

ГРАФЕН

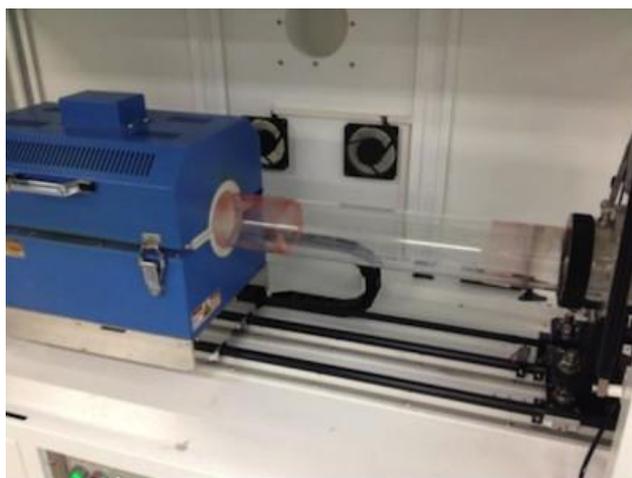
Особенность графена — высокая подвижность носителей заряда. Графен отличается высочайшей теплопроводностью, электропроводностью и способностью изменять эти свойства в зависимости от модификации своей структуры и от природы внешних воздействий. Поэтому графен и его производные часто рассматриваются как перспективные компоненты электронных устройств нового типа и химических сенсоров.

Например, присоединение к плоскости графена различных функциональных групп не только изменяет электронную проводимость этого материала, но и обеспечивает ему избирательное сродство к определенным молекулам из внешней среды, в том числе биологическим. Свойства графена можно изменить и за счет замещения части его атомов углерода на другие атомы, в частности кремний или германий.

Здесь я вкратце опишу процесс, используемый для роста (синтеза) графена методом CVD.

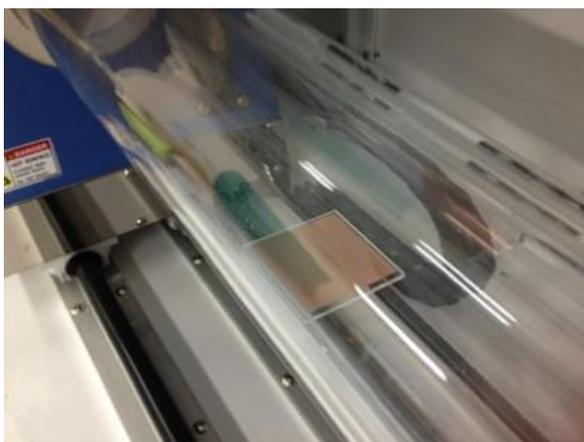
На самом простом уровне синтез графена требует двух стадий: 1) Рост графена на поверхности катализатора; и 2) Перенос графена на другую поверхность. Хотя в научной литературе описано много катализаторов на которых можно растить графен, наиболее часто используют фольгу из меди или никеля: медь для роста однослойного и никель для многослойного графена.

Система CVD используется для роста графена на фольге из меди или никеля:



Позже в статье будут описаны со сравнением несколько разных CVD-систем от разных производителей.

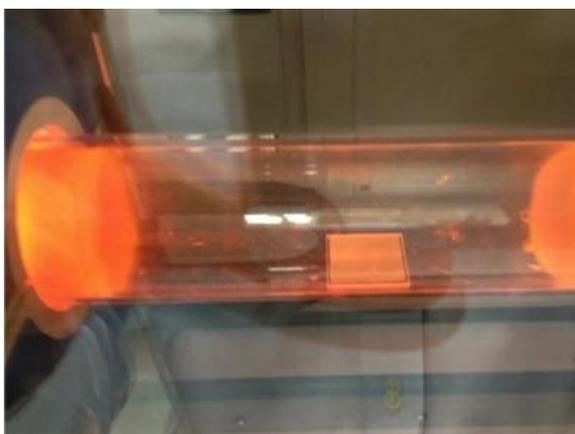
Медная фольга (образец) помещается в реактор (камеру), обычно сделанную из кварца:



