

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 538.958, 539.234

<https://doi.org/10.31242/2618-9712-2024-29-1-152-161>

Оригинальная статья

Графеновые пленки, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, и их приложения

П. В. Винокуров^{✉,1}, В. И. Попов², Д. В. Николаев¹, С. А. Смагулова¹

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Российская Федерация

²Институт космофизических исследований и аэронауки им. Ю. Г. Шафера СО РАН,

г. Якутск, Российская Федерация

✉ pv.vinokurov@s-vfu.ru

Аннотация

В статье приведены результаты по синтезу графеновых пленок и показаны возможности их приложения для создания электронных структур и приборов. Графеновые пленки были синтезированы на медных подложках методом химического осаждения из газовой фазы при высоких температурах ~ 1050 °С в результате разложения метана. Показано, что на начальном этапе синтеза формируются графеновые домены с гексагональными формами со средними размерами ~10 мкм. С увеличением времени синтеза происходит сшивка доменов, в результате которой формируются поликристаллические сплошные графеновые пленки. На основе выращенных графеновых пленок были созданы гибкие прозрачные проводящие сенсорные панели. Для их создания использовался метод ламинирования, позволяющий переносить графеновые пленки с медной фольги на полимерные подложки. Был изготовлен лабораторный сенсорный экран, где графеновая пленка выступала в качестве емкостного сенсора касания. Также на основе перенесенных графеновых пленок были созданы проводящие прозрачные электроды для фоточувствительного элемента и резистивные сенсоры влажности. Графеновый сенсор влажности является малоинерционным, имеет высокую температурную стабильность и высокую надежность использования.

Ключевые слова: графеновые домены, CVD-метод, прозрачные электроды, емкостной сенсор касания, сенсор влажности

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научных проектов (№ FSRG-2023-0026).

Для цитирования: Винокуров П.В., Попов В.И., Николаев Д.В., Смагулова С.А. Графеновые пленки, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, и их приложения. *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2024;29(1):152–161. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2024-29-1-152-161>

Original article

Graphene films grown by chemical vapor deposition and their applications

Pavel V. Vinokurov^{✉,1}, Vasily I. Popov², Danil V. Nikolaev¹, Svetlana A. Smagulova¹

¹Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russian Federation

²Shafer Institute of Cosmophysical Research and Aeronomy SB RAS, Yakutsk, Russian Federation

✉ pv.vinokurov@s-vfu.ru

Abstract

In this article we provide the results of the synthesis of graphene films and discuss their potential applications in electronic structures. Graphene films were synthesized on copper foil using the CVD method at 1050 °C. During the initial stage of synthesis, graphene domains with hexagonal shapes and an average size of 10 μm were formed. The orientation

and size of the graphene domains are based on the synthesis parameters and the copper foil. As the synthesis time increases, domain cross-linking occurs, resulting in polycrystalline continuous graphene film formation. Graphene films have areas up to 100 cm² and thicknesses ~ 1 nm to 5 nm. To measure the Raman spectra, graphene films were transferred to SiO₂/Si substrates. Graphene films exhibit an intense 2D peak that significantly exceeds the G peak of crystalline graphite. Flexible transparent conductive touch panels were created on the basis of the grown graphene films. A lamination method has been used to create graphene films that can be transferred from copper foil to polymer substrates. A laboratory touch screen with a graphene film acting as a capacitive touch sensor was constructed on the basis of the transferred film, and transparent electrodes for molybdenum disulfide-based photosensitive elements were also created. Resistive humidity sensors based on graphene films were developed and transferred to SiO₂/Si and epoxy/Si substrates. The graphene humidity sensor has a low response, high temperature stability, and is highly reliable.

Keywords: graphene domains, CVD method, transparent electrodes, capacitive touch sensor, humidity sensor

Funding. This study was conducted within the framework of the Ministry of Higher Education and Science of the Russian Federation (No. FSRG-2023-0026).

