

УДК 621.744:666.798.2

Цисар М.О., Кривошея Ю.М., Шведов Л.К. к.т.н.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАНУ, м. Київ, Україна

## ВПЛИВ ТИСКУ ВУГЛЕЦЕВОГО ГАЗУ НА ТОПОГРАФІЮ ПОВЕРХНІ ГРАФЕНОВОГО ПОКРИТТЯ, СФОРМОВАНОГО НА ОКСИДІ КРЕМНІЮ

Tsysar M., Krivosheya Yu., Shvedov L.

V. Bakul Institute for Superhard Materials Kyiv, Ukraine

### THE EFFECT OF CARBON GAS PRESSURE ON SURFACE TOPOGRAPHY OF GRAPHENE COATING FORMED ON THE SILICON OXIDE

Стаття присвячена проблемам формування ультратонких багатопшарових графенових покриттів. Метою роботи є визначення природи виникнення нерівностей напівсферичної форми, що нашою дослідницькою групою пов'язується з тиском вуглецевого газу. Для вирішення поставленого завдання розроблено фізико-математичну модель формування рельєфу поверхні під впливом тиску вуглецевого газу. Розроблена методика дозволяє на основі деформаційної теорії визначити максимальний розмір півсфери залежно від матеріалу підкладки. Представлені результати дослідження графенового покриття методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) з напівпровідниковим алмазним вістря. Для обробки експериментальних даних використовувався фрактальний аналіз горизонтальних перерізів топограми. На поверхні графенових острівців були знайдені сферичні утворення діаметром від 20 до 32 нм. Експериментальні дані порівнювалися з аналітичними даними, отриманими на підставі розробленої моделі. Розбіжність між експериментальними даними і моделлю складають 3%.

**Ключові слова:** графенове покриття, вуглецевий газ, напружено-деформований стан, скануючий тунельний мікроскоп, алмазне вістря.

#### Вступ

Графен, як модельний об'єкт, володіє унікальними електронними властивостями з фундаментальної точки зору. Електрони в графені володіють лінійним законом дисперсії, а енергетична щільність між валентною зоною і зоною провідності відсутня, так що квазічастинки в графені подібні релятивістським частинкам описуються двовимірним рівнянням Дірака для безмасових частинок, а не традиційним для фізики твердого тіла рівнянням Шредінгера [1]. На прикладі цієї системи можна вивчати фактично новий вид часток - заряджені безмасові діраковські ферміони, які більшене ніде в природі не існують. Такі властивості цих часток, як двовимірність, кіральність, нульова маса і відсутність щільності в спектрі, призводять до ряду нових електронних явищ. А інтеркалювання під графен атомів різного типу, в тому числі і вуглецю, може змінювати величину переносу заряду і ступінь гібридизації електронних станів для пари графен – підкладка [2, 3]. Проте для використання вуглецевих нанокластерів в якості елементної бази електронних приладів необхідно детально вивчити практичні аспекти, а саме: принципи процесу формування двовимірних структур; виділити групи можливих дефектів, та визначити причини їх виникнення; визначити їх механічні характеристики то що.

Процес формування починався з того, що над поверхнею оксиду кремнію формується так звана вуглецеве хмара. Вона складається з вільних атомів вуглецю,  $sp^1$  і  $sp^2$  фаз. Потім на поверхні формується перший кластер графіту. Його не відносить від поверхні тому, що він пов'язаний з поверхнею хімічним зв'язком. Однак відрив неминуче відбувається і острівцець починає інтенсивно рости. Вуглецевий газ проходить не тільки над острівцем, а і проникає під нього. Наступний шар починає своє зростання саме з атомів вуглецю, що проникли під острівці графена, а попередній шар у свою чергу піднімається вище на відстань у  $3,49 \text{ \AA}$  [4]. Коли кількість шарів перевищує два, газ починає проникати і між шарами, такими чином створюється додатковий тиск, за рахунок якого формуються сферичні «бульбашки», які спостерігались при роботі з відносно великими листами графену на підкладці з діоксиду кремнію [5]. У даній роботі розрахунковими і експериментальними методами досліджується вплив структури і властивостей підкладки з оксиду кремнію на топологію синтезованого на них графенового покриття товщиною більшою ніж один шар.

