*. – V. 332. – N. 6035. – P. 1294–1297.
- [92]. Han S.–J., Jenkins K.A., Valdes Garcia A., Franklin A.D., Bol A.A., Haensch W. High–frequency graphene voltage amplifier // *Nano lett.* – V. 11. – N. 9. – P. 3690–3693.
- [93]. Pan D., Wang S., Zhao B., Wu M., Zhang H., Wang Y., Jiao Z. Li storage properties of disordered graphene nanosheets // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – N. 14. – P. 3136–3142.
- [94]. Wang C., Li D., Too C.O., Wallace G.G. Electrochemical properties of graphene paper electrodes used in lithium batteries // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – N. 13. – P. 2604–2606.
- [95]. Lee J.K., Smith K.B., Hayner C.M., Kung H.H. Silicon nanoparticles–graphene paper composites for Li ion battery anodes // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – N. 12. – P. 2025–2027.
- [96]. Liang M., Zhi L. Graphene–based electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – N. 33. – P. 5871–5878.
- [97]. Yao J., Shen X., Wang B., Liu H., Wang G. In situ chemical synthesis of SnO₂–graphene nanocomposite as anode materials for lithium–ion batteries // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – N. 10. – P. 1849–1852.

- [98]. Paek S.-M., Yoo E., Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure // *Nano lett.* – 2008. – V. 9. – N. 1. – P. 72–75.
- [99]. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors // *Carbon.* – V. 48. – N. 7. – P. 2118–2122.
- [100]. Presting H., Konle J., Starkov V., Vyatkin A., König U. Porous silicon for micro-sized fuel cell reformer units // *Mater. Sci. Eng., B.* – 2004. – V. 108. – N. 1. – P. 162–165.
- [101]. Старков В.В. Получение, свойства и применение пористого кремния // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2009. – №4. – С. 13–21.
- [102]. Старков В.В., Тетерский А.В., Трофимов О.В. Электродокатализатор для кремниевых электродов микротопливных элементов // *Физика и химия обработки материалов.* – 2011. – №. 3. – С. 71–77.
- [103]. Starkov V., Red'Kin A. Carbon. nanofibers encapsulated in macropores in silicon // *Phys. status solidi A.* – 2007. – V. 204. – N. 5. – P. 1332–1334.
- [104]. Старков В.В., Редькин А.Н., Дубонос С.В. Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32. – № 2. – P. 67–71.
- [105]. Oakes L., Westover A., Mares J.W., Chatterjee S., Erwin W.R., Bardhan R., Weiss S.M., Pint C.L. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors // *Sci. rep.* – 2013. – V. 3. – P. 3020.
- [106]. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science.* – 2008. – V. 321. – N. 5887. – P. 385–388.
- [107]. Kou R., Shao Y., Wang D., Engelhard M.H., Kwak J.H., Wang J., Viswanathan V.V., Wang C., Lin Y., Wang Y. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – N. 5. – P. 954–957.