For citation: Vinokurov P.V., Popov V.I., Nikolaev D.V., Smagulova S.A. Graphene films grown by chemical vapor deposition and their applications. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2024;29(1):152–161. (In Russ.); <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2024-29-1-152-161>

Введение

Уникальные свойства графена, такие как высокая подвижность носителей заряда, большая электропроводность, прозрачность, гибкость, механическая прочность, открывают перспективы их использования в различных приложениях. Высокая подвижность носителей заряда позволяет детектировать терагерцевое излучение с помощью графеновых приборных устройств [1]. Благодаря своим механическим свойствам прозрачные графеновые пленки применимы для создания гибких проводящих сенсорных панелей и электродов [2]. Гибкие графеновые сенсорные экраны востребованы в качестве замены оксида индия-олова, который применяется в настоящее время. Электропроводность графеновых пленок чувствительна к различным молекулам, адсорбированным на их поверхностях [3], что позволяет создавать на их основе различные сенсорные устройства [4].

Для синтеза графеновых пленок наиболее перспективен метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). В этом методе в качестве газообразных источников углерода используются метан (CH₄), ацетилен (C₂H₂), этилен (C₂H₄) и др. [5]. Сильные связи C–H делают метан малореакционным и невосприимчивым к химическим реакциям, но при соприкосновении метана с катализаторами, такими как медь, никель, кобальт, платина, золото, происходит разложение метана при более низких температурах с выделением свободных атомов углерода на поверхностях катализаторов [6]. В настоящее время для роста графеновых пленок наиболее успешно используются медная или никелевая фольга. Растворимость углерода в меди крайне мала (менее 0,001 %), меньше чем на никеле и других ма-

териалах, поэтому на поверхности медной фольги легче синтезировать однородную графеновую пленку [7]. Рост графеновых пленок на медной подложке происходит в основном за счет следующих процессов: при температурах, близких к температуре плавления меди, метан начинает разлагаться на поверхности меди; адсорбированные молекулы углерода прикрепляются к различным дефектам на поверхности медной подложки, являющимся зародышами для формирования графеновых доменов. На размеры и формы графеновых доменов, выращенных методом CVD, влияют условия синтеза и обработка подложки [8]. Отжиг поверхности медной фольги в течение 7 ч при температуре ~1077 °C в потоке водорода позволил получить графеновые домены размерами от 15 мкм до 2,3 мм [9]. В работе [10] авторы синтезировали графеновые домены разных форм (гексагональной, звездообразной, квадратной и круглой) путем изменения времени синтеза, соотношения метан:водород и давления, при котором происходил синтез. Авторы [11] продемонстрировали, что форма, ориентация, геометрия краев и толщина графеновых доменов сильно зависят от кристаллографической ориентации поликристаллических зерен медной фольги. Высококачественный однослойный графен был получен на медной подложке с ориентацией (111), а двухслойный графен – на Cu с ориентацией (001). Гексагональные графеновые домены были синтезированы на подложках Cu (101). В [12] было исследовано влияние ориентации поверхности меди, давлений в камере синтеза, соотношений потоков CH₄/H₂ на рост графеновых доменов. Показано, что на медных подложках с ориентацией Cu (111) края доменов имеют более четкие границы, чем на поверхностях Cu (100) и Cu (110),

на которых края начинают сливаться и это приводит к образованию круглых доменов с неровностями по периметру. По настоящее время остается актуальным исследование методов синтеза доменов с большими размерами и монослойных однородных графеновых пленок [13].

Для исследования свойств выращенных графеновых пленок требуется их перенос на диэлектрические подложки. Существует множество методов переноса графеновых пленок [14], из которых наиболее используем перенос с помощью полиметилметакрилата (ПММА) [15]. Также для переноса пленок хорошо зарекомендовал себя метод ламинирования [16], который позволяет переносить графеновые пленки большой площади на прозрачные и гибкие полимерные подложки. Графеновые пленки прозрачны и могут быть согнуты и растянуты без потери электрических свойств. Ожидается, что прозрачные электроды станут первой областью применения графена, где он заменит оксиды индия и олова, которые часто используются для создания прозрачных электродов в плоских дисплеях, сенсорных экранов и солнечных батарей [17]. При этом оксид индия-олова отличается хрупкостью, а графен является более гибким материалом, и он позволяет получить большую степень прозрачности.

