

06

Гетероструктуры, образованные графеновой пленкой и графеновыми стенками

© В.Н. Матвеев, В.Т. Волков, В.И. Николайчик, О.В. Кононенко, И.И. Ходос

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: khodos.igor@mail.ru, khodos@iptm.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2026 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2026 г.

Принято к публикации 28 апреля 2026 г.

Разработана методика получения наряду с многослойной графеновой пленкой графеноподобных структур, вертикально ориентированных к плоскости подложки и образующих многослойные стенки преимущественно округлой формы. Для получения этих структур использовалась углеродсодержащая атмосфера, источником которой служил ацетилен. Стенки росли преимущественно вокруг частиц, образующихся в процессе термообработки пленки Fe/Al, предварительно нанесенной на подложку SiO₂/Si. Установлено влияние электромагнитного излучения видимого и ближнего ультрафиолетового диапазонов на проводимость полученных структур.

Ключевые слова: тонкие пленки, графен, электронная микроскопия, проводимость, электромагнитное излучение.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.15.63395.20700

Как известно, вертикальными графеновыми наностенками (ГНС) (термин был введен в работе Wu и др. [1]) называют графеновые мультислои [2], растущие перпендикулярно подложке. Толщина стенок варьируется от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. В большинстве исследований ГНС содержатся в углеродных пленках в виде микронных чешуек со слоистой графитоподобной структурой [1,3,4]. Согласно [4,5], полученные ГНС встроены в аморфную/квазиаморфную углеродную матрицу и имеют структуру существенно разупорядоченного нанокристаллического графита. ГНС получают разложением на свободные радикалы углеродсодержащего газа (метана (CH₄) или ацетилена (C₂H₂) в смеси с водородом или аргоном, а в некоторых исследованиях бензола) преимущественно с применением метода химического осаждения углерода из газовой фазы (CVD) [6]. Для интенсификации разложения молекул газа используют метод CVD, усиленный плазмой (метод PECVD), реже магнетронное распыление [7] или осаждение атомных слоев (PEALD) [8]. Использование плазмы считается ключевым фактором формирования ГНС. В ряде работ отмечается, что электрическое поле, создаваемое плазмой, является важнейшим фактором для понимания механизма роста наностенок.

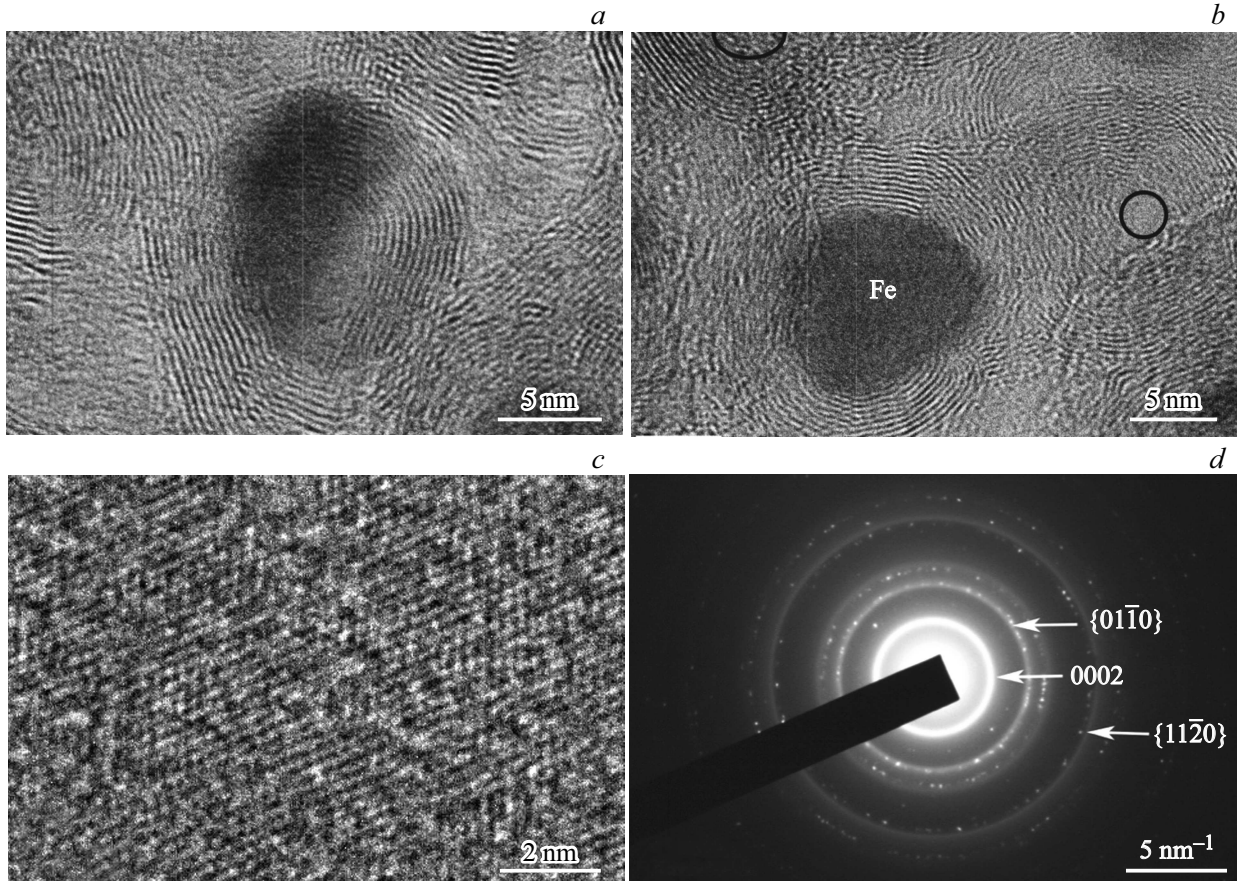
Возможные механизмы роста вертикальных графеновых наночастиц, полученных с использованием плазмы, рассматривались в ряде работ. Например, согласно [4,7,9], среди случайно ориентированных плоских графеновых наночастиц, образующихся в исходном осажденном буферном аморфном слое, вертикально ориентированные частицы растут быстрее. Авторы [4] предположили, что вертикальные наностенки растут на загнутых вверх краях углеродной пленки на подложке