## Попередні дослідження та моделювання процесу формування нерівностей поверхні графенового покриття

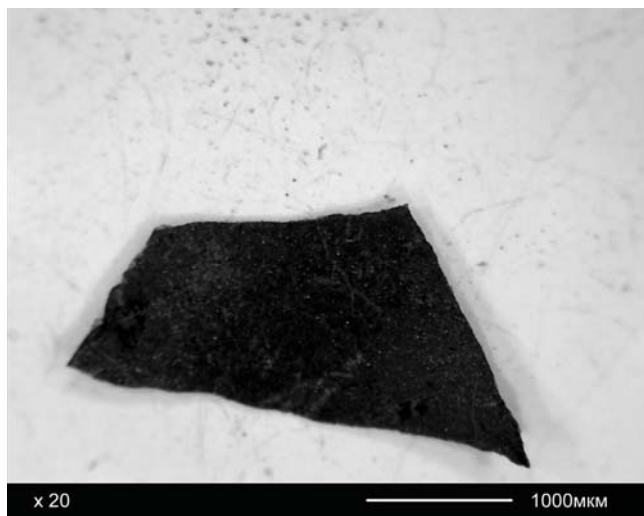


Рис. 1. Зображення зразків отримане на оптичному мікроскопі з 20-ти кратним збільшенням графенового покриття сформованого на оксиді кремнію

Досліджувані зразки (рис. 1) було виготовлено методом газо-термічного реактора, який поєднує в собі CVD і рідиннофазний методи. Базою вуглецю на ряду із метаном були, ще такі розчини, як: водний полівінілового спирту ( $-\text{СНОН}-\text{СН}_2-\text{СНОН}-$ )<sub>n</sub>, фенолформальдегідної смоли СФ-34ФА в ацетоні та клею БФ2 в етиловому спирті. На різних основах були сформовані зразки (рис.1) в середовищі газу - метану ( $\text{СН}_4$ ) при температурі 1100 1200°C і тиску нижче атмосферного. При цій температурі над поверхнею компактів та оксиду кремнію формується шар вуглецевого газу, а водень у свою чергу десорбується. При зниженні температури і парціального тиску газу гексагональних структури перестають формуватися. Товщина отриманих зразків із підкладкою не перевищувала 200мкм. В свою чергу верхній шар цього графенового покриття за теоретичними розрахунками не повинен був перевищувати 7-10 атомних шарів.

Для підтвердження наявності графену в дослідних зразках було проведено рентгенографічний аналіз. Дифрактограми зразків характеризується рентгенівськими лініями графіту

від базових площин (002), (004) і «Гало» (рис. 2).

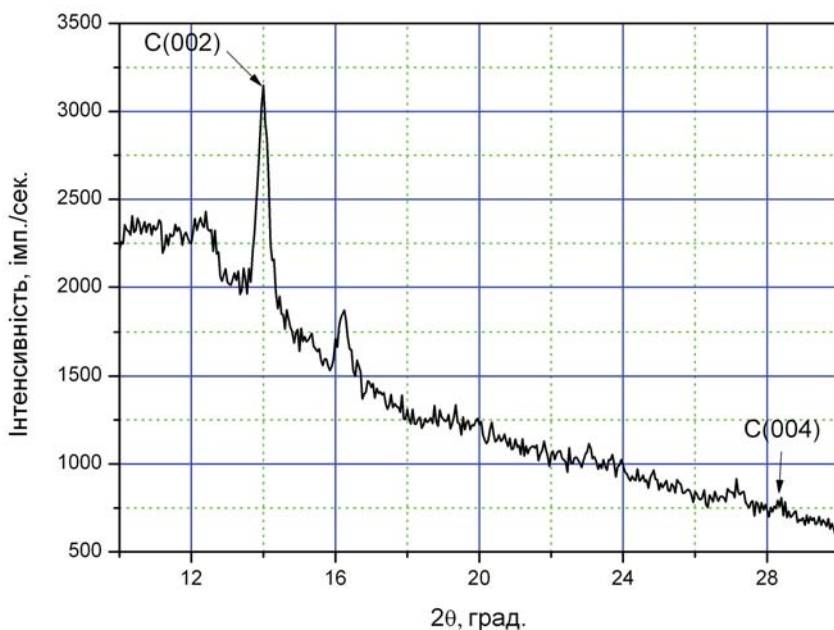


Рис. 2. Дифрактограма графенового покриття на оксиді кремнію, отримана на молібденовому випромінюванні