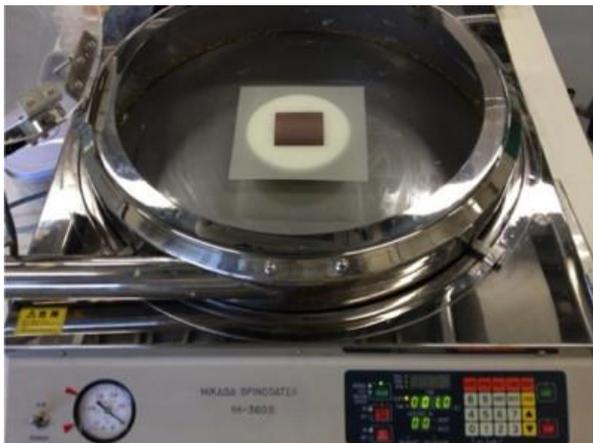
В условиях пониженного давления в реакторе (вакуума) происходит нагрев до примерно 1000°C и в реактор подается смесь из водорода и углерод-содержащего газа (метана, пропана, ацетилена и др.):



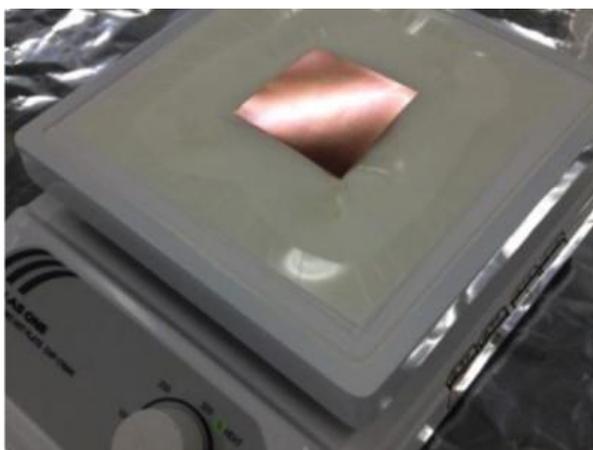
После стадии роста графена идет стадия быстрого остывания медной фольги (образца). У разных производителей эта стадия организована по-разному: некоторые отодвигают резистивную печь (PlanarTech), другие (FN, Moorfield) включают сильный обдув реактора



На поверхность образца наносят полимерный состав (пленку), такую как PMMA:



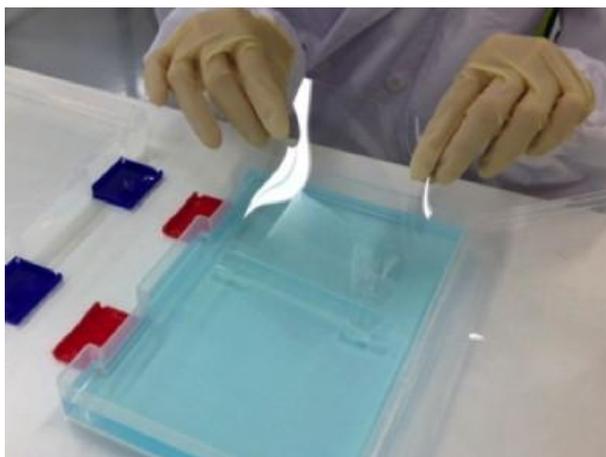
Этот полимер отжигают на горячей плите:



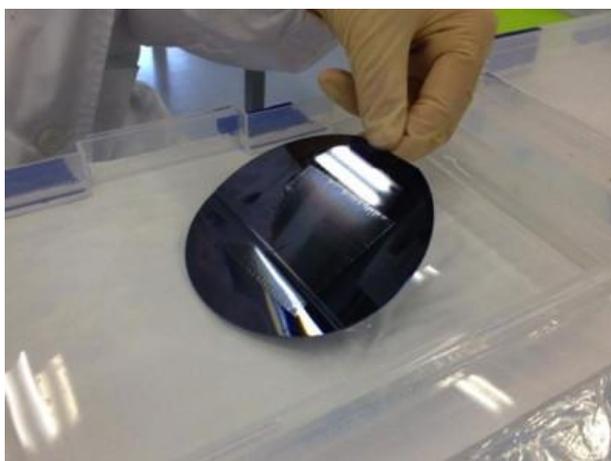
Медную фольгу удаляют, стравливая ее, оставляя только графен с полимерной пленкой:



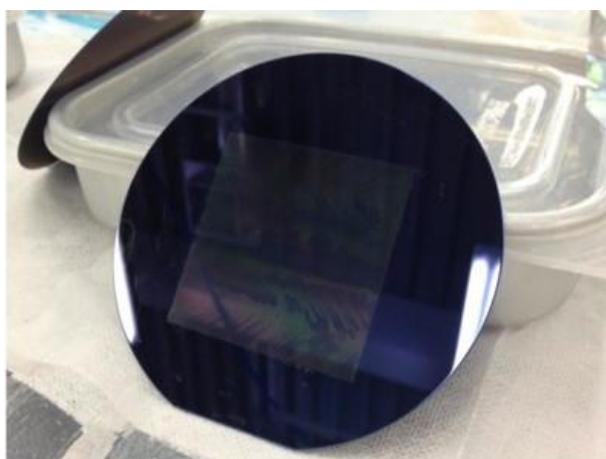
Далее образец очищают и споласкивают в деионизованной воде:



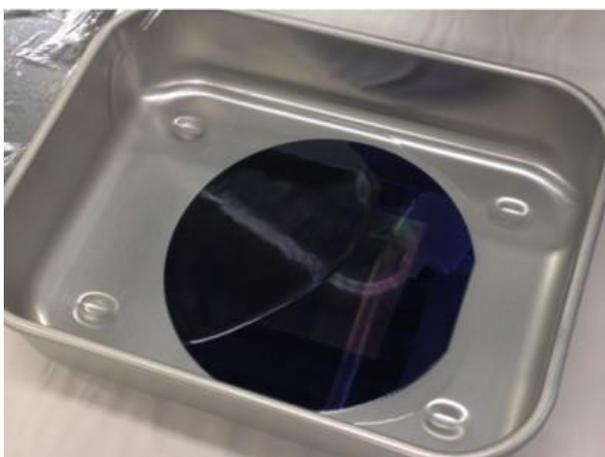
Образец перемещают на требуемую поверхность, например на подложку SiO₂:



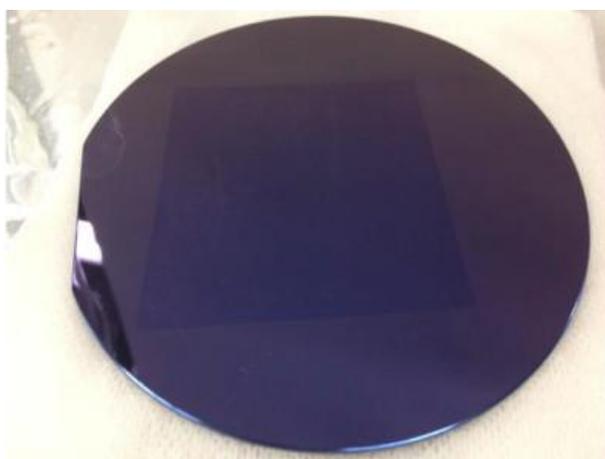
После перемещения образец сушат:



А затем удалят поддерживающую полимерную пленку ацетоном или другим подходящим растворителем:



На поверхности подложки находится пленка графена:



Для роста (синтеза) графена наша компания предлагает несколько разных установок от трех производителей из Англии, США и Ю.Кореи:

- 1) nanoCVD-8G
- 2) EasyTube_101 (ET_2000 & ET_3000)
- 3) PlanarGrow

1. Производитель **Moorfield** (Великобритания). Модель **nanoCVD-8G**

Настольная, компактная CVD-установка. Вид на фото ниже, рядом стоит телефон для понимания размеров.



Кратко по характеристикам:

Подложкодержатель (область куда можно положить Ваш образец) = 20x40 мм

Температура нагрева 1100°C (но можно попросить сделать нагрев до 1200° C)

Хорошая воспроизводимость результатов.

Особенности:

1) Нагреватель

Нагрев образца осуществляется изнутри вакуумной камеры встроенным в подложкодержатель нагревателем. Его масса невелика, поэтому при его выключении он быстро остывает.

2) Камера вакуумная (реактор)

Выполнена из нержавеющей стали и для ускорения остывания образца в нужной стадии цикла синтеза графена обдувается снаружи потоком воздуха из встроенного вентилятора. Такая схема нагрева образца называется «реактор с холодными стенками».