- [108]. Marinkas A., Arena F., Mitzel J., Prinz G.M., Heinzl A., Peinecke V., Natter H. Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells // *Carbon*. – 2013. – V. 58. – P. 139–150.
- [109]. Dai L. Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 46. – N. 1. – P. 31–42.
- [110]. Woo S., Lee J., Park S.-K., Kim H., Chung T.D., Piao Y. Enhanced electrocatalysis of PtRu onto graphene separated by Vulcan carbon spacer // *J. of Power Sources*. – 2012. – V. 222. – P. 261–266.
- [111]. Yaldagard M., Jahanshahi M., Seghatoleslami N. Carbonaceous Nanostructured Support Materials for Low Temperature Fuel Cell Electrocatalysts – A Review // *World J. Nano Sci. Eng.* – 2013. – V. 3. – P. 121–153.
- [112]. Schedin F., Geim A., Morozov S., Hill E., Blake P., Katsnelson M., Novoselov K. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nature. mater.* – 2007. – V. 6. – N. 9. – P. 652–655.
- [113]. Hill E.W., Vijayaraghavan A., Novoselov K. Graphene sensors // *Sensors Journal, IEEE* – V. 11. – N. 12. – P. 3161–3170.
- [114]. Basu S., Bhattacharyya P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors // *Sens. Actuators, B*. – V. 173. – P. 1–21.
- [115]. Arsat R., Breedon M., Shafiei M., Spizziri P., Gilje S., Kaner R., Kalantar-zadeh K., Wlodarski W. Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 467. – N. 4. – P. 344–347.
- [116]. Arash B., Wang Q., Duan W.H. Detection of gas atoms via vibration of graphenes // *Phys. Lett. A*. – V. 375. – N. 24. – P. 2411–2415.
- [117]. Yao Y., Chen X., Guo H., Wu Z. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection // *Appl. Surf. Sci.* – V. 257. – N. 17. – P. 7778–7782.
- [118]. Cavicchi R.E., Gaitan M., Semancik S., Suehle J.S. Micro-hotplate devices and methods for their fabrication; Google Patents, 1995.

- [119]. Lu G., Ocola L.E., Chen J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20. – N. 44. – P. 445502.
- [120]. Kim C.-H., Yoo S.-W., Nam D.-W., Seo S., Lee J.-H. Effect of Temperature and Humidity on and Gas Sensitivity of Bottom-Gate Graphene FETs Prepared by ICP-CVD // *Electron Device Letters, IEEE* – V. 33. – N. 7. – P. 1084–1086.
- [121]. Rumyantsev S., Liu G., Shur M.S., Potyrailo R.A., Balandin A.A. Selective gas sensing with a single pristine graphene transistor // *Nano lett.* – V. 12. – N. 5. – P. 2294–2298.
- [122]. Pearce R., Iakimov T., Andersson M., Hultman L., Spetz A.L., Yakimova R. Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection // *Sens.Actuators, B.* – 2011. – V. 155. – N. 2. – P. 451–455.
- [123]. Gautam M., Jayatissa A.H. Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition // *Mater. Sci. Eng., C.* – 2011. – V. 31. – N. 7. – P. 1405–1411.
- [124]. Gautam M., Jayatissa A., Sumanasekera G. Synthesis and characterization of transferable graphene by CVD method // *Nanotechnology. Materials and Devices Conference (NMDC). Proceeding of IEEE.* – 2010. – P. 1–5.
- [125]. Shafiei M., Arsat R., Yu J., Kalantar-zadeh K., Wlodarski W., Dubin S., Kaner R. Pt/graphene nano-sheet based hydrogen gas sensor // *Sensors. Proceeding of IEEE.* – 2009. – P. 295–298.
- [126]. Chu B.H., Lo C., Nicolosi J., Chang C., Chen V., Strupinski W., Pearton S., Ren F. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC // *Sens.Actuators, B.* – 2011. – V. 157. – N. 2. – P. 500–503.
- [127]. Lange U., Hirsch T., Mirsky V.M., Wolfbeis O.S. Hydrogen sensor based on a graphene-palladium nanocomposite // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V. 56. – N. 10. – P. 3707–3712.
- [128]. Chung M.G., Kim D.-H., Seo D.K., Kim T., Im H.U., Lee H.M., Yoo J.-B., Hong S.-H., Kang T.J., Kim Y.H. Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration // *Sens.Actuators, B.* – 2012. – V. 169. – P. 387–392.

