



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 144869

(13) U

(51) МПК

C01B 32/184 (2017.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2020 03712</b>	(72) Винахідник(и): <b>Чешко Ірина Володимирівна (UA), Логвинов Андрій Миколайович (UA), Костюк Дмитро Миколайович (UA), Шабельник Юрій Михайлович (UA), Ткач Олена Петрівна (UA), Проценко Сергій Іванович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>19.06.2020</b>	(73) Володілець (володільці): <b>СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ (СУМДУ), вул. Римського-Корсакова, буд. 2, м. Суми, 240007 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>27.10.2020</b>	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>26.10.2020, Бюл.№ 20</b>	

## (54) СПОСІБ ФОРМУВАННЯ ГРАФЕНУ НА ПОВЕРХНІ ТОНКОЇ ПЛІВКИ РУТЕНІЮ

### (57) Реферат:

Спосіб формування графену на поверхні тонкої плівки рутенію включає формування шару графену на поверхні тонкої плівки рутенію. Спосіб складається з трьох етапів, де на першому етапі в вакуумній камері установки ВУП-5М, яка оснащена механічним форвакуумним та паромасляним дифузійним насосом, що утворює в камері тиск залишкових газів порядку  $10^{-4}$  Па, які містять вуглецеві сполуки, на підкладці з пластини монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію формують адгезійний вуглецевовмісний шар товщиною не більше 1 нм, на другому етапі методом вакуумного термічного осадження в тій же вакуумній камері, за допомогою електронно-променевої гармати діодного типу формують тонку плівку рутенію товщиною 20 нм, а на третьому етапі пластину зі сформованою тонкою плівкою рутенію розміщують у робочому об'ємі вакуумної установки D-356Asslar, що оснащена турбомолекулярним насосом, який забезпечує безмасляний вакуум високого ступеня, після чого підкладку з рутенієм відпалюють при температурі  $T_v=827$  °С протягом 15 хв. з наступним охолодженням, причому нагрівання і охолодження відбувається з постійною швидкістю 2-3 °С/хв, в результаті на поверхні тонкої плівки рутенію формується шар графену.

UA 144869 U



Корисна модель належить до методів отримання графену високої якості на поверхні підкладки для потреб сучасного електронного приладобудування нового покоління. Запропонована модифікація методики отримання функціональної наноструктури графену на поверхні тонкої плівки Ru.

5 Графен та графеноподібні наноструктури високої якості стали поширеним сучасним матеріалом при створенні функціональних елементів електроніки нового покоління. Зокрема, багато досліджень (див. наприклад [1-3]) присвячена застосуванню графену при розробці схем пасивних електронних елементів (конденсатори, резистори тощо), так і активних елементів, таких як транзистори, комірки пам'яті, ізолятори. Вуглецеві наноструктури, що в містять у  
10 своєму складі графен у тій чи іншій модифікації, активно застосовуються при створенні акумуляторних елементів живлення та сонячних елементів [4]. Механічні властивості графенових функціональних наноструктур застосовуються при розробці приладових структур гнучкої електроніки [5].

15 Графен зазвичай отримують хімічним або механічним методами [6], але у цьому випадку матеріал є низької якості. Графен самого високо класу якості можна отримати складними вакуумними методами: плазмохімічного осадження, осадження при високих температурах та епітаксійного вирощування на поверхнях підкладок [7]. У промисловості графен використовують не у вигляді окремої структури, а у складі складних однорідних гетеронаноструктур великої площі. Для епітаксійного вирощування графену застосовуються підкладки з рутенію (Ru) [8-10]  
20 та іридію [11]. Більш детально розглянемо ці методи.

