

Экспресс метод анализа морфологических параметров графеновых покрытий на медной подложке

О.В. Соболев¹, И.Н. Колупаев¹, А.В. Мураховский¹,
В.С. Левицкий², Т.С. Кольцова³, М.В. Козлова³, Т.В. Ларионова³, В.О. Соболев³

¹ Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичева, 21, 61002 Харьков, Украина

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ",
ул. Профессора Попова, 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, 19525 Санкт-Петербург, Российская Федерация

(Получено 30.06.2016; в отредактированной форме – 22.11.2016; опубликовано online 29.11.2016)

Для получения слоев графена на медной подложке использована CVD технология в газовой смеси метана, водорода и аргона. Наряду с традиционными методами исследования морфологии роста, такими как спектроскопия комбинационного рассеяния света и атомно-силовая микроскопия, в работе для экспресс оценки степени заполнения и удельной площади областей графена использовался метод многопороговых сечений с 3-х мерным представлением изображения оптической микроскопии, где в качестве третьей оси Z используется шкала интенсивности. На основе полученных результатов сделаны выводы о закономерностях формирования графеновых слоев. Выявлено наличие наиболее вероятных площадей формирования графеновых доменов ($\sim 13 \text{ мкм}^2$) при небольшом времени (10-20 минут) процесса получения. Увеличение времени процесса до 30 минут сопровождается повышением однородности распределения площадей формируемых доменов графена в диапазоне до 200 мкм^2 при высокой их фрактальной размерности в диапазоне значений $HD 1,82 \dots 2,0$.

Ключевые слова: Графеновые покрытие на меди, Технология CVD, Спектры комбинационного рассеяния, Оптическая микроскопия, Морфология покрытий, Компьютерная обработка, Мультипороговый анализ, Условия зарождения

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(1\)\).04013](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(1)).04013)

PACS numbers: 81.05.Uw; 61.05. – a, 64.70.Nd

1. ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес, проявляемый в настоящее время к графену, как к функциональному материалу, связан с рядом его уникальных свойств (электронных, оптических, механических и др. [1]). Синтез графена на медной подложке методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных методов получения системы подложка/графеновое покрытие большой площади [2, 3] для практического применения. Основой метода в данном случае является контролируемый процесс разложения летучего углеродсодержащего соединения с целью создания условий для осаждения его на поверхности подложки и обеспечения устойчивого роста слоя с заданными структурными характеристиками.

Основной технологической проблемой остается управление числом слоев и дефектностью осаждаемых графеновых покрытий. Решение этой проблемы осложнено отсутствием прямой корреляции между временем нанесения слоев графена и их числом, в то время как увеличение давления при синтезе приводит к росту дефектности и толщины формируемого материала. Все это делает необходимым осуществление надежного контроля формирования графеновых слоев, сочетающего объективность и оперативность, а также позволяющего уточнить физические механизмы роста доменов графена.

Наиболее используемые в настоящее время методы спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и атомно-силовой микроскопии в существен-

ной мере могут быть дополнены оптической микроскопией (при соответствующей программной обработке изображений), которая значительно доступнее и по сравнению с первыми двумя.

Данная работа посвящена оценке возможностей использования метода многопороговых сечений для обработки оптических изображений поверхности с целью установления закономерностей роста, а также контроля однородности и сплошности покрытия.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов слои графена выращивались CVD методом в смеси газов метана, водорода и аргона на подложке из медной фольги (Alfa Aesar, толщина 25 мкм) при температурах до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 1 изображена схема прохождения газового потока смеси газов (метана, водорода и аргона) на поверхности катализатора Cu при температуре синтеза ($\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

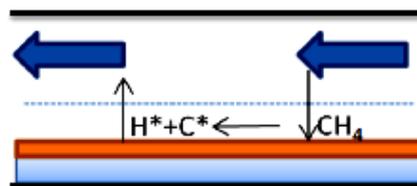


Рис. 1 – Схема прохождения газового потока смеси газов (метан, водород и аргон) на поверхности катализатора Cu

При данной температуре метан из газовой фазы диффундирует к поверхности через пограничный

слой, адсорбируется на поверхности катализатора, разлагается с выделением атомарного углерода, который диффундирует на поверхности меди. Процессы, которые происходят на поверхности, в значительной степени зависят от температуры подложки, а также от скорости подачи углерода на поверхность.