Высокая проводимость и прозрачность делают графен идеальным материалом для создания электродов, который можно применять в нано- и оптоэлектронике. В [18] показана возможность использования трехслойного модифицированного графена в качестве электродов для органических светодиодов, которые не уступали по свойствам оксиду индия-олова (ITO). В [19] был изготовлен солнечный элемент на основе барьера Шоттки из графена и кремния и была продемонстрирована его эффективность преобразования энергии до 15,8 %. Атомарная толщина графена может использоваться для создания ван-дер-ваальсовых гетероструктур [20], где графен выступает в качестве электрода для двумерных материалов. Комбинируя различные двумерные материалы для формирования ван-дер-ваальсовых гетероструктур, можно преодолеть недостатки отдельных материалов. Такие структуры обладают беспрецедентными и захватывающими свойствами, возникающими в результате взаимодействия между атомарными слоями различных двумерных материалов, которые могут обеспечить превосходную чувствительность, более вы-

сокую селективность и стабильность при использовании.

Проводимость графеновых пленок, которая чувствительна к молекулам воды, адсорбированным на их поверхностях [3], может использоваться при изготовлении малоинерционных сенсоров влажности с высокой температурной стабильностью. В [21] была продемонстрирована чувствительность электропроводности графеновых CVD-пленок к влажности окружающей среды. Сенсоры влажности на основе графена обладают высокой чувствительностью с пределом обнаружения всего 1 ppm (миллионная доля) и быстрым откликом [22]. Графен демонстрирует большой потенциал для применения в качестве сенсоров влажности на жестких и гибких подложках [23].

В данной работе методом CVD синтезированы графеновые пленки на медной фольге. Проведены переносы графеновых пленок на разные диэлектрические подложки. На основе синтезированных графеновых пленок созданы емкостной сенсор касания, прозрачный проводящий сенсорный экран для простейшего калькулятора, прозрачный электрод для гетероструктуры MoS_2/Si , графеновый сенсор влажности.

Материалы и методы исследования

Синтез графеновых пленок методом CVD.

В данной работе графеновые пленки были синтезированы методом химического газофазного осаждения в трубчатой печи Nabertherm 80/750/11 при температуре синтеза ~ 1050 °C. В качестве катализирующей металлической подложки использована медная фольга особой чистоты фирмы Alfa Aesar (толщина 25 мкм, содержание меди 99,999 %). В качестве источника углерода использовался газообразный метан с чистотой 99,99 %. Для выравнивания рельефа поверхности медной фольги использована электрохимическая полировка. Медная фольга погружалась в раствор составом 200 мл воды и 0,5 г персульфата натрия и подавалось постоянное напряжение 12 В. Фольга была катодом, проволока Pt-Ir – анодом, время обработки составляло 2–10 мин в зависимости от размера медной фольги. После полировки фольга сушилась в потоке азота. На рис. 1 показан вид поверхности медной фольги до и после электрохимической полировки. Подготовленная медная фольга помещалась на кварцевой лодочке в центральную часть кварцевой трубы печи Nabertherm 80/750/11.

Процесс осаждения графена включал в себя следующие стадии: откачка камеры печи форвакуумным насосом минут 20, заполнение трубы смесью газов $\text{Ar}+\text{H}_2$ (90,37:9,63 %) до атмосферного давления, нагрев печи до 1050 °С за 3 ч 30 мин, отжиг медной фольги 30 мин в потоке $\text{Ar}+\text{H}_2$ 100 см³/мин, подача метана и осаждение углерода на медной фольге 10–20 мин, охлаждение до комнатной температуры в течение 16–18 ч.

Методы переноса выращенных графеновых пленок. Для создания сенсорной панели использован способ переноса графеновых пленок с помощью ламинатора. Суть метода заключается в том, что на входе ламинатора между бумагой и полимерной пленкой помещается медная фольга с выращенной графеновой пленкой. Давление между валиками и температура валиков ламинатора способствуют приклеиванию полимерной пленки к медной фольге с графеновой пленкой. Из полученной структуры «полимер–графеновая пленка–медная фольга» вырезается образец нужной формы и размеров, медь вытравливается, затем графеновая пленка, лежащая на полимере, промывается и сушится.

Для создания прозрачных графеновых электродов использован перенос с использованием ПММА. Перенос включал в себя создание тонкой пленки ПММА с помощью центрифугирования, с последующей сушкой при температуре 150 °С в течение 5 мин. Процесс травления меди произведен с применением раствора 1М раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ на протяжении нескольких часов при комнатной температуре. После переноса пленка ПММА растворялась в ацетоне.