- [129]. Sakamoto J., van Heijst J., Lukin O.S., A Dieter. Two-Dimensional Polymers: Just a Dream of Synthetic Chemists? // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – N. 6. – P. 1030–1069.
- [130]. Wöhrle D. Phthalocyanines in macromolecular phases: methods of synthesis and properties of the materials // *Macromol. Rapid Commun.* – 2001. – V. 22. – N. 2. – P. 68–97.
- [131]. Gould R. DC electrical measurements on evaporated thin films of copper phthalocyanine // *Thin Solid Films.* – 1985. – V. 125. – N. 1. – P. 63–69.
- [132]. Kovacs G., Vincett P., Sharp J. Stable, tough, adherent Langmuir–Blodgett films: Preparation and structure of ordered, true monolayers of a phthalocyanine // *Canadian J. Phys.* – 1985. – V. 63. – N. 3. – P. 346–349.
- [133]. Lee T., Kwon Y., Park J., Pu L., Hayakawa T., Kakimoto M. Novel Hyperbranched Phthalocyanine as a Hole Injection Nanolayer in Organic Light-Emitting Diodes // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007. – V. 28. – N. 16. – P. 1657–1662.
- [134]. Guo M., Yan X., Kwon Y., Hayakawa T., Kakimoto M.–a., Goodson T. High frequency dielectric response in a branched phthalocyanine // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – N. 46. – P. 14820–14821.
- [135]. Itoh H., Kondo S., Masuda E., Hanabusa K., Shirai H., Nojo N. Functional metall–macrocycle derivatives and their polymers, 16. Synthesis of a vinyl monomer containing a covalently bound cobaltophthalocyanine moiety and its copolymerization with 9–vinylcarbazole // *Makromol. Chem. Rapid Comm.* – 1986. – V. 7. – N. 9. – P. 585–589.
- [136]. Wöhrle D., Marose U., Knoop R. Polymeric phthalocyanines and their precursors, 8. Synthesis and analytical characterization of polymers from 1,2,4,5–benzenetetracarbonitrile // *Makromol. Chem.* – 1985. – V. 186. – N. 11. – P. 2209–2228.
- [137]. Shirai H., Kondo S., Nishihata K., Adachi E., Suzuki M., Uchida S., Kimura M., Koyama T., Hanabusa K. Functional metallomacrocycles and their polymers 36.

- Synthesis and properties of polyester containing a metallophthalocyanine ring // JPP. – 1998. – V. 2. – N. 1. – P. 31–38.
- [138]. Wamser C.C., Bard R.R., Senthilathipan V., Anderson V.C., Yates J.A., Lonsdale H.K., Rayfield G.W., Friesen D.T., Lorenz D.A. Synthesis and photoactivity of chemically asymmetric polymeric porphyrin films made by interfacial polymerization // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111. – N. 22. – P. 8485–8491.
- [139]. Wöhrle D., Benters R., Suvorova O., Schnurpfeil G., Trombach N., Bogdahn–Rai T. Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines // JPP. – 2000. – V. 4. – N. 05. – P. 491–497.
- [140]. Wang F., Wang J., Chen Z., Liu X., Xiao L., Jiang L., Qu B., Wang S., Gong Q. In-situ Synthesis of Poly-Copper Phthalocyanine Nanostructures for Organic Nano-devices // Chem. Lett. – 2014.
- [141]. Abe K., Ohkatsu Y., Kusano T. Preparation of metal-free polyphthalocyanine thin films by an evaporation-polymerization method // Makromol. Chem. – 1988. – V. 189. – N. 4. – P. 761–764.
- [142]. Osada Y., Mizumoto A. Preparation and electrical properties of polymeric copper phthalocyanine thin films by plasma polymerization // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 59. – N. 5. – P. 1776–1779.
- [143]. Yudasaka M., Nakanishi K., Hara T., Tanaka M., Kurita S., Kawai M. Metal phthalocyanine polymer film formation by the double source evaporation of tetracyanobenzene and metal // Synthetic Metals. – 1987. – V. 19. – N. 1. – P. 775–780.
- [144]. Wöhrle D., Schmidt V., Schumann B., Yamada A., Shigehara K. Polymeric Phthalocyanines and their Precursors, 13 Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Thin Films of Polymeric Phthalocyanines from Tetracarbonitriles // Berichte der Bunsengesellschaft der physikalische Chemie. – 1987. – V. 91. – N. 9. – P. 975–981.
- [145]. Abel M., Clair S., Ourdjini O., Mossoyan M., Porte L. Single layer of polymeric Fe-phthalocyanine: an organometallic sheet on metal and thin insulating film // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 133. – N. 5. – P. 1203–1205.