Необходимой операцией перед синтезом является предварительный отжиг медной подложки (рисунок 2). Полированная медная подложка отжигается в смеси аргон-водород для восстановления поверхности и роста медных зерен.

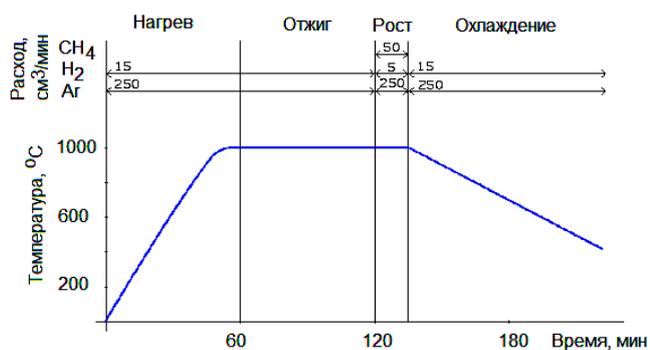


Рис. 2 – Технологический режим синтеза слоя графена на медной подложке

Процесс проводился при пониженном общем давлении 2,4 мбар. Полированная медная подложка отжигалась в смеси аргон/водород при расходах 250 и 15 см³/мин, соответственно, для восстановления поверхности и роста зерна меди. Далее осуществляли синтез в течение 5...30 минут, при этом расход водорода снижался до 5 см³/мин, а метан подавали со скоростью 50 см³/мин.

Для изучения полученных графеновых слоев использовался комплексный анализ данных спектроскопии КРС, оптической и атомно-силовой микроскопии. Спектры КРС были получены при комнатной температуре в геометрии «обратного рассеяния» на спектрометрической установке LabRAM HR-800, укомплектованной конфокальным микроскопом. Измерения проводились при следующих условиях: длина волны возбуждающего излучения 532 нм, мощность лазерного излучения на поверхности образцов составила 2,0 мВт в пятне диаметром ~ 1 мкм.

Для исследования динамики роста островков графена в зависимости от температуры подложки и времени осаждения использовался метод оптической микроскопии с компьютерной обработкой изображений.

Для получения необходимой информации при анализе оптического изображения поверхности роста использовался метод многопороговых сечений в основе которого лежит 3-х мерное представление оптического изображения, где в качестве третьей оси Z используется шкала интенсивности. При делении ее на соответствующее число участков (порогов) появляется возможность оценки морфологических параметров каждого из сечений [4]. Результаты комплексной обработки оптических изображений методом многопороговых сечений приведенные в работе [5] для диборидных покрытий, находящихся в процессе спинодального распада [6] и для многоэлементных (высокоэнтропийных) нитридов [7] дают основания

считать, что такой метод может быть эффективно использован для необходимого экспресс анализа в системе роста графеновых слоев на медной подложке.

Обработка изображений проводилась в среде MATLAB – как процедура сегментации островков графена (IPT), так и статистической обработки (Statistics). После выделения областей изображения, соответствующих графену, формировался массив данных их площадей (несколько сот значений в зависимости от участка изображения). Для аппроксимации использовалась функция ProbDist с параметрами 'kernel' [8].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве основы для базовых исследований были выбраны покрытия, полученные при осаждении в течение 20 минут. На рисунке 3 приведены изображение поверхности зародыша графена (а), и спектры КРС, полученные при сканировании образца по линии с шагом 1 мкм.