Відсутність симетрії рентгенівських ліній від базових площин графіту (002) і (004), а також наявність наплівів з боку менших кутів вказує на наявність у матеріалі вуглецевих фаз низької щільності. Проте це не аморфний графіт, про це свідчить низька інтенсивність дифракційної лінії від площини (004), яка становить лише 7 замість 50...80%, характерних для дифрактограм ізотропної кристалічної структури графіту [6]. Розмір областей ДКР ( $L_c$ ), розрахований по розширенню основної лінії (002), складає  $(260 \pm 25) \text{Å}$ . Кристалічна структура матеріалу не досконала:  $d_{002} = 3,4843 \pm 0,0005 \text{Å}$ ; ступінь графітуванні 0,09; ступінь впорядкування за базовими площинами 4%; ступінь тривимірного впорядкування становить досить висока 42%. «Гало» на дифрактограмі в області кутів 10...13° вказує на присутність в матеріалі до 8% аморфного вуглецю. Таким чином, зразок не являє собою піролітичний, або терморасширений графіт, така міжшарова відстань

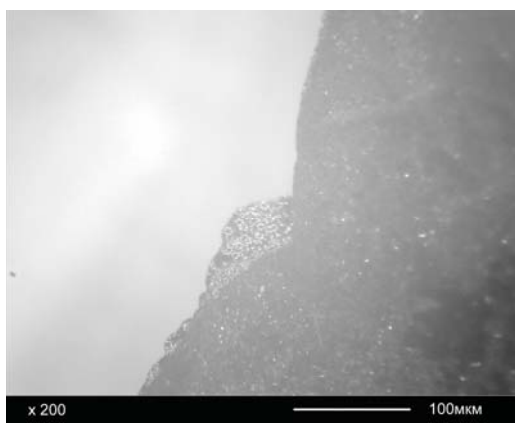


Рис. 3. Зображення графенового покриття отримане на оптичному мікроскопі із збільшенням в 200 крат на підкладці з оксиду кремнію

підтверджує, що це графен проте сукупна кристалічна структура зразку є недосконалою. Наявність 8% аморфного вуглецю підтверджує наявність чітко виражених границь між острівцевими утвореннями.

Первинні дослідження проводилися за допомогою оптичного (рис. 3) і електронного (рис. 4) мікроскопів. Це дозволило в достатній мірі розширити обсяг даних, що аналізуються.

Вже на початкових етапах досліджень з використанням оптичного мікроскопа (рис.3) було виявлено, що досліджувана поверхня володіє розвинутою топологією. Набір знімків із збільшенням в 40000 крат (рис.4), отриманих на JEOL JCM-5000 NeoScore™, показали наявність острівцевих структур покривають усю поверхню досліджуваних зразків. Розмір острівців і їх утворень змінюється в межах 100...1000нм.