Создание сенсора влажности на основе графеновых пленок. Структуры сенсоров влажности были созданы следующими способами. Для графеновых пленок использовались два типа подложек: первая – SiO_2/Si , а вторая – оксидная пленка на Si-подложке. Расстояние между контактами составляло ~3 мм. Образцы медной фольги с графеновой пленкой были механически пресованы на желаемые подложки. Противоположные края медной фольги были защищены полимерными пленками, эти медные области использовались в сенсорной структуре в качестве электродов для графеновых пленок. Затем центральную часть медной фольги травили в водном растворе FeCl_3 или $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Методы исследования. Для исследования структурных свойств и числа слоев выращенных

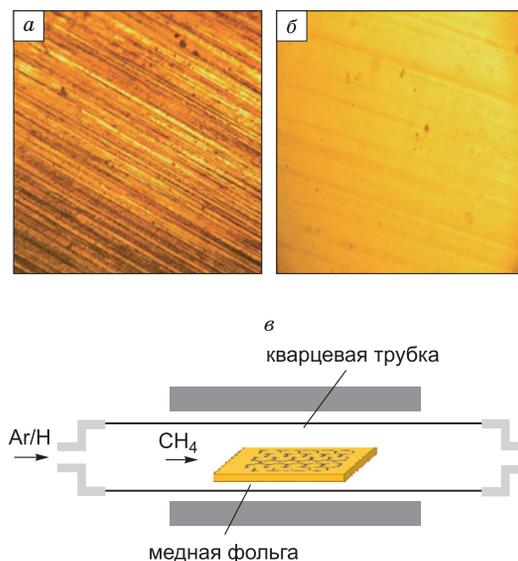


Рис. 1. Медная фольга без полировки (а) и после электрохимической полировки (б) с 50-кратным увеличением. Схематичный вид синтеза графена методом химического осаждения из газовой фазы (в)

Fig. 1. Copper foil without polishing (a) and after electrochemical polishing (b) with 50x magnification. Schematic view of the synthesis of graphene by chemical vapor deposition (c)

графеновых доменов и пленок были сняты спектры комбинационного рассеяния света на установке Интегра Спектра (NT-MDT). Для измерений использовались твердотельный лазер с длиной возбуждающего излучения 532 нм, диаметром пучка менее 1 мм и мощностью около 3,5 мВт и режим с временем накопления сигнала 50 с в каждой точке спектра. С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на установке JEOL JSM-7800F с энергией первичных электронов 2 кэВ были получены изображения поверхности выращенных пленок при разных увеличениях. Вольт-амперные характеристики образцов были сняты на установке автоматической системы электрофизических измерений (ASEC-03).

Результаты и обсуждение

Для исследования роста графеновых пленок был проведен ряд экспериментов при разных условиях синтеза. Варьировались температура синтеза от 998 до 1050 °С, время осаждения – от 2 до 20 мин, скорость потока метана – от 1–5 см³/мин. При скорости потока метана 2 см³/мин и времени осаждения 10 мин получены гексагональные домены графена на медной фольге размером 5–10 мкм, хорошо различимые с помощью оптического микроскопа (рис. 2, а, б). Осаждение