Спосіб отримання графену механічним відлущуванням від високоорієнтованого піролітичного графіту, розроблений А.К. Геймом і К.С. Новоселовим [12], досить простий: за допомогою клейкої стрічки відшаровують шар графіту, який переносять на підкладку, після чого, використовуючи оптичний мікроскоп, аналізують всі шари графіту і вибирають з них найбільш  
25 прозорий. Потім проводять вимірювання кількості шарів за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС). Цей метод добре зарекомендував себе для отримання одношарового графену для вивчення його фізико-механічних властивостей, але використовувати його для отримання дослідних зразків з повторюваними характеристиками і з заданою топологією, наприклад транзисторних структур, не представляється можливим, не  
30 кажучи вже про промислове виробництво.

Одним із варіантів хімічного методу отримання графену є метод атомно-пошарового хімічного осадження (ALCVD) [13]. Це високотемпературний процес, безпосередньо залежить від діаграми стану речовини, що використовується як каталізатор (найчастіше, це метали Cu, Rh, Ni, Co або діелектричні матеріали  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ , MgO, SiC і сапфір). Метод ALCVD - це  
35 епітаксія вуглецю на поверхні каталізатора. Процес формування графенового шару відбувається за наступною схемою. Атоми вуглецю, що утворилися в результаті термічного розкладання вуглеводнів, з'єднуються з атомами каталізатора. Виникають зародки, які починають рости на поверхні до тих пір, поки не зіткнуться з межами росту іншого зародка, після чого починається "наповзання" одного шару на інший. Місце, де почалося розростання  
40 графенового шару, називається центром росту. Цей процес вимагає контролю багатьох параметрів та висуває ряд вимог, найголовнішими з яких є чистота вакууму в робочій камері, термостабільність проведення процесу, швидкість охолодження контейнера по завершенню процесу і чистота вуглеводню.

Якщо кристал піролітичного графіту і підкладку помістити між двома електродами, то деякі шматочки графіту з поверхні кристалу, серед яких можуть виявитися півки атомарної товщини, під дією електричного поля можуть переміщатися на підкладку окисленого кремнію [14]. Для запобігання пробією (для протікання процесу потрібна достатньо висока напруга від 1 до 13 кВ) між електродами також поміщали тонку пластину слюди.

Також, як зазначалося вище для отримання графену широко використовується метод епітаксії, а як підкладки можуть використовуватися Ru (0001), Ir (111), Pt (111), Ni (111), Co (0001), мідна фольга, олово і багато інших матеріалів. Такий спосіб можна віднести до аналогів запропонованої корисної моделі. Епітаксія представляє собою метод осадження монокристалічної півки на монокристалічну підкладку, при якому кристалографічна орієнтація шару, який осаджують, повторює кристалографічну орієнтацію підкладки. Головними  
55 недоліками методу є висока вартість установки та складність процесу.

Найближчим аналогом корисної моделі, що заявляється, є спосіб отримання графену методом епітаксії на підкладці Ru (0001), що описаний в роботі [8]. Цей спосіб заснований на тому, що розчинність графену в рутенії сильно залежить від температури. При 1150°C рутеній насичується вуглецем, а при зниженні температури до 825°C вуглець виходить на поверхню. У  
60 результаті цього формуються острівці графену розміром більше 100 мкм.

Зв'язки між першим шаром графену та підкладкою міцніші, а наступні шари майже повністю відшаровуються. Таким способом важко досягнути однакової по товщині плівки графену на достатньо великій площі. Окрім того, низька швидкість методу епітаксії приводить до збільшення часу виготовлення готових для подальшого використання робочих структур, а сам процес реалізується на спеціалізованому дороговартісному обладнанні, в результаті чого, собівартість виготовлення зростає.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки способу отримання двошарової плівкової наноструктури рутеній/графен з такими ж фізичними характеристиками як і в найближчому аналогу, якій би був менш тривалим за часом та більш економічним.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб формування графену на поверхні тонкої плівки рутенію, згідно корисної моделі, складається з трьох етапів, де

на першому етапі в вакуумній камері установки ВУП5-М, що оснащена механічним форвакуумним та паромасляним дифузійним насосом, який утворює в камері тиск залишкових газів порядку  $10^{-4}$  Па, що містять вуглецеві сполуки, на підкладці з пластини монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію формують адгезійний вуглецевовмісний шар товщиною не більше 1 нм;