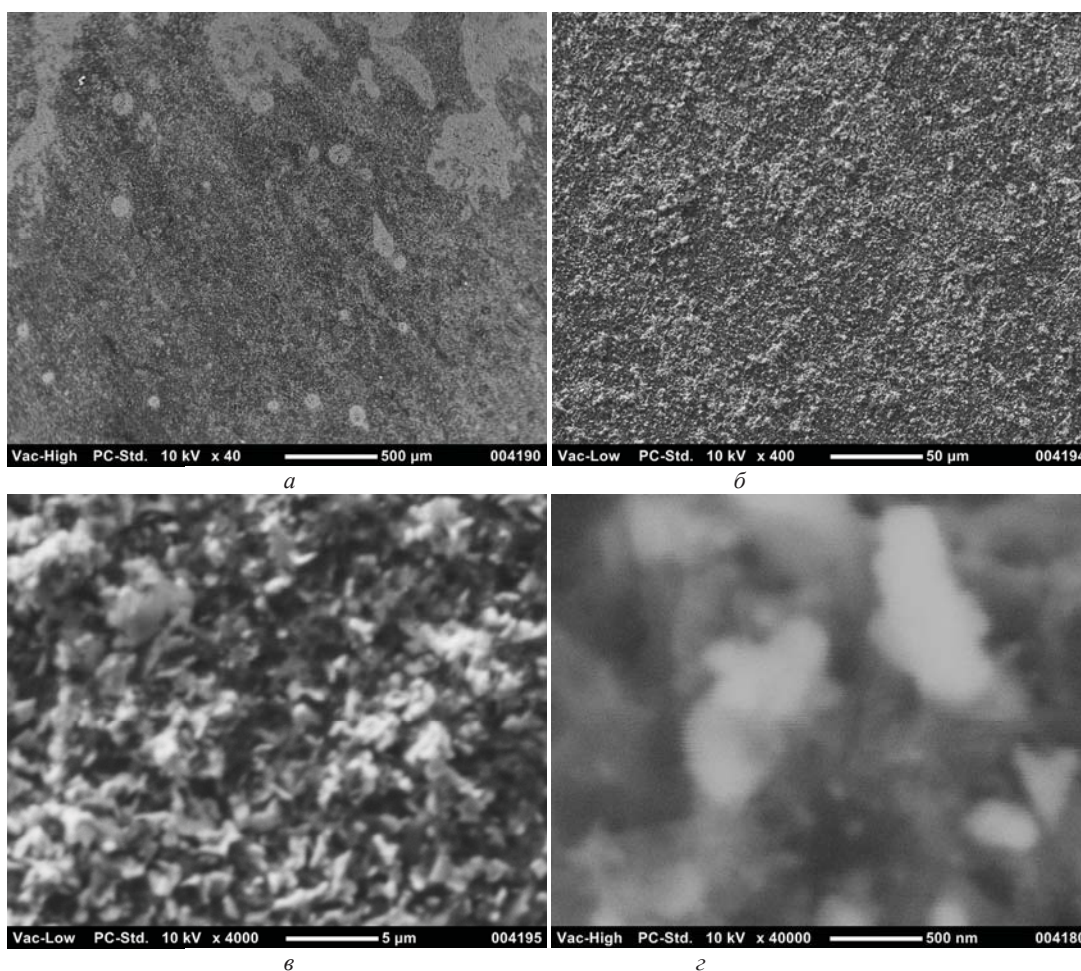


Рис. 4. Зображення графенового покриття отримане на електронному мікроскопі а) межа переходу плівка підкладки, б), в), г) характерні острівкові структури зі збільшенням до 40000 крат.

Процес початкового формування графенового покриття здійснюється в три етапи [7]. На першому етапі осідають окремі атоми і утворюються поодинокі  $sp^2$  і  $sp^3$  з'єднання, другий етап зводиться до утворення острівцевих структур з вуглецевих кластерів, і лише на третьому етапі з'являються перші графенові структури.

Сам процес формування багатoshарового графенового покриття мало чим відрізняється від початкового етапу формування графенових острівців, і заснований на фазовому переході першого роду. При осадженні на поверхню підкладки нових атомів вони стають або зародками нових графенових острівців або приєднуються до периметру вже існуючих, в результаті фазового переходу першого роду атоми вуглецю вбудовуються в

графенову сітку і утворюють суцільне полікристалічне покриття з наявністю яскраво-виражених кордонів (рис.5).