Общее впечатление: У Мурфилда неплохая настольная установка, но она ограничена тем, что выполнена для работы только для роста графена, если Вы планируете растить и углеродные нанотрубки (УНТ) Вам нужно покупать вторую такую установку в дополнение к первой. В этой установке только 3 газовых линии и ее нельзя нарастить под синтез других структур. Экран управления – монохромный и простоват. Управление через экран простое и не требует много времени на обучение и весь цикл синтеза полностью автоматизирован. Программирование процесса посредством установки контрольных интервалов (setpoints) в которых оператор указывает какая должна быть температура в этом интервале и нужные потоки газов.

Хорошая установка для надежно воспроизводимого синтеза углеродных наноструктур, настольная, компактная, вес всего 27 кг, но кажется немного дороговатой для такой небольшой установки. Синтезирует только графен или только УНТ и практически там нет опций (можно выбрать только мощность внешнего вакуумного насоса)

1. Производитель **Firstnano** (США). Модель **EasyTube_101**

У компании **Firstnano** большой выбор серийных CVD-установок, на которых можно осуществлять синтез графена. Они даже делают установки для графена под пластины в 300 мм с возможностью их допирования разными материалами с подачей газов или из твердотельных источников (тиглей). У них самый широкий выбор опций и дополнений к установкам, который сильно расширяет возможности каждой установки для синтеза тех или иных структур.

Настольная CVD-установка, самая компактная в серии. Вид на фото ниже, рядом стою я для понимания размеров.



Это полностью автоматизированная установка: надо положить образец на подложкодержатель и нажать кнопку загрузки. У Мурфилда, к примеру, нужно рукой продвинуть фланец на котором консольно закреплен подложкодержатель для закрывания камеры. На фото ниже красной стрелкой показан подложкодержатель Firstnano – это трубка с площадкой под образец, выполненная из высокочистого кварца с такими размерами, что можно положить либо 2 образца 25 x 25 мм или один 25 x 50 мм



Также особенностью подачи газов в установке ET-101 является то, что они смешиваются заранее и подаются через кварцевую трубочку прямо сверху и непосредственно к образцу. На фото выше желтым цветом показана эта трубочка подачи газов.

Особенностью установки ET-101 является разветвленная газовая система, показана на фото ниже. В стандарте идет 4 газовых линии, можно нарастить до 8-и. Установка может синтезировать наноструктуры как при атмосферном, так и при пониженном давлении в реакторе. Имеется большое количество опций (см. брошюру): Брошюра на английском языке: [ET101.pdf](#)



На фото выше показан газовый шкаф установки ET-101 – видно 4 входных газовых линии и одна линия подачи жидкого прекурсора – внизу стоит испаритель-барботер (он нужен для подачи паров воды в реактор – это нужно для роста сверхдлинного массива углеродных нанотрубок). Металлический цилиндр в средней части фото и справа- это молекулярное сито (предотвращает попадание углеродных остатков, хлопьев в вакуумный насос)

Кратко по характеристикам:

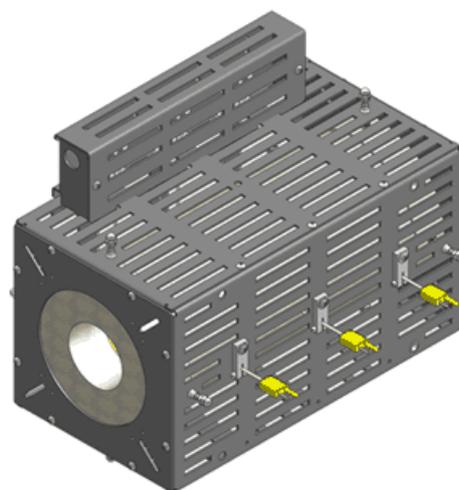
Подложкодержатель (область куда можно положить Ваш образец) = 25x50 мм
Температура нагрева 1100°C (но можно попросить сделать нагрев до 1200° C)
Великолепная воспроизводимость результатов.

Особенности:

1) Нагреватель

Нагрев образца осуществляется снаружи вакуумной камеры (реактора) внешней резистивной печью (или ИК-лампами – опция)

Резистивная печь в стандарте – 3-х зонная с управлением температурой в каждой зоне и температурной однородностью $\pm 1\%$ вдоль образца



2) Камера вакуумная (реактор)

Выполнена из высокочистого кварца в виде трубы внутренним диаметром 40 мм и для ускорения остывания образца в нужной стадии цикла синтеза графена обдувается снаружи потоком воздуха из встроенного вентилятора. Это так называемый реактор с горячими стенками.