на другому етапі методом вакуумного термічного осадження в тій же вакуумній камері, за допомогою електронно-променевої гармати діодного типу на пластини монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію та адгезійним вуглецевовмісним шаром формують тонку плівку рутенію товщиною 20 нм;

на третьому етапі пластину зі сформованою тонкою плівкою рутенію розміщують у робочому об'ємі вакуумної установки D-356Asstar, що оснащена турбомолекулярним насосом, який забезпечує безмасляний вакуум високого ступеня, після чого підкладку з рутенієм відпалюють при температурі  $T_b=827$  °C протягом 15 хв. з наступним охолодженням, причому нагрівання і охолодження відбувається з постійною швидкістю 2-3 °C/хв, в результаті на поверхні тонкої плівки рутенію формується шар графену.

Завдяки тому, що формування графену на поверхні тонкої плівки рутенію реалізують з використанням стандартного вакуумного обладнання, а термообробка проходить поетапно, з меншим часом реалізації, собівартість отримання двошарової плівкової наноструктури рутеній/графен більш економічна. Крім того така термообробка дає можливість контролю параметрів процесу на кожному етапі, що дозволяє отримати однорідні зразки з двошаровою плівковою наноструктури рутеній/графен.

Суть корисної моделі пояснюється на кресленнях, де на фіг. 1 - зображена схема розміщення пластини і гармати в вакуумній камері установки ВУП5-М, фіг. 2 - схема розміщення пластини зі сформованою тонкою плівкою рутенію в вакуумній установці D-356Asstar, фіг. 3 - схема формування карбідного адгезійного шару, фіг. 4 - схема формування тонкої плівки Ru, фіг. 5 - схема сформованого графенового шару, фіг. 6 - результати дослідження отриманих зразків методом раманаманівської спектроскопії.

Спосіб здійснюється наступним чином.

Формують підкладку 1 розмірами  $1 \times 1$  см у вигляді пластини монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію Si/SiO<sub>2</sub> (500 нм).

На етапі I (фіг. 1, 3) підкладку 1 очищують та розміщують у вакуумній камері 2 установки ВУП5-М на підкладкотримачі 3. Установка ВУП5-М оснащена механічним форвакуумним та паромасляним дифузійним насосом (не показані), які утворюють в камері тиск залишкових газів порядку  $10^{-4}$  Па, що містять відносно велику кількість вуглецевих сполук. При роботі механічного форвакуумного та паромасляного дифузійного насосів на поверхні підкладки 1 утворюється адгезійний вуглецевовмісний шар 4.

На етапі II (фіг. 1, 4) на поверхні підкладки 1 формують тонку плівку 5 рутенію (Ru) товщиною 20 нм методом вакуумного термічного осадження в робочому об'ємі ВУП5-М за допомогою електронно-променевої гармати 6 діодного типу. Для цього краплю масивного рутенію 7 розміщують в вуглецевий тигель 8, який слугує анодом. Поряд з краплею масивного рутенію 7 розташоване катодне кільце 9. Відстань між підкладкою 1 і гарматою 6, приблизно 6-7 см, що забезпечує однорідність плівки по товщині. При пропусканні електричного струму через катод 9 відбувається плавлення краплі рутенію 7 в тиглі 8 та його випаровування 10 і осадження на адгезійний вуглецевовмісний шар 4 з утворенням тонкої плівки рутенію 5. Товщину плівки 5 рутенію контролюють кварцовим резонатором 11 в процесі її формування.