в местах образования в ней трещин, а электрическое поле стимулирует дальнейшее присоединение атомов углерода к этим краям.

Согласно, например, [4,6], наличие ненулевой заперщенной зоны в графеновых наночастицах обусловлено электронными состояниями краев графеновых нанослоев и дефектами кристаллической структуры нанослоев. Наличие краевых состояний на зигзагообразных краях двумерного графита определяет его уникальные электронные и магнитные свойства [10]. Состояние исследований ГНС отражено в обзоре [6].

В наших работах [11,12] сообщалось о создании многослойных графеновых структур другого типа — кольцевых графеновых стенок, ориентированных строго вертикально к окисленной кремниевой подложке, на которой предварительно была создана островковая пленка Ni/Al. Примечательно, что ГНС представляли собой не отдельные чешуйки в аморфной/квазиаморфной матрице, а сплошной лес кольцевых структур на графеновой пленке, преимущественно вокруг частиц катализатора. Структуры обладают уникально большой величиной эффекта Холла (продемонстрирована чувствительность датчика Холла до 3000 Ω/Т).

Использование плазмы для получения ГНС сопровождается образованием большого количества дефектов в графеновых слоях. Это приводит, например, к увеличению сопротивления ГНС и снижению подвижности носителей заряда в сравнении с графеновыми пленками (на два порядка [6]). В настоящей работе для создания графеновых наностенок применено каталитическое разложение углеродсодержащего газа без использования плазмы, что способствует получению более упорядоченной и менее дефектной структуры слоев. Поэто-



ПЭМ-изображения вертикальных графеновых многослойных структур (*a, b*), графеновой пленки (*c*) и электронограмма, подтверждающая наличие этих структур и графеновой пленки (*d*).

му можно ожидать определенных отличий физических свойств наших структур от известных свойств образцов, содержащих ГНС в форме чешуек.

В настоящей работе сообщается о формировании углеродной структуры, состоящей из 1) графеновой пленки, покрывающей подложку SiO_2 с нанесенным на нее островковым слоем Fe/Al; 2) графеновых слоев, вертикально ориентированных к плоскости подложки SiO_2 , в виде вертикальных многослойных стенок, с высокой плотностью покрывающих подложку. Также изучено влияние электромагнитного излучения видимого и ближнего ультрафиолетового диапазонов на проводимость полученных структур и представлены результаты исследования этих структур методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Графеновые структуры были синтезированы с использованием Fe-катализатора, нанесенного в виде пленки толщиной 1 nm на окисленную кремниевую подложку, покрытую пленкой Al толщиной 10 nm, методом абляции импульсным лазером с длиной волны 1.06 μm в вакууме 10^{-5} Pa или методом электронно-лучевого испарения. Отжигом на воздухе при температуре 700 °C формировалась островковая пленка катализатора. Углеродные структуры создавались нагревом образца со сформированной островковой пленкой Fe/Al до темпе-

ратуры 850–900 °C в течение нескольких секунд после кратковременной подачи ацетилена в кварцевую камеру. Затем они отделялись от подложки травлением в водном растворе HF. Полученные структуры исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100.