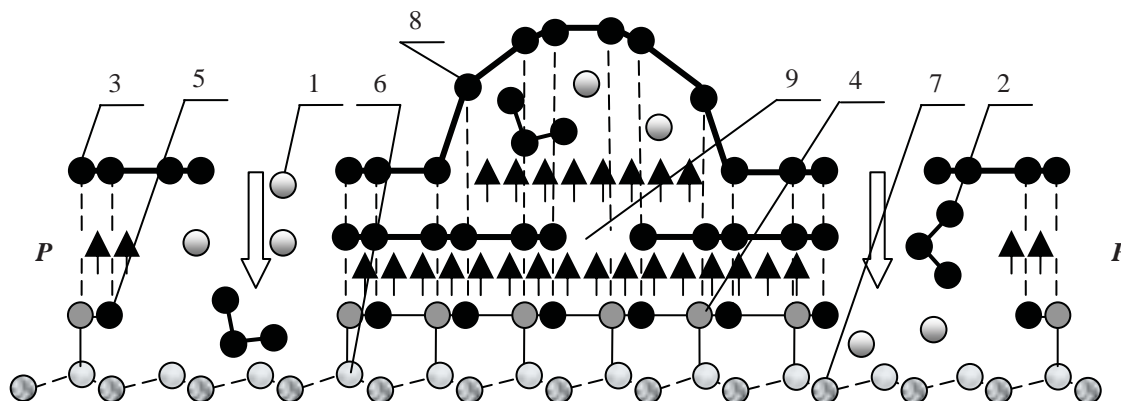


Рис. 5. Схема формування графенового покриття на оксиді кремнію: 1 - вільні атоми вуглецю або окремі ланцюжки  $sp^1$  фази, 2 - присутні у вуглецевому газі  $sp^2$  і  $sp^3$  фази, які забезпечують зростання наступних шарів графену, 3 - верхній шар графену схильний тиску, 4 - граничні атоми графенового острівця, 5 - новий шар графену який формується, 6 - кремній, 7 - кисень, 8 - сферичне утворення на верхніх графенового покриття (фулерен); 9 - дефект кристалічної будови типу вакансія

Навіть коли острівці зливаються, утворюється межа з аморфного графіту. Експериментатори припускають, що саме через цей кордон проникають атоми вуглецю під покриття шляхом його інтеркаляції, що грає важливу роль у процесах росту багатошарових плівок графену. Ці кордони так само стають лініями розривів при відшаруванні.

Розмір графенового острівця залежить від умов формування, проте кількісно його визначити не експериментально поки не представляється можливим. Так само інтерес викликає стабільність графенового покриття після нанесення і, не дивлячись на те, що товщина покриття всього в декілька атомних шарів, розмір острівців може досягати десятки і сотні мікрон.

Як вже зазначалось, поверхня графенового покриття має досить розвинену топологію, це підтверджують також і зображення отримані на електронному мікроскопі на JEOL JCM-5000 NeoScope™ (рис.4). Питання формування куполоподібних утворень (рис.5) в науковій літературі досі не розглядалися, тому моделі їх формування відсутні. Таким чином ми запропонували власну модель. Базою для цієї моделі є наступні твердження:

- багатошарове покриття складається із набору більше ніж трьох одного шару графену;
- утворення куполу починається в зоні вакансії нижнього шару за рахунок тиску вуглецевого газу (рис.5);
- твердість за Бриннелем в вертикальному напрямку рівна твердості графіту і складає 588 МПа [8];
- твердість в горизонтальному напрямку в 5,5 разів менша [8];
- фулерен – це оболонка сферичної форми з товщиною стінки набагато меншою за її радіус  $s \ll R$  [9];
- радіуси меридіонального і кільцевого перерізів дорівнюють радіусу кулі:  $R_1 = R_2 = R$  [9].

Таким чином, поставлена задача зводиться до випадку тонкостінної сферичної оболонки, навантажена внутрішнім газовим тиском  $p$  (рис.6), і стабілізується лише при виконанні умови  $\sigma_m \leq \sigma_T$ .

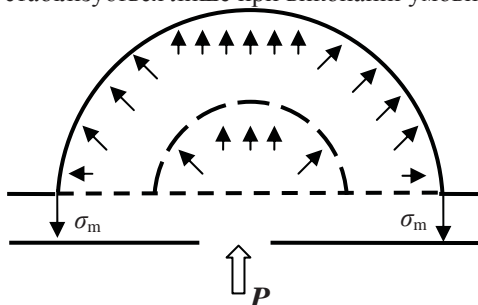


Рис. 6. Схема формування сферичного утворення на поверхні графенового покриття



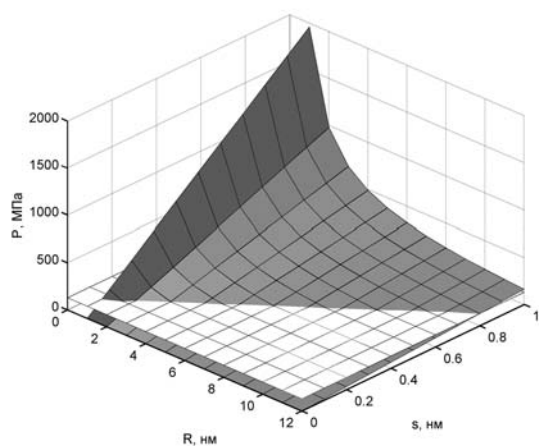
Як відомо, напруження в таких оболонках визначаються формулою [9]:

$$\sigma = \sigma_t = \sigma_m = P \cdot R / 2s. \quad (1)$$

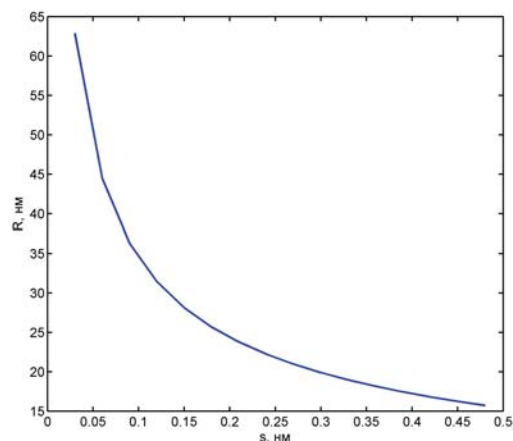
Проведемо нескладне математичне перетворення, а також підставивши значення границі текучості, отримаємо:

$$P(R, \delta) = \frac{20HB \cdot s}{6R}. \quad (2)$$

Дану залежність можна представити у вигляді тривимірної площини (рис.7,а), знизу вона буде обмежена максимальним значенням тиску, при якому не буде відбуватись відрив графену від нижнього шару. Перетин цих двох площин дасть криву (рис.7,б) залежності радіусу від товщини оболонки.



а



б

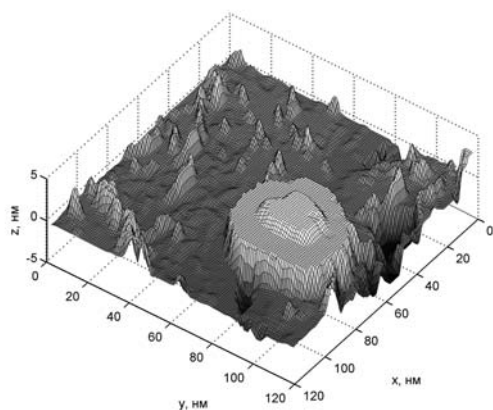
Рис. 7. Тривимірна залежність тиску від радіусу, та товщини стінки куполу

Як видно із залежності (рис.7,б) збільшення товщини оболонки призводить до зменшення радіусу. Так, наприклад, якщо деформуватись будуть два шари графену радіус зменшиться майже в два рази.

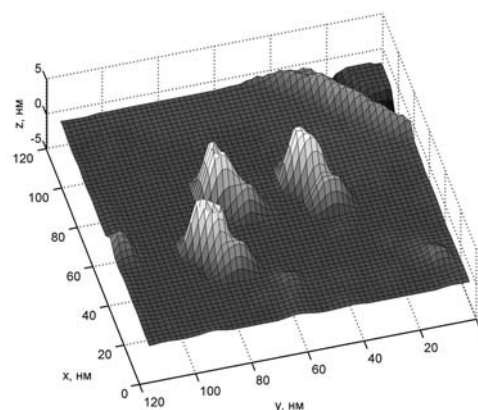
Попередні експерименти і моделювання дали часткові відомості про топографії поверхні у горизонтальній площині. Більш детальні дослідження проводилися на скануючому тунельному мікроскопі дозволяє отримувати тривимірні топограми. Параметри сканування вибиралися згідно раніше представленої в [10] моделі. Оскільки острівкові структури в горизонтальному напрямку не перевищують 1000нм, то було прийнято рішення про набір статистичних даних та отриманні серії сканів з кроком сканування 1, 2, 5, 10 і 20нм.

### Результати та обговорення

Дослідну базу складала серія експериментів на довільних ділянках, результуючі СТМ зображення представлені на рис. 8.