На етапі III (фіг. 2, 5) зразок 12, якій складається з підкладки 1, адгезійного вуглецевовмісного шару 4 та з сформованою тонкою плівкою Ru 5 розміщується у робочому об'ємі вакуумної установки D-356Asstar 13 на основі турбомолекулярного насосу, яка забезпечує безмасляний вакуум високого ступеню (тиск залишкової атмосфери  $10^{-7}$  Па). Для

цього зразок 12 розміщують на робочий поверхні 15 з нагрівальним елементом 16. Зразок 12 відпалюють до температури  $T_b=827\text{ }^\circ\text{C}$  з наступним охолодженням до кімнатної температури. Нагрівання і охолодження відбувається з постійною швидкістю  $2\text{-}3\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . При  $T_b$  зразок витримують протягом 15 хвилин. Контроль температури здійснюється за допомогою термопари 5

14. Утворення графену відбувається за рахунок термостимульованої дифузії по межах зерен атомів вуглецю на поверхню плівки Ru 5 з адгезійного вуглецевовмісного шару 4 по всьому об'єму плівки 5. Внаслідок цього адгезійний вуглецевовмісний шар 4 на поверхні підкладки 1 зменшується, а плівка рутенію 5 очищується.

Про це свідчать результати дослідження отриманих зразків методом раманаманівської спектроскопії (фіг. 6). Характерні спектральні лінії мають значення: G -  $1580\text{ cm}^{-1}$ ; D -  $1340\text{ cm}^{-1}$ ; G' -  $2675\text{ cm}^{-1}$ . Аналізуючи піки (вузький пік G та широкий пік D) можна стверджувати, що отриманий графен переважно одношаровий але має дефектну структуру. Таким способом формуються термостабілізовані двошарові плівкові наноструктури графен/Ru/підкладка, які можна застосовувати як функціональний шар в високотемпературних металевих структурах спін-кляпанного типу при розробці та вдосконаленні приладових елементів спінтроники, чутливих елементів сенсорної електроніки тощо.

Джерела інформації:

1. Carbon nanotube-and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review / Zhoufei Yang, Jiarui Tian, Zefang Yin, Chaojie Cui, Weizhong Qian, Fei Wei // Carbon. - 2019. - V. 141. - P. 467-480.

2. Nandanapalli Koteeswara Reddy. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications / Koteeswara Reddy Nandanapalli, Devika Mudusub Sungwon Lee // Carbon. - 2019. - V. 152. - P. 954-985.

3. Zhong Yujia. Graphene: Fundamental research and potential applications / Yujia Zhong, Zhen Zhen, Hongwei Zhu // FlatChem. - 2017. - V. 4. - P. 20-32.

4. Khodabakhshi Saeed. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing / Saeed Khodabakhshi, Pasquale F. Fulvio, Enrico Andreoli // Carbon. - 2020. - V. 162. - P. 604-649.

5. Robust sandwiched fluorinated graphene for highly reliable flexible electronics / Mamina Sahoo, Jer-Chyi Wang, Yuta Nishin, Zhiwei Liu, Jong-Shing Bow, Chao-Sung Lai // Appl. Surf. Sci. - 2020. - V. 499. - P. 143839.

6. The mechanics of graphene nanocomposites: A review / Robert J. Young, Ian A. Kinloch, Lei Gong, Kostya S. Novoselov // Compos. Sci. Technol. - 2012. - V. 72. - P. 1459-1476.

7. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // Успехи физических наук. - 2011. - Том 181, № 3. - С. 233-268.

8. Sutter Peter W. Epitaxial graphene on ruthenium / Peter W. Sutter, Jan-Ingo Flege, Eli A. Sutter // Nat. Mater. - 2008. - V. 7. - P. 406-411.

9. Sutter E. Graphene growth on polycrystalline Ru thin films / E. Sutter, P. Albrecht, P. Sutter // Appl. Phys. Lett. - 2009. - V. 95. - P. 133109.

10. Tailoring the growth of graphene on Ru(0001) via engineering of the substrate surface / Li Jin, Qiang Fu, Hui Zhang, Rentao Mu, Yanhong Zhang, Dali Tan, Xinhe Bao // J. Phys. Chem. C. - 2012. - V. 116. - P. 2988-2993.

11. Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment / H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich // Phys. Rep. - 2014. - V. 542. - P. 195-295.

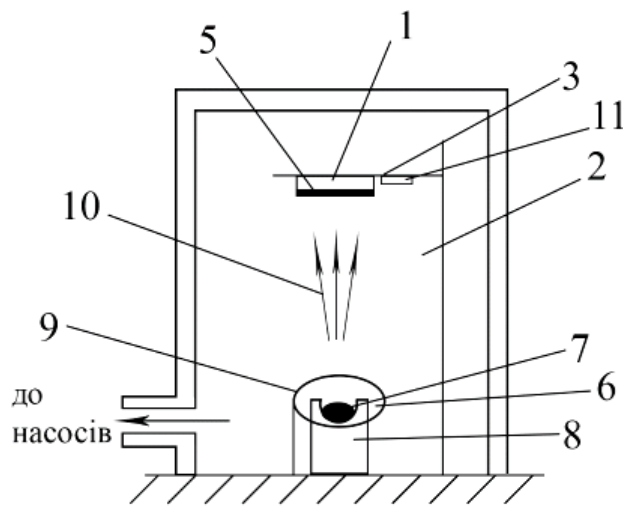
12. K.S. Novoselov, A.K. Geim. The electronic properties of graphene. - Department of Physics and Astronomy, University of Manchester, Manchester, M13 9PL, United Kingdom. - 14 January 2009. - 54 p.

13. Enhancement of ALCVD™ TiN growth on Si-O-C and  $\alpha$ -SiC:H films by O<sub>2</sub>-based plasma treatments / A. Satta, M. Baklanov, O. Richard, A. Vantomme, H. Bender, T. Conard, K. Maex, W.M. Li, K.-E. Elers, S. Haukka // Microelectron. Eng. - 2002. - V. 60. - P. 59-69.

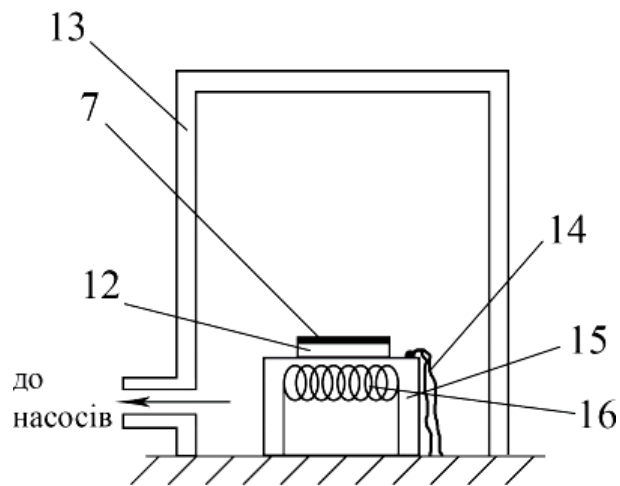
14. Electrostatic deposition of graphene / Anton N. Sidorov, Mehdi M. Yazdanpanah, Romaneh Jalilian, P.J. Ouseph, R.W. Cohn, G.U. Sumanasekera // Nanotechnology. - 2007. - V. 18. - P. 135301.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб формування графену на поверхні тонкої плівки рутенію, що включає формування шару графену на поверхні тонкої плівки рутенію, який **відрізняється** тим, що складається з трьох етапів, де на першому етапі в вакуумній камері установки ВУП-5М, яка оснащена механічним форвакуумним та паромасляним дифузійним насосом, що утворює в камері тиск залишкових газів порядку  $10^{-4}$  Па, які містять вуглецеві сполуки, на підкладці з пластини монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію формують адгезійний вуглецевовмісний шар товщиною не більше 1 нм, на другому етапі методом вакуумного термічного осадження в тій же вакуумній камері, за допомогою електронно-променевої гармати діодного типу формують тонку плівку рутенію товщиною 20 нм, а на третьому етапі пластину зі сформованою тонкою плівкою рутенію розміщують у робочому об'ємі вакуумної установки D-356Asstar, що оснащена турбомолекулярним насосом, який забезпечує безмасляний вакуум високого ступеня, після чого підкладку з рутенієм відпалюють при температурі  $T_{в}=827$  °С протягом 15 хв. з наступним охолодженням, причому нагрівання і охолодження відбувається з постійною швидкістю 2-3 °С/хв, в результаті на поверхні тонкої плівки рутенію формується шар графену.