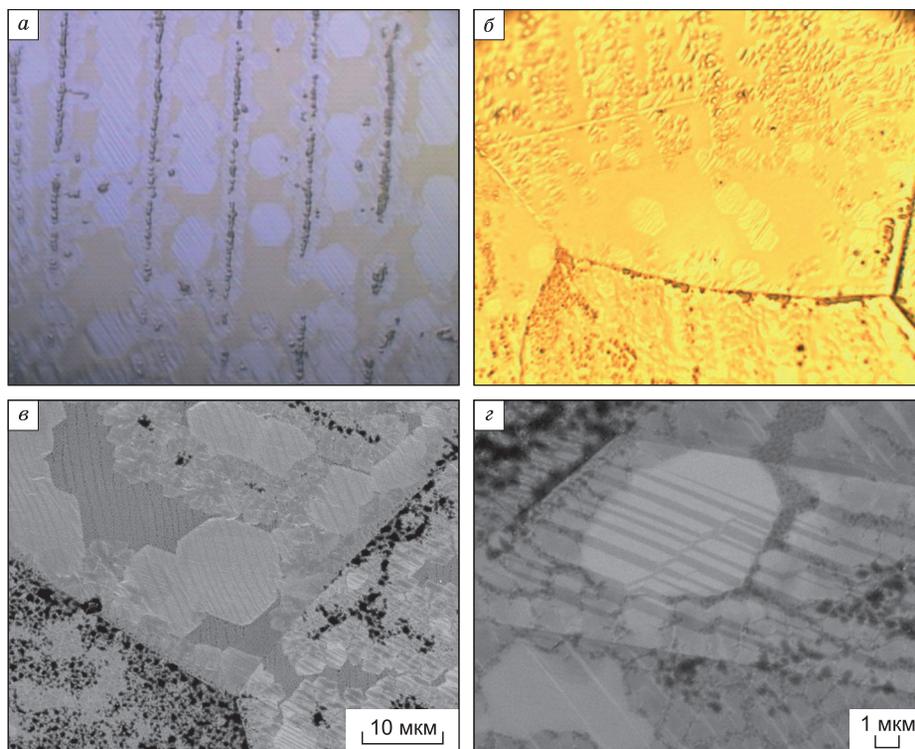


Рис. 2. Отдельные домены графена на поверхности медной фольги, снятые оптическим микроскопом установки «ИнтеграСпектра» (а); домены графена на медной фольге, снятые через оптический микроскоп NikonEclipseLV100D (увеличение 500 раз) (б); домены графена на медной фольге, снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-7800F при разных увеличениях (в, г)

Fig. 2. (a) Individual graphene domains on the surface of copper foil, photographed by optical microscopy of the IntegraSpecra installation; (б) Graphene domains on copper foil, photographed through a NikonEclipseLV100D optical microscope (500x magnification); (в, г) Graphene domains on copper foil scanned by JEOLJSM-7800F scanning electron microscope at different magnifications

углерода с концентрацией метана 10 см^3 (поток $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 10 мин) не дало ожидаемого результата в виде одиночных доменов графена.

Из рис. 2, а видно, что домены малых размеров до 5 мкм растут вдоль прокатных полос медной фольги. Рост графеновых доменов начинается на зародышах, в качестве которых выступают разные дефекты и примеси на поверхности медной фольги. В данном случае при недостаточной полировке остаются борозды на поверхности медной фольги, которые становятся центрами роста доменов графена [9]. Между этими полосками четко можно различить отдельно лежащие графеновые гексагональные домены размерами до 10 мкм . На рис 2, б показан рост графеновых доменов на медной фольге, подвергнутой электрополировке. На снимках СЭМ (рис. 2, в, г) при разных увеличениях видны гексагональные домены, которые, в зависимости от ориентации зерен медной фольги, вырастают в крупные домены графена, тогда как в других растут мелкие.

Концентрация метана при синтезе 50 см^3 (поток $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ в течение 10 мин) позволила получить сплошную пленку. Как показали результаты экспериментов, достаточно однородные графеновые пленки получаются при температурах, близких к температуре плавления меди $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 3 показаны поверхности медной фольги со сплошными графеновыми пленками. Прозрачная тонкая графеновая пленка, лежащая сплошным слоем на меди, в оптическом микроскопе не видна (см. рис 3, а, б). При температурах синтеза $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ на медной подложке появилась сетчатая структура, состоящая из разных зерен с размерами $\sim 100 \text{ мкм}$ (см. рис. 3, а, б). Появление этих зерен показывает поликристалличность медной фольги, состоящей из разных областей с различной ориентацией.