- [146]. Koudia M., Abel M. Step-by-step on-surface synthesis: from manganese phthalocyanines to their polymeric form // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – N. 62. – P. 8565–8567.
- [147]. Tutis E., Berner D.F., Zuppiroli L. The mechanism of lifetime extension due to CuPc injection layer in organic light-emitting diodes // *Photonics Europe, 2004.* – Proceeding of conference. – P. 330–336.
- [148]. Peumans P., Forrest S. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – N. 1. – P. 126–128.
- [149]. Lozzi L., Santucci S., Cantalini C. Organic molecular thin films as gas sensors // *Sensors, 2002. Proceedings of IEEE.* – 2002. – P. 1144–1147.
- [150]. Bao Z., Lovinger A.J., Dodabalapur A. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – N. 20. – P. 3066–3068.
- [151]. Moth-Poulsen K., Bornholm T. Molecular electronics with single molecules in solid-state devices // *Nature. nanotech.* – 2009. – V. 4. – N. 9. – P. 551–556.
- [152]. Bialek B., Kim I.G., Lee J.I. Electronic structure of copper phthalocyanine monolayer: a first-principles study // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 436. – N. 1. – P. 107–114.
- [153]. Dou W., Huang S., Zhang R., Lee C.S. Molecule-substrate interaction channels of metal-phthalocyanines on graphene on Ni (111) surface // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – N. 9. – P. 094705.
- [154]. Hara T., Ohkatsu Y., Osa T. Catalytic activity of metal polyphthalocyanines in autoxidation reactions // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1975. – V. 48. – N. 1. – P. 85–89.
- [155]. Cho W.J., Cho Y., Min S.K., Kim W.Y., Kim K.S. Chromium porphyrin arrays as spintronic devices // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 133. – N. 24. – P. 9364–9369.

- [156]. Anisimov V., Borisov A., Ivanova O., Krutovertsev S., Sherle A., Oleinik E. Nanostructured Films of Polyphthalocyanines for Sensor Applications // *Adv. Sci. Tech.* – 2006. – P. 187–190.
- [157]. Abe K., Saito H., Kimura T., Ohkatsu Y., Kusano T. Characteristics of rectifying devices with thin films of polyphthalocyanine // *Makromol. Chem.* – 1989. – V. 190. – N. 11. – P. 2693–2701.
- [158]. Epstein A., Wildi B.S. Electrical Properties of Poly-Copper Phthalocyanine // *J. Chem. Phys.* – 1960. – V. 32. – N. 2. – P. 324–329.
- [159]. Zhang Q., Li H., Poh M., Xia F., Cheng Z.-Y., Xu H., Huang C. An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant // *Nature.* – 2002. – V. 419. – N. 6904. – P. 284–287.
- [160]. Zhou J., Sun Q. Magnetism of phthalocyanine-based organometallic single porous sheet // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 38. – P. 15113–15119.
- [161]. Старков В.В., Лысков Н.В., Клименко Г.Л. Нанокompозитные протонопроводящие мембраны для микротопливных элементов // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2007. – Т. 50. – № 6. – С. 24–30.
- [162]. Дремов В.В. Развитие и применение методов сканирующей зондовой микроскопии для исследования свойств точечных контактов: дис. канд. физ.-мат. наук: 05.27.01. – Черноголовка, 2001. – 111 с.
- [163]. Редькин А.Н., Кипин В.А., Маляревич Л.В. Синтез углеродных волокнистых наноматериалов из паров этанола на никелевом катализаторе // *Неорг. мат.* – 2006. – Т. 42. – №3. – С. 284 – 287
- [164]. Morgenstern D.A., Fornango J.P. Low-temperature reforming of ethanol over copper-plated raney nickel: A new route to sustainable hydrogen for transportation // *Energy & fuels.* – 2005. – V. 19. – N. 4. – P. 1708–1716.
- [165]. Eda G., Lin Y.-Y., Miller S., Chen C.-W., Su W.-F., Chhowalla M. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – N. 23. – P. 233305.