Фиг. 1



Фиг. 2

I

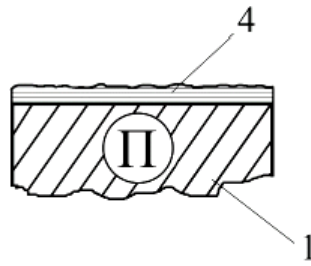


Fig. 3

II

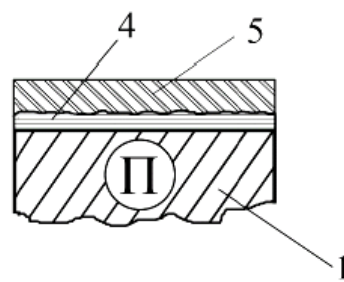


Fig. 4

III

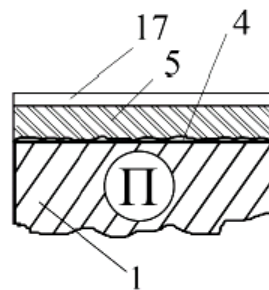
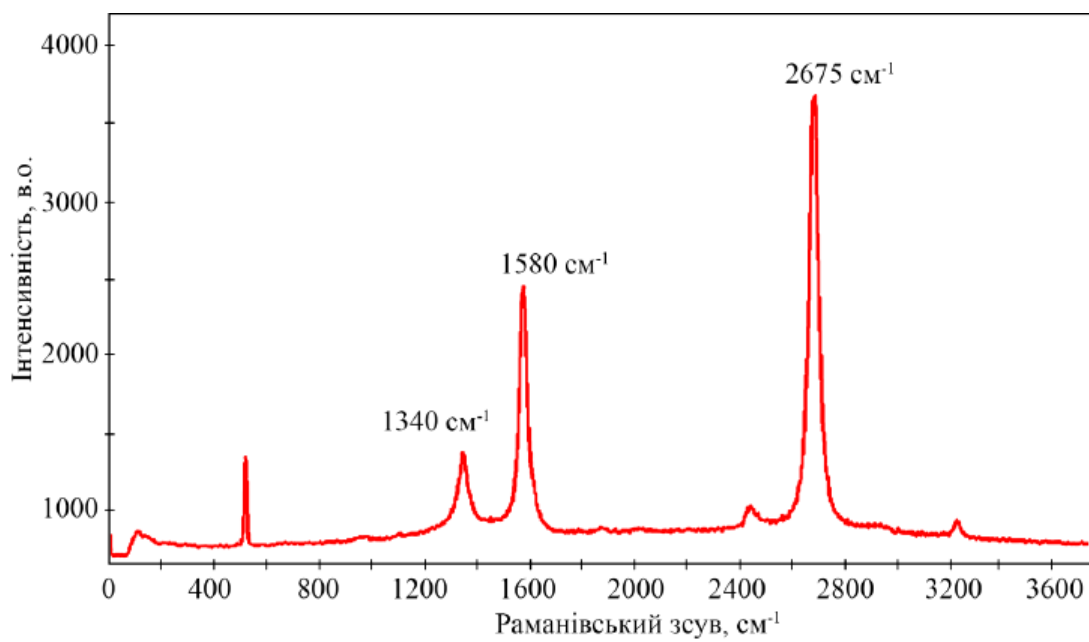


Fig. 5



Фіг. 6