а



б

Рис. 8. СТМ зображення графенового покриття при різних площах сканування а) 120x120нм, б) 60x60нм

Експериментально було підтверджено островкові будову покриття. Вони за формою периметра виявилися близькі до еліпсу (рис.8,а), малий радіус яких приблизно дорівнює 250нм, а великий може досягати 600нм. Хоча зустрічаються і зовсім маленькі фактично круглі за формою радіусом до 200нм. Дослідження так само ускладнюються тим, що острівці розташовані довільно в просторі, що пов'язано з нерівностями поверхні підкладки і деформаціями, що виникли у наслідок відшарування графена від підкладки.

На поверхні острівцевих утворень, при всіх площах сканування, були виявлені сферичні утворення, радіус яких змінюється від 20 до 32нм, що відповідає багатошаровим фуллеренам зовнішній шар якого C<sub>540</sub> і C<sub>980</sub> (рис.8,а). Так само при мінімальній площі сканування 60х60нм, були виявлені циліндричні утворення, діаметр яких складає всього лише 1,5нм, що відповідає вуглецевим одношаровим нанотрубкам малого радіусу, видима довжина таких утворень не перевищувала 10нм (рис.8,б). Також було проведено фрактальний аналіз перетину сферичних утворень з метою обчислення радіусів їх основ. Результати даних експериментів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

## Значення радіусів сферичних утворень на поверхні графенового покриття.

Радіус сфери R, нм	Графенове покриття на SiO <sub>2</sub>				
	1	2	3	4	5
Розрахунок	19,6	19,6	19,6	32,8	32,8
Експеримент	20,0	20,4	19,0	31,6	32,0
Похибка, %	2,04	4,08	3,06	3,65	2,43

Як ми можемо побачити за даними табл. 1 середня похибка запропонованої дослідниками моделі складає лише 3%, що може охарактеризувати її як достатньо ефективну.

**Висновки**

Результати експериментальних досліджень показали, що на поверхні острівцевих утворень при всіх площах сканування, були виявлені сферичні утворення, радіус яких змінюється від 20 до 32нм, що відповідає багатошаровим фуллеренам, зовнішній шар яких C<sub>540</sub> і C<sub>980</sub>. А так само при мінімальній площі сканування 60х60нм, були виявлені циліндричні утворення діаметр яких складає всього лише 1,5нм, що відповідає вуглецевим одношаровим нанотрубкам малого радіусу, видима довжина таких утворень не перевищувала 10нм. Запропонована модель також показала високу збіжність з експериментальним результатом.

***Аннотация.** Статья посвящена проблемам формирования ультратонких многослойных графеновых покрытий. Целью работы является определение природы возникновения неровностей полусферической формы, что нашей исследовательской группой связывается с давлением углеродного газа. Для решения поставленной задачи разработана физико-математическая модель формирования рельефа поверхности под влиянием давления углеродного газа. Разработанная методика позволяет на основе деформационной теории определить максимальный размер полусферы в зависимости от материала подложки. Представлены результаты исследования графенового покрытия методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с полупроводниковым алмазным острием. Для обработки экспериментальных данных использовался фрактальный анализ горизонтальных сечений топограмм. На поверхности графеновых островков были найдены сферические образования диаметром от 20 до 32нм. Экспериментальные данные сравнивались с аналитическими данными, полученными на основании разработанной модели. Расхождение между экспериментальными данными и моделью составляют 3%.*

***Ключевые слова:** графеновое покрытие, напряжённо-деформированное состояние, сканирующий туннельный микроскоп, алмазное острие.*

***Abstract.** The article investigates the formation of ultrathin multilayer graphene coatings. The aim is to determine the nature of the irregularities hemispherical shape that our research group associated with the pressure of the carbon gas. To solve this problem developed physicomathematical model of the surface topography by the pressure of the carbon gas. The developed method allows to determine the basis of the deformation theory of the maximum size of the hemisphere, depending on the substrate material. The results of studies of the graphene coating by scanning tunneling microscopy (STM) with a semiconducting diamond tip. Analysis of experimental data used fractal analysis horizontal topograms cut. On the surface of graphene islands were found spherical formations diameter from 20 to 32nm. The experimental data were compared with the analytical data obtained on the basis of the developed model. The discrepancy between the experimental data and the model is 3%.*