- [166]. Juang Z.–Y., Wu C.–Y., Lu A.–Y., Su C.–Y., Leou K.–C., Chen F.–R., Tsai C.–H. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – N. 11. – P. 3169–3174.
- [167]. Park H.J., Meyer J., Roth S., Skřákalov V. Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition // *Carbon*. – V. 48. – N. 4. – P. 1088–1094.
- [168]. Редькин А.Н., Кипин В.А. Газофазный синтез углеродного нановолокнистого материала из водно-спиртовых смесей // *Неорг. мат.* – 2009. – Т. 45. – №9. – С. 1057 – 1062.
- [169]. Ferrari A., Meyer J., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K., Roth S. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – N. 18. – P. 187401.
- [170]. Cancado L.G., Jorio A., Ferreira E.M., Stavale F., Achete C., Capaz R., Moutinho M., Lombardo A., Kulmala T., Ferrari A. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – N. 8. – P. 3190–3196.
- [171]. Kalita G., Kayastha M.S., Uchida H., Wakita K., Umeno M. Direct growth of nanographene films by surface wave plasma chemical vapor deposition and their application in photovoltaic devices // *RSC Advances*. – 2012. – V. 2. – N. 8. – P. 3225–3230.
- [172]. Teweldebrhan D., Balandin A. Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – N. 1. – P. 013101.
- [173]. Griffiths A., Walther T. Quantification of carbon contamination under electron beam irradiation in a scanning transmission electron microscope and its suppression by plasma cleaning // *J. Physics: Conference Series*. – 2010. – V. 241. – N. 1. – P. 012017.
- [174]. Allee D.R., Broers A. Direct nanometer scale patterning of SiO₂ with electron beam irradiation through a sacrificial layer // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – N. 21. – P. 2271–2273.

- [175]. Steenackers M., Jordan R., Kuller A., Grunze M. Engineered polymer brushes by carbon templating // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – N. 28. – P. 2921–2925.
- [176]. Kolesnikova E., Sitnikova A.A., Sokolov V., Zamoryanskaya M. Modification of silicon oxide by high energy electron beam // *Solid State Phenomena.* – 2005. V. 108. – P. 729–734.
- [177]. Barnes J., Hoole A., Murrell M., Welland M., Broers A., Bourgojn J., Biebuyck H., Johnson M., Michel B. Characterization of electron beam induced modification of thermally grown SiO₂ // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – N. 11. – P. 1538–1540.
- [178]. Snow E., Grove A., Fitzgerald D. Effects of ionizing radiation on oxidized silicon surfaces and planar devices // *Proceedings of the IEEE.* – 1967. – V. 55. – N. 7. – P. 1168–1185.
- [179]. Rau E., Evstaf'eva E., Zaitsev S., Knyazev M., Svintsov A., Tatarintsev A. Complex investigations of effects of charging a polymer resist (PMMA) during electron lithography // *Russian Microelectronics.* – 2013. – V. 42. – N. 2. – P. 89–98.
- [180]. Bai M., Pease F. Electron beam induced conductivity in polymethyl methacrylate, polyimide, and SiO₂ thin films // *J. Vac. Sci. Technol., B.* – 2004. – V. 22. – N. 6. – P. 2907–2911.
- [181]. Vallayer B., Blaise G., Treheux D. Space charge measurement in a dielectric material after irradiation with a 30 kV electron beam: Application to single-crystals oxide trapping properties // *Rev. Sci. Instrum.* – 1999. – V. 70. – N. 7. – P. 3102–3112.
- [182]. Liu Z., Zhang X., Zhang Y., Jiang J. Theoretical investigation of the molecular, electronic structures and vibrational spectra of a series of first transition metal phthalocyanines // *Spectrochim. Acta Mol. and Biomol. Spectrosc.* – 2007. – V. 67. – N. 5. – P. 1232–1246.