Влияние электромагнитного излучения на проводимость образцов изучали в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазонах. Источником белого света служила лампа накаливания мощностью 120 W, расположенная на расстоянии 10 cm от образца. Также использовались источники с длинами волн излучения 395 и 365 nm. Интенсивность света не измерялась. Электрическое сопротивление измеряли в полной темноте и при освещении. Для этого пленку Fe/Al напыляли на подложку через вырезанную в медной маске полосу размером 1 × 10 mm и к осажденной в виде полосы пленке припаивали два электрических контакта.

Полученные гетероструктуры состоят из двух типов графеноподобных структур. Вокруг островков Fe/Al и на самих островках вырастают кольцеобразные многослойные графеноподобные многослойные стенки, состоящие из монослоев (0001), ориентированных перпендикулярно поверхности подложки (см. рисунок, *a, b*). Отсутствие в некоторых случаях частиц Fe/Al внутри кольцевых

стенок (отмечены окружностями на рисунке, *b*) можно объяснить вытравливанием этих частиц при отделении выращенной графеновой пленки от подложки. Измеренные значения расстояния между полосами решетки составляют $d = 0.34–0.36$ nm, что соответствует отражению второго порядка 0002 от базисных плоскостей в ГПУ-решетке графита ($d_{0002} = 0.34$ nm).

Помимо хорошо видимых вертикальных стенок выращенные образцы содержат поликристаллическую графеновую пленку, покрывающую подложку (см. рисунок, *c*). О ее наличии свидетельствует также электронограмма на рисунке, *d*, содержащая рефлексы, соответствующие двум ориентациям оси кристаллографической зоны [0001]: параллельной и перпендикулярной плоскости подложки. Наличие вертикальных графеновых монослоев отражает внутреннее дифракционное кольцо 0002 (ось зоны [0001] лежит в плоскости подложки), отмеченное стрелкой. В случае графеновой пленки на подложке (ось зоны [0001] ориентирована вдоль пучка электронов) набор разрешенных отражений не включает отражение 0002, но включает отражения типов $\{01\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ (см. рисунок, *d*). Если же ось зоны [0001] параллельна плоскости подложки, как в случае вертикальных стенок, то эти отражения не разрешены. Таким образом, на рисунке показаны гетероструктуры, состоящие из графеноподобных структур двух типов: обычной графеновой пленки, лежащей на подложке, и вертикальных структур, плоскости базиса (0001) которых ориентированы перпендикулярно графеновой пленке.

Установлено, что под воздействием света происходит резкое уменьшение сопротивления пленок, что свидетельствует о появлении дополнительных носителей заряда. Примеры измерения влияния белого света на сопротивление графеновых гетероструктур приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, под воздействием света сопротивление образцов может изменяться до 20 раз и более.

На проводимость полученных гетероструктур также влияет электромагнитное излучение ближнего ультрафиолетового диапазона, как показано в табл. 2.

Как отмечалось выше, использование для формирования стенок плазмы ведет к образованию в графеновых слоях высокой плотности дефектов, снижающих подвиж-

Таблица 1. Примеры измерения влияния света на электропроводность графеновых наноструктур

Номер образца	Электросопротивление, кΩ	
	В темноте	Белый свет
1	46	1.0
2	32	0.3
3	193	40.0
4	1700	100.0
5	85	4.2
6	800	30.0

Таблица 2. Сопоставление измеренных значений электропроводности (в кΩ) одного из образцов в темноте и при освещении белым светом и ближним ультрафиолетом

В темноте	Белый свет	Ближний ультрафиолет	
		$\lambda = 395$ nm	$\lambda = 365$ nm
62	3	7	25

ность носителей заряда и проводимость структур с ГНС. Каталитическое разложение углеродсодержащих газов без использования плазмы, примененное в настоящей работе, позволяет получить более совершенные структуры. Об этом, по нашему мнению, свидетельствуют, в частности, электронно-микроскопические изображения ГНС и отсутствие заметного гало на электронограммах.