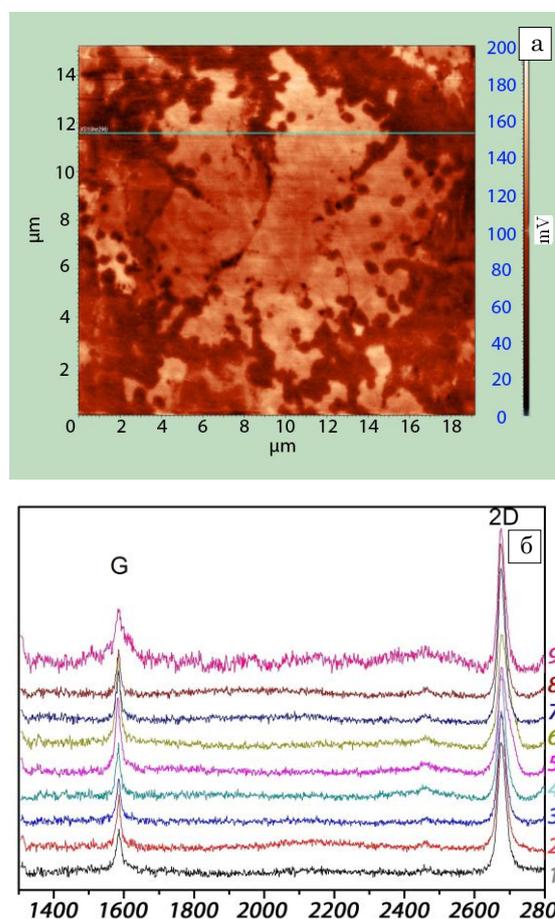


Рис. 3 – Изображение участка системы «графен – медная подложка», полученное методом атомно-силовой микроскопии (а) и серия спектров участков полученного графенового покрытия от края (верхний спектр -9) вглубь домена графена (б)

Как видно из рисунка 3б, спектры КРС графеновых слоев представлены двумя линиями с положениями максимумов ~ 1580 см⁻¹ (G-линия) и ~ 2700 см⁻¹ (2D-линия). Линия G в спектре КРС соответствует рассеянию света в Г-точке зоны Бриллюэна на оптическом

фононе симметрии E_{2g} , порожденном планарными колебаниями атомов углерода в плоскости слоев [9]. Спектральная линия 2D обусловлена резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса [10].

Начиная с работ [11, 12] существует устойчивая тенденция использования отношения интенсивностей G и 2D линий (I_G/I_{2D}) в спектрах КРС для оценки количества монослоев в графене. В работе [13] было показано, что количество монослоев (n) в мультиграфене может быть оценено из выражения: $n = 10 \times (I_G/I_{2D} - 0.14)$. Результаты анализа спектров КРС графеновых слоев приводят к заключению, что значение отношения I_G/I_{2D} находится в диапазоне 0.25-0.26 для всех исследованных областей образца, что указывает на монослойность полученного графена.

Такие данные дают основание рассматривать образцы графена «тестовыми» для оценки строения покрытия на основе данных оптической микроскопии. Дополнительные данные об оптических свойствах графеновых слоев [14, 15] могут быть положены в основу анализа системы «графеновое покрытие/подложка» в конкретных технологических условиях. Практическое исследование предусматривает идентификацию областей графена (доменов) определенного строения (слойности). Для этого выбран цвет доменов полиграфенового покрытия, расположенных на медной подложке (рис. 4, а-в), что фактически является цветом медной подложки, который меняется после прохождения света через графеновое покрытие с n -слойностью.

В упрощенном варианте обработки изображений выделение участков графенового покрытия может быть проведено только на основе различия контраста изображения при переходе к монохромному формату. Даже по этому признаку может быть выполнена оценка параметров покрытия, включая их фрактальную размерность, что является важным параметром, определяющим функциональные свойства системы. Процесс выделения доменов на конкретном изображении (сегментация) в этом случае исходит из модели, рассматривающей только два элемента системы «подложка/покрытие»: идеальная подложка и однородный по строению домен графена. Эта модель, даже в таком виде, может быть полезной при оценке технологических условий получения полиграфенового покрытия.

В работе, исходя из компьютерной обработки оптических изображений графеновых слоев, синтезированных в течение 10, 20 и 30 мин (рис. 4 (а-в)), получены морфологические характеристики доменов графена на основе использования данных об их площади и размерности Хаусдорфа (HD) [4]. Площадь, покрытая графеновым слоем составляет 7.3 %, 29.5 %, 40.3 % (представлено в виде гистограммы на рис. 5), а количество элементов составляет 92, 173 и 115 соответственно. При этом минимальная площадь графенового домена принималась около 1 мкм^2 .