С помощью сканирующего электронного микроскопа получены изображения поверхности медной фольги, на котором была выращена графеновая пленка (см. рис. 3, в, г). На этих рисун-

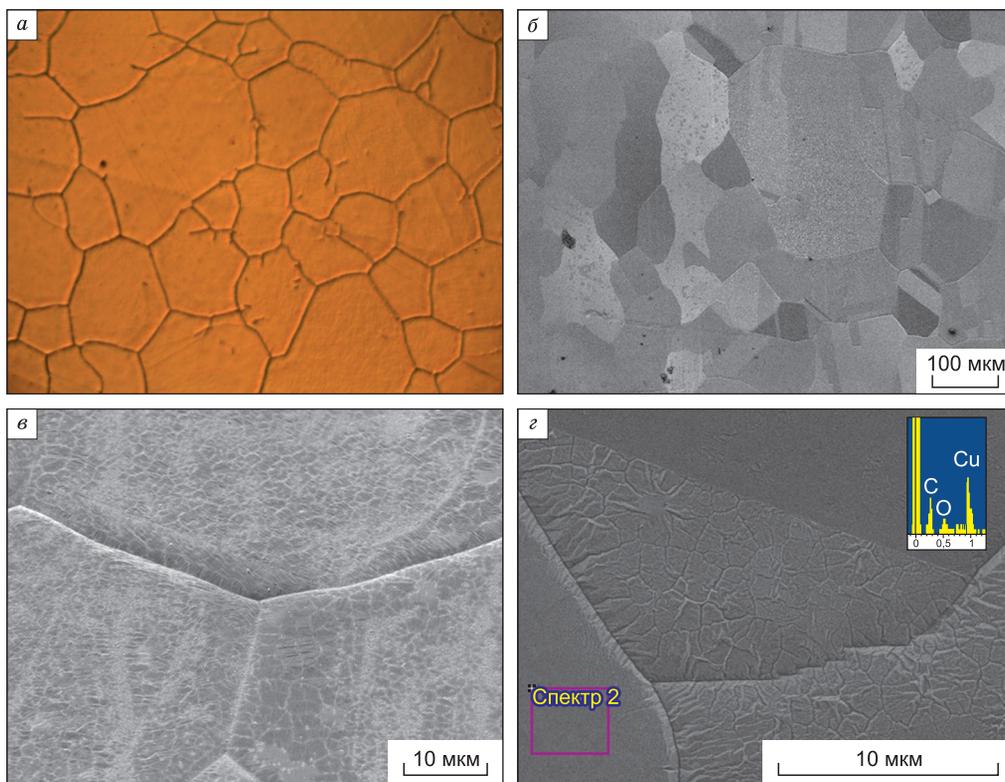


Рис. 3. Прозрачные графеновые пленки, лежащие на зернистой поверхности медной фольги, полученные на оптическом (а) и сканирующем электронном (б–г) микроскопах

Fig. 3. Transparent graphene films lying on the granular surface of copper foil, obtained using optical (a) and scanning electron (б–г) microscopes

ках видны морфология поверхности медной подложки и границы раздела зерен меди. На врезке рис. 3, г представлены результаты элементного анализа области пленки, обозначенной розовым прямоугольником. Морщины на поверхности меди, вероятно, относятся к графеновой пленке.

Были сняты спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для графеновой пленки, лежащей на медной подложке (черная кривая) и перенесенной на поверхность SiO_2/Si (красная кривая) (рис. 4). Обнаружены два пика: пик G (1580 см^{-1}), соответствующий режиму первого порядка комбинационного рассеяния в точке Г зоны Бриллюэна, пик 2D (2703 см^{-1}), принадлежащий режиму второго порядка комбинационного рассеяния вблизи точки К зоны Бриллюэна.

Количество слоев в выращенных графеновых пленках было оценено с помощью соотношения интенсивностей пиков G и 2D на спектрах КРС. Как показали измерения КРС, графеновые пленки, синтезированные CVD, получают сплошными и с разными толщинами. Имеются участки с однослойным, двухслойным графеном, а также

имеются многослойные участки пленок графена, достигающие до пяти слоев.

Графеновый емкостной сенсор касания. Были синтезированы сплошные графеновые пленки с большими площадями $50\text{--}100 \text{ см}^2$, пригодные для изготовления прозрачных проводящих сенсорных экранов. При создании гибкой прозрачной проводящей сенсорной панели для переноса графеновой пленки от медной фольги на гибкую подложку был использован метод ламинирования.

На основе перенесенной пленки был создан трехкнопочный лабораторный экспонат (рис. 5, слева), демонстрирующий электропроводность графеновой пленки путем загорания светодиода. В этом устройстве графеновая пленка выступала в качестве емкостного сенсора касания. Сделан демонстрационный образец графенового сенсорного экрана (рис. 5, справа) для простейшего калькулятора.