***Keywords:** graphene coating, stress-strain state, scanning tunnelling microscope, diamond tip.*

**Бібліографічний список використаної літератури**

1. N'Diaye A.T. et al., Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene Moire on Ir(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. - 97, 21. – p.215501-215505.
2. Grüneis A. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface / A. Grüneis, D.V. Vyalikh // *Phys. Rev. B* – 2008. – Vol. 77. – pp. 193401-193404.
3. Стародубов А.Г. Интеркаляция атомов серебра под монослой графита на поверхности Ni(111) / М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, В.К. Адамчук // *ФТТ.* – 2004. – 46, 7. – с.1300-1305.
4. W.A. de Hee, Epitaxial graphene / C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez // *Sol. State Commun.* – 2007. – 143. – p.92.
5. Georgiou T. Graphene bubbles with controllable curvature / L. Britnel, P. Blake, R.V. Gorbachev, A. Gholinia, A.K. Geim, C. Casiraghi and K.S. Novoselov // *Appl. Phys. Lett.* – 2011, - 99,9. – p.093103-093106.
6. Гурин В.А. Кристаллическая структура пирографита и католитически осаждённого углерода / В.А. Гурин, С.В. Габелков, Н.С. Полтавцев, И.В. Гурин, С.Г. Фурсов // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2006. – с.195-199.
7. Piyasov V. Materials for spintronics: magnetic and transport properties of ultrathin (monolayer graphene)/MnO(001) and MnO(001) films / V. Piyasov, B. Meshi, A. Ryzhkin, I. Ershov, I. Nikiforov and A. Ilyasov // *Journal of Modern Physics.* – 2011. – vol. 2, No. 10 – pp.1120-1135.
8. Хейфец Л.И. Математическое моделирование процесса термического расширения интеркалированного графита / Л.И. Хейфец, В.Л. Зеленко // *Методическое руководство.* - Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. - 49 с.
9. Тимошенко С.П. Пластины и оболочки. / С.П. Тимошенко, С.П. Войновский-Кригер // М.: Наука, 1966, - 636с.
10. Цысарь М.А. Компьютерное моделирование формирования трёхмерного изображения поверхности пиролитического графита в методе сканирующей туннельной микроскопии с использованием алмазного острия, легированного бором // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С.55-64.

**References**

1. N'Diaye A.T. et al., Two-dimensional Ir cluster lattice on a graphene Moire on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.* 2006. 97, 21. p.215501-215505.
2. Grüneis A. Vyalikh D.V. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface. *Phys. Rev. B* 2008. Vol. 77. pp. 193401-193404.
3. Starodubov A.G., Medvetskii M.A., Shikin A.M., Adamchuk V.K. Intercalation of silver atoms under a graphite monolayer on Ni(111). *Physics of the Solid State.* 2004. 46, 7. p.1300-1305.
4. C. Berger, X. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez. W.A. de Hee, Epitaxial graphene. *Sol. State Commun.* 2007. 143. p.92.
5. Georgiou T., L. Britnel, P. Blake, R.V. Gorbachev, A. Gholinia, A.K. Geim, C. Casiraghi and K.S. Novoselov Graphene bubbles with controllable curvature. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 99,9. p.093103-093106.
6. Gurin V.A., Gabelkov S.V., Poltavtsev N.S., Gurin I.V., Phursov S.G. Crystal structure of pyrographite and catalytically deposited carbon. *PAST.* 2006. No.4. pp.195-199.
7. Piyasov V., Meshi B., Ryzhkin A., Ershov I., Nikiforov I. and Ilyasov A. Materials for spintronics: magnetic and transport properties of ultrathin (monolayer graphene)/MnO(001) and MnO(001) films. *Journal of Modern Physics.* 2011. vol. 2, No. 10. pp.1120-1135.
8. Kheifets L.I. Mathematical simulation of intercalated graphite particle expansion under heating. *methodological guide.* Moscow, MSU by M.V. Lomonosov, 2008. 49p.
9. Timoshenko S.P., S. Woinowsky-Krieger *Theory of Plates and Shells.* Moscow: Nauka. 1966. 636p.
10. Tsysar M.A. Computer simulation of the formation of three-dimensional image of the pyrolytic graphite surface by scanning tunneling microscopy using a boron-doped diamond tip. *Journal of Superhard Materials.* 2011. vol.33. p.186-192.

Подана до редакції 08.08.2013