Первый из этих параметров (площадь домена) характеризует размер отдельного выделенного элемента независимо от его формы. Второй, размерность Хаусдорфа, оценивает развитость границ. Изменение этого параметра от единицы до двух свидетельствует об

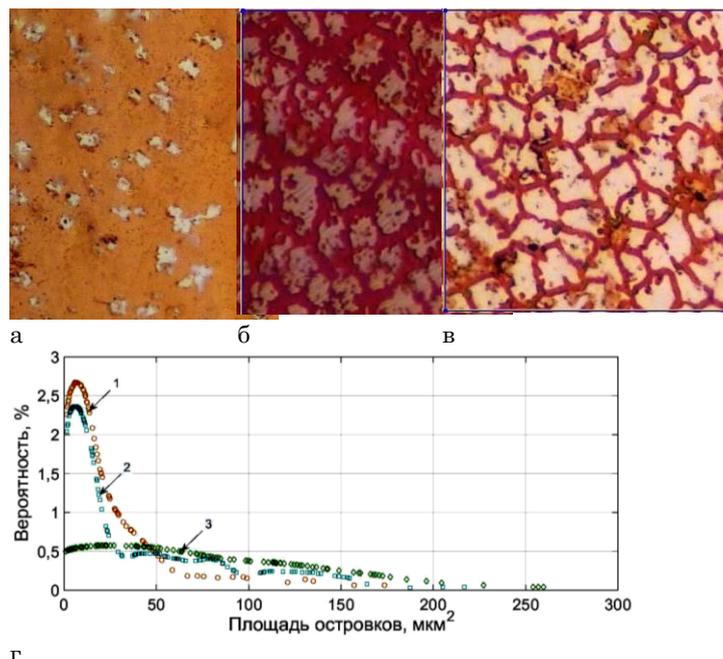


Рис. 4 – Оптические изображения графеновых покрытий, синтезированных в течение 10 мин (а), 20 мин (б) и 30 мин (в) и статистика элементов строения графенового покрытия (г)

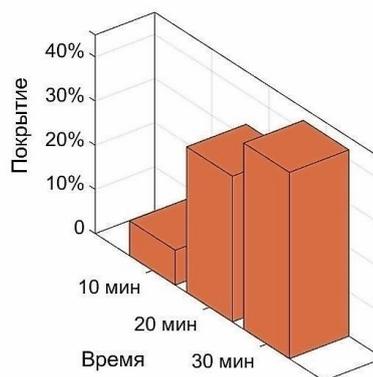


Рис. 5 – Гистограмма распределения процента покрытия графеновыми образованиями площади подложки от времени процесса осаждения

изменении элемента строения от одномерного объекта (линии) до двумерного (плоскость). Полученные в результате такой обработки данные приведены на рисунках 4 (г) и 6 (г).

Из рисунка 4(г) видно, что при сравнительно небольших временах CVD процесса (10...20 мин) увеличение времени процесса приводит к росту числа зародышей графеновых областей, в то время как их наиболее вероятный размер образования остается относительно постоянным (кривые 1 и 2). Такой размер (критический размер роста) составляет около 13 мкм^2 . В тоже время при большем времени CVD процесса – 30 минут, значительное повышение плотности заполнения графеновыми областями (до 40,3 %) происходит за счет плотного заполнения графеновыми областями с разной площадью, что отражается в близкой к равновероятному распределению по площадям графеновых областей (кривая 3, рис. 4г).