Прозрачный графеновый электрод для гетероструктуры MoS_2/Si . Высокая электропроводность графеновых пленок в сочетании с малой толщиной и прозрачностью делает их идеальным

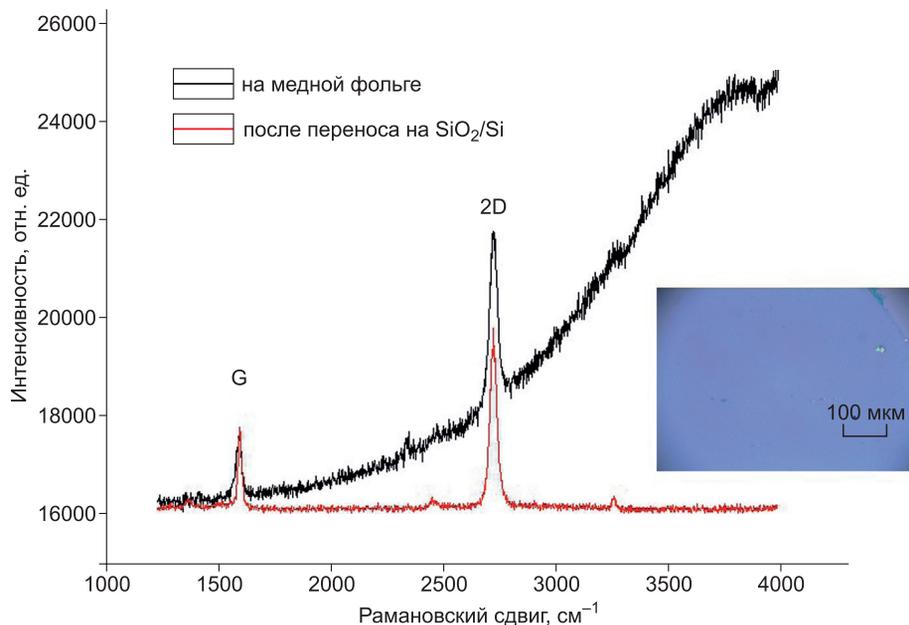


Рис. 4. Спектры КРС графеновых пленок до и после переноса

Fig. 4. Raman spectra of graphene films before and after transfer on substrate

двухмерным электродом для нанoeлектронных приборов. Вертикальная поэтапная укладка разных двухмерных материалов друг на друга дает возможность создания ван-дер-ваальсовых гетероструктур, которые могут обеспечивать новые электронные свойства в таких структурах. В последнее время большой интерес представляет создание гетероструктур графен/дисульфид молибдена. В этой работе создана гетероструктура, где графеновая пленка выполняла роль прозрачного электрода для фоточувствительной пленки дисульфида молибдена. На структуру MoS_2/Si с использованием полиметил метакрилата была перенесена графеновая пленка. Схематический вид такой структуры представлен на рис. 6, а. Для снятия электрических характеристик на графен

были посажены контакты из серебряной пасты, а для создания омического нижнего контакта к кремниевой подложке была нанесена InGa паста. На рис. 6, б представлены вольт-амперные характеристики данной структуры, снятые в диапазоне температур от комнатной до температуры жидкого азота.

Как видно из рис. 6, б, вольт-амперные характеристики практически линейны до 7 В. В интервале приложенных напряжений 7–10 В наблюдается нелинейная характеристика, которая может быть вызвана процессами, происходящими на границах раздела структуры. Полученная структура графен/ MoS_2/Si является солнечным элементом, генерирующим напряжение 0,48 В при площади 40 мм^2 .

Резистивный сенсор влажности на основе графеновой пленки. Графеновые пленки чувствительны к влажности окружающей среды и применимы для создания резистивных сенсоров влажности. В данной работе структуры датчиков были созданы следующими способами. Для графеновых пленок использовались два типа подложек: первая – 300 нм SiO_2/Si , а вторая – эпоксидная пленка на Si-подложке. Образцы медной фольги с графеновой пленкой механически прессуют на желаемую подложку. Противоположные края медной фольги были защищены полимерными пленками, эти медные области использовались в сенсорной структуре в качестве электродов для