Примечание: цикл быстрого остывания в синтезе графена на медной фольге не совсем нужен, можно получить и 1-о и 2-х слойный графен без проблем. На никеле будет посложнее получить тонкий графен и быстрое остывание явно потребуется.

Общее впечатление: Это самая «навороченная» из 3-х описанных здесь установок, можно осуществлять синтез разных структур, применять большое кол-во газов и паров жидких прекурсоров. Система полностью автоматизирована и управляется через компьютер с возможностью написания довольно сложных рецептов (программ). Такую установку под графен мы поставили в Рижский Университет и там на ней с первого дня по встроенному рецепту осуществили рост графена и одно и многослойного.

Наряду с опциями к самой установке Firstano предлагает еще газовые шкафы для газовых баллонов, скрубберы для кондиционирования выходящих газов, газовые линейки, т.е. полный комплект для полноценного функционирования выпускаемых ими CVD-систем.

Очень надежная и хорошая установка. Бюджет на нее чуть выше чем на Мурфилд, но при работе на установке понятно за что заплачены деньги.

1. Производитель **NT-Planet** (Южная Корея). Модель **planarGrow-4S**

Производит установку Южная Корея, но корейцы ее сами не продают – продажи и маркетинг установки делает американская компания **PlanarTech**.

Это также напольная установка, ее вес 500 кг. Конструкция похожа на ET_101: горизонтальный кварцевый реактор и резистивная печь, но дизайн – открытого типа. См фото ниже:



Кратко по характеристикам:

Подложкодержатель (его нет – в камеру помещают просто кусок медной фольги металлической кочергой, синтез графена идет на фольге), но можно заказать полочку из кварца, куда можно класть свои образцы

Температура нагрева 1100°C

Хорошая воспроизводимость результатов.

Особенности:

1) Нагреватель

Нагрев образца осуществляется снаружи вакуумной камеры (реактора) внешней резистивной печью

Резистивная печь в стандарте – 1-х зонная

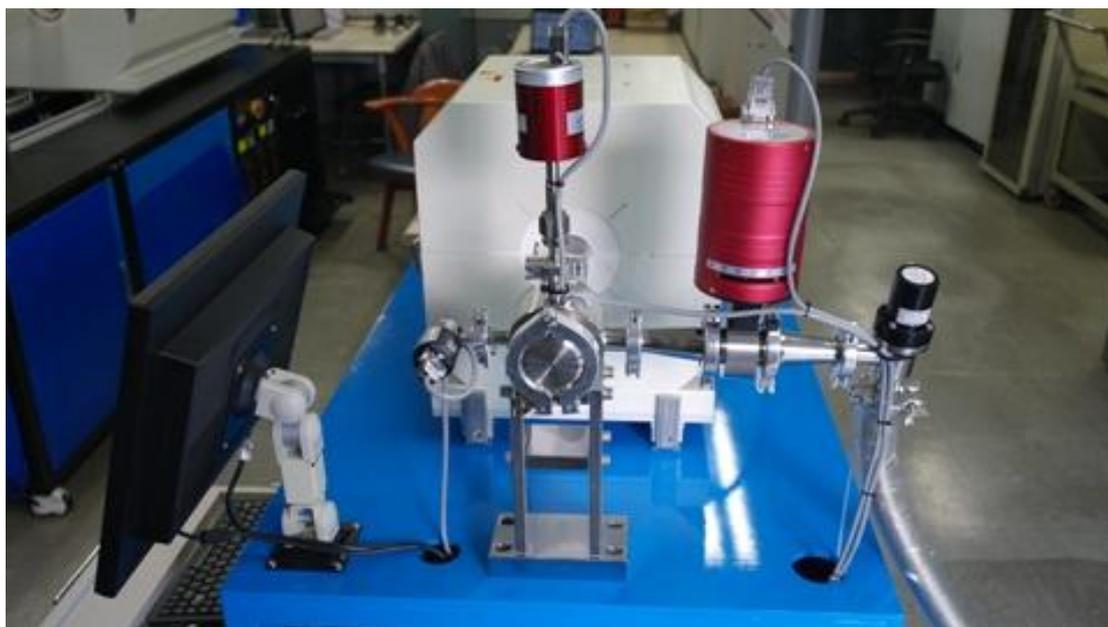
2) Камера вакуумная (реактор)

Выполнена из высокочистого кварца в виде трубы

Еще особенности:

- 1) Можно выбирать диаметр используемого реактора
- 2) Можно выбрать одно или 3-х зонную печь (на фото 1-зонная)
- 3) Резистивная печь в цикле быстрого остывания при синтезе графена уезжает в сторону, на другой конец кварцевого реактора
- 4) В стандарте идет 3 газовых линии для графена и можно добавить только еще одну линию для синтеза УНТ

Фото вида сбоку:



Общее впечатление: Это хорошая установка, компоненты все корейские и очень хорошего качества, без всякой экономии на мелочах, мы в этом разбираемся. Управление автоматическое, но образец нужно размещать в реакторе вручную и закрывать фланец. Эту установку наша компания поставила и запустила здесь в Москве в МЭИ и в процессе запуска был получен образец однослойного графена на медной фольге. В линейке производителя еще много систем под графен и др. – например, производитель предлагает установку, где подложки по 100 мм вводятся из накопителя загрузочной камеры в реактор, там есть функция их вращения и установлен блок ВЧ плазмы – подобную установку они сделали для Королевского колледжа в Лондоне.

Бюджет на установку самый экономный из 3-х описанных установок.

И вкратце еще немного об остальных моделях компании Firstnano:

Кратко по 3-м установкам:

EasyTube_101

Реактор там небольшой – можно загрузить образец 25 x 50 мм или два размерами 25 x 25 мм

Нагрев может быть как резистивный (наиболее часто применяемый), так и инфракрасный

До 8 входных газовых линий (4 в стандарте), можно применять подачу из испарителя-барботера жидких прекурсоров

Работа как при атмосферном давлении в реакторе (так и при пониженном – опция)

Нагрев до 1100 С

Вкратце – это установка с невысокой ценой для исследователей с ограниченным бюджетом, НО ЕЕ МОЖНО ПРИМЕНЯТЬ ДЛЯ БОЛЬШОГО КРУГА ЗАДАЧ: УНТ, Графен, нанопровода, оксиды, нитриды, процессы диффузии, отжига и др.

Такая установка была поставлена в Рижский Университет под углеродные структуры (графен). Подробнее тут: [CVD ET 101 Firstnano Рижский Университет.pdf](#)

Подробнее о самой установке здесь: <http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/cvd/firstnano/easytube101.html>

EasyTube_2000

Реактор там тоже небольшой – но можно загрузить образец уже чуть больше: 50 x 50 мм или диаметром 50 мм

Нагрев может быть как резистивный (наиболее часто применяемый), так и инфракрасный

До 8 входных газовых линий (4 в стандарте), можно применять подачу из испарителя-барботера жидких прекурсоров

ПОЯВЛЯЕТСЯ ВОЗМОЖНОСТЬ РАБОТЫ С ТВЕРДЫМ ПРЕКУРСОРОМ ИЛИ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО В СЕЧЕНИИ РЕАКТОРА

Работа как при атмосферном давлении в реакторе (так и при пониженном – опция)

Нагрев до 1100 С

Вкратце – это установка с доступной ценой для исследователей с ограниченным бюджетом и чуть более расширенным функционалом: УНТ, Графен, нанопровода, оксиды, нитриды, процессы диффузии, отжига и др. Такая установка стоит, например, в МИЭТе (Зеленоград) под углеродные структуры

Подробнее здесь: <http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/cvd/firstnano/easytube2000.html>

EasyTube_3000

Реактор там может быть нескольких типоразмеров и формы – можно загрузить как один образец до 150 мм, так и несколько подложек вертикально

Нагрев может быть как резистивный (наиболее часто применяемый), инфракрасный и ВЧ

До 12 входных газовых линий (4 в стандарте), можно применять подачу из испарителей-барботеров до 4-х жидких прекурсоров
Работа как при атмосферном давлении в реакторе (так и при пониженном – опция)

Нагрев до 1100 С при резистивной печи и до 1500 С при ВЧ

Масса интересных опций: вращение подложки, UHV-вакуум, загрузочная камера, использование источника плазмы, использование твердых прекурсоров
Вкратце – это установка для любых задач

Такая установка была поставлена в Северо-Кавказский Федеральный Университет под SiC структуры. Подробнее тут:

[CVD ET 3000 Firstnano СКФУ.pdf](#)

Подробнее о самой установке здесь: <http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/cvd/firstnano/easytube3000.html>