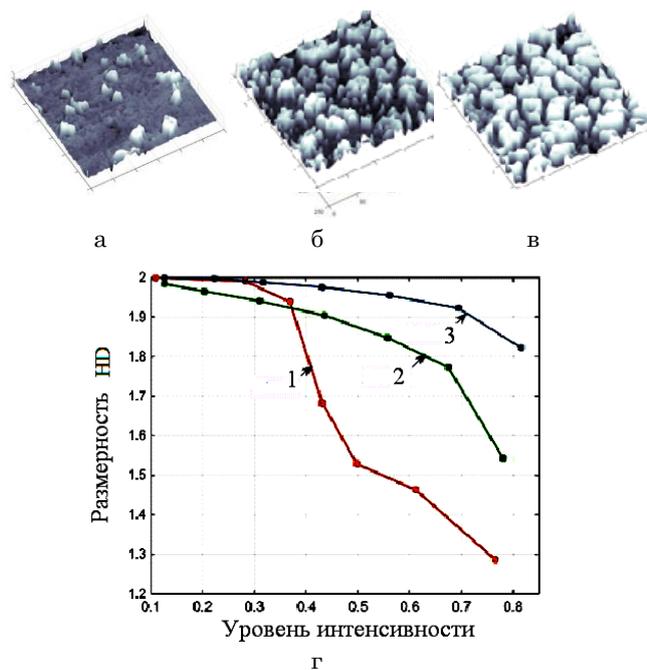


Рис. 6 – Изменение размерности Хаусдорфа (HD) элементов изображения при изменении условий процесса CVD (а-в) интенсивность изображения покрытия при различной выдержке 1 – 10 мин, 2 – 20 мин и 3 – 30 мин; (г) размерность Хаусдорфа на различных уровнях интенсивности

Установленная закономерность формирования при малых временах CVD процесса множества графеновых участков (доменов), имеющих практически близкую по величине площадь, является важным параметром при использовании системы «графен – медная подложка» в качестве элементов электронных устройств [16]. Еще в большей мере функциональные свойства таких устройств зависят от характеристик границ графеновых областей, определяемых их фрактальной размерностью. Эту характеристику также можно определить из экспресс-данных оптической микроскопии путем компьютерной обработки полученных фотографий поверхности с анализом фрактальной размерности для разных уровней контрастности, определяемых методом многопороговых сечений [5, 17].

На рисунке 6 приведены результаты такой обработки.

При наименьшем времени осаждения 10 минут формирование доменов в виде островков приводит к существенному изменению размерности уже при малых различиях уровней интенсивности, что можно связать с неоднородностью строения графеновых областей, где сочетаются участки с малым числом слоев графена (малое изменение размерности (от 2) на участке от 0,1 до 0,4 уровня интенсивности на рис. 6) и участков с большим числом слоев и меньшей развитостью границ. Причиной такой неоднородности является недостаточность (наиболее вероятно связанная с малым временем процесса осаждения при используемой температуре) диффузионной подвижности, необходимой для формирования плоских однородных графеновых доменов. При больших временах (20 и 30 минут) заметно более равномерное спадание фрактальной размерности, что связано с повышением однородности формируемых графеновых областей, а также с изменением уровня заполнения подложки в целом.

Наиболее однородному строению формируемых графеновых образований соответствует 30-минутному осаждению, когда изменение размерности по порогам наименьшее и кривая не имеет резких изломов (кривая 3 на рис. 6).

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, апробация оптической микроскопии в качестве экспресс методики изучения морфологических свойств формируемой системы «графен-медная подложка» позволила выявить наличие наиболее вероятных площадей формирования графеновых доменов ($\sim 13 \text{ мкм}^2$) при небольшом времени (10-20 минут) процесса получения, а также установить увеличение однородности формируемых структурных графеновых элементов при их заполнении с повышением фрактальной размерности до сравнительно узкого интервала величин 1,82...2,0 (размерность Хаусдорфа элемента изображения 2,0 соответствует однородному заполнению плоскости) при наибольшем времени процесса (30 минут).

Експрес метод аналізу морфологічних параметрів графенових покриттів на мідній підкладці

О.В. Соболев¹, И.М. Колупаев¹, А.В. Мураховский¹,
В.С. Левіцкій², Т.С. Кольцова³, М.В. Козлова³, Т.В. Ларіонова³, В.О. Соболев³

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Кирпичова, 21, 61002 Харків, Україна

² Санкт-Петербурзький державний електротехнічний університет "ЛЕТІ",
вул. Професора Попова, 5, 197376 Санкт-Петербург, Росія

³ Санкт-Петербурзький політехнічний університет Петра Великого,
вул. Політехнічна, 29, 19525 Санкт-Петербург, Російська Федерація

Для отримання шарів графена на мідній підкладці використана CVD технологія в газовій суміші метану, водню і аргону. Поряд з традиційними методами дослідження морфології зростання, такими як спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та атомно-силова микроскопія, в роботі для експрес-

прес оцінки ступеня заповнення і питомої площі областей графена використовувався метод многопорогових перетинів з 3-х мірним представлення зображення оптичної мікроскопії, де в якості третьої осі Z використовується шкала інтенсивності. На основі отриманих результатів зроблено висновки про закономірності формування графенових шарів. Виявлено наявність найбільш ймовірних площ формування графенових доменів ($\sim 13 \text{ мкм}^2$) при невеликому часу (10-20 хвилин) процесу отримання. Збільшення часу процесу до 30 хвилин супроводжується підвищенням однорідності розподілу площ сформованих доменів графена в діапазоні до 200 мкм^2 при високій їх фрактальній розмірності в діапазоні значень $HD 1,82 \dots 2.0$.