Выявленная зависимость проводимости полученных графеновых гетероструктур от электромагнитного излучения (в отличие от отсутствия таких свойств у обычного графена), очевидно, связана с особенностями их зонной структуры, определяемыми их структурными особенностями. Такие особенности могут иметь свободные края вертикальных графеновых стенок. Например, согласно работам [1–3], к увеличению проводимости под действием электромагнитного излучения приводит взаимодействие ГНС с полупроводниковой подложкой. Однако в образцах, полученных методом плазменного осаждения, ГНС, погруженные в аморфную среду, не контактируют непосредственно с подложкой. Неясно, как в таких случаях может реализоваться взаимодействие ГНС с подложкой.

Отличительной особенностью наших образцов является одновременное присутствие ГНС и графеновой пленки, которые, скорее всего, находятся в непосредственном контакте между собой без промежуточного аморфного слоя и, следовательно, имеют общие структурные связи. Энергия этих ковалентных связей должна отличаться от энергии связей в регулярной решетке графита; следовательно, возможно формирование особенностей зонной структуры, отсутствующих в регулярной структуре графита. Изменение энергетического состояния связей в местах контактов пленка–наностенки, а также состояний на свободных верхних краях графеновых листов в стенках может приводить к появлению запрещенной зоны. В результате гибридные структуры могут быть чувствительны к внешнему электромагнитному излучению и магнитному полю.

Информация о вкладе авторов

В.Н. Матвеев — рост графена, И.И. Ходос и В.И. Николайчик — исследование с помощью просвечивающего электронного микроскопа, В.Т. Волков и О.В. Кононенко — нанесение катализатора и подслоя.

Благодарности

Структура объектов исследовалась с применением просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 ЦКП Института физики твердого тела РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания № 075-00296-26-00 Министерства науки и образования РФ для ИПТМ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Wu, P. Qiao, N. Chong, Z. Shan, *Adv. Mater.*, **14** (1), 64 (2002).
DOI: 10.1002/1521-4095(200210)14:1<64::AID-ADMA64>3.0.CO;2-G
- [2] W. Takeuchi, K. Takeda, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, S. Kano, S. Kimura, O. Sakata, H. Tajiri, M. Hori, *Phys. Status Solidi A*, **207** (1), 139 (2010). DOI: 10.1002/pssa.200925230
- [3] M. Hiramatsu, M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (6B), 5522 (2006). DOI: 10.1143/JJAP.45.5522
- [4] F. Qian, J. Deng, F. Xiong, Y. Dong, *Opt. Mater. Express*, **10** (11), 2901 (2020). DOI: 10.1364/OME.404881
- [5] S.H. Chang, *J. Acad. Res. Refl.*, **7** (5), 39 (2019).
- [6] J. Yang, O. Yang, Y. Zhang, X. Wei, H. Shi, *RSC Adv.*, **13** (33), 22838 (2023). DOI: 10.1039/D3RA03104G
- [7] H. Mineo, H. Masaru, *Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications* (Springer, N.Y., 2010).
- [8] J. Cong, A. Khan, J. Li, Y. Wang, M. Xu, D. Yang, X. Yu, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **3** (11), 5048 (2021).
DOI: 10.1021/acsaelm.1c00807
- [9] M. Zhu, J. Wang, B.C. Holloway, R.A. Outlaw, X. Zhao, K. Hou, V. Shutthanandan, D.M. Manos, *Carbon*, **45** (11), 2229 (2007). DOI: 10.1016/j.carbon.2007.06.017
- [10] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, *Phys. Rev. B*, **59**, 8271 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271
- [11] V.N. Matveev, V.I. Levashov, O.V. Kononenko, D.V. Matveev, Yu.A. Kasumov, I.I. Khodos, V.T. Volkov, *Mater. Lett.*, **158**, 384 (2015). DOI: 10.1016/j.matlet.2015.06.055
- [12] В.Н. Матвеев, В.Т. Волков, В.И. Левашов, О.В. Кононенко, И.И. Ходос, *Неорган. материалы*, **54** (3), 240 (2018).
DOI: 10.7868/S0002337X18030028 [V.N. Matveev, V.T. Volkov, V.I. Levashov, O.V. Kononenko, I.I. Khodos, *Inorg. Mater.*, **54**, 229 (2018).
DOI: 10.1134/S002016851803010X].