Ключові слова: Графенові покриття на міді, Технологія CVD, Спектри комбінаційного розсіювання, Оптична мікроскопія, Морфологія покриттів, Комп'ютерна обробка, Мульти-пороговий аналіз, Умови зародження,

Express Method of Analysis Morphological Parameters of Graphene Coatings on a Copper Substrate

O.V. Sobol¹, I.N. Kolupaev¹, A.V. Murahovskiy¹,
V.S. Levitskiy², T.S. Koltsova³, M.V. Kozlova³, T.V. Larionova³, V.O. Sobol³.

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 21, Kyrpychova st., 61002 Kharkov, Ukraine

² Saint Petersburg State Electrotechnical University "LETI",
5, Professor Popov, st., 197376 St. Petersburg, Russia

³ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 29, Polytechnique st.,
19525 St. Petersburg, Russian Federation

CVD method of a gas mixture of methane, hydrogen and argon was used for condensation of graphene layers on the copper substrate. Along with traditional methods of growth morphology studies, such as Raman spectroscopy and atomic force microscopy, the work for the rapid assessment of the degree of filling and the specific area of the graph area used the method multithreshold sections with a 3-dimensional representation of the image of the optical microscope, where the third Z -axis using the intensity scale. On the basis of the results obtained conclusions about the patterns of formation of graphene layers. Presence of the most likely areas of formation of graphene domains ($\sim 13 \text{ mm}^2$) with a small time (10-20 minutes) of the production process. Increasing the process time of 30 minutes accompanied by increased uniformity of distribution space formed between the graphene domains to 200 mm^2 high fractal dimension of the range of values $HD 1,82 \dots 2.0$.

Keywords: Graphene coating on copper, The CVD technology, Raman spectra, Optical Microscopy, The Morphology of the coating, Computer processing, Multi-threshold analyses, Nucleation conditions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. I.V. Antonova, *Phys.-Usp.* **10**, 1115 (2013).
2. D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, *Eur. Phys. J. B* **86**, 111 (2013).
3. W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee, *Carbon* **49**, 4122 (2011).
4. О.С. Киселевский, В.П. Казаченко, А.И. Егоров, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **2**, 109 (2003) (O.S. Kiselevskiy, V.P. Kazachenko, A.I. Yegorov, *Poverkhnost'. Rentgenovskiyе, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya* **2**, 109 (2003)).
5. I.N. Kolupaev, V.O. Sobol', *J. Nano Electron. Phys.* **7** No 4, 04027 (2015).
6. O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **49** No 6, 1161 (2007).
7. N.A. Azarenkov, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, I.N. Toryanik, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **35** No 8, 1061 (2013).
8. A.W. Bowman, A. Azzalini, *Applied Smoothing Techniques for Data Analysis* (New York: Oxford University Press: 1997).
9. R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
10. C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214 (2000).
11. A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
12. A.C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
13. P.K. Chu, L. Li, *Mater. Chem. Phys.* **96**, 253 (2006).
14. A.W. Tsen, L. Brown, R.W. Havener, J. Park, *Account. Chem. Res.* **46**, 2286 (2013).
15. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* **324**, 1312 (2009).
16. А.А. Потапов, В.В. Булавкин, В.А. Герман, О.Ф. Вячеславова, *Журнал технической физики* **75** No 5, 28 (2005) (A.A. Potapov, V.V. Bulavkin, V.A. German, O.F. Vyacheslavova, *ZhTF* **75** No 5, 28 (2005)).
17. S.S. Al-Amri, N.V. Kalyankar, S.D. Khamitkar, *J. Comput.* **2** No 5, 83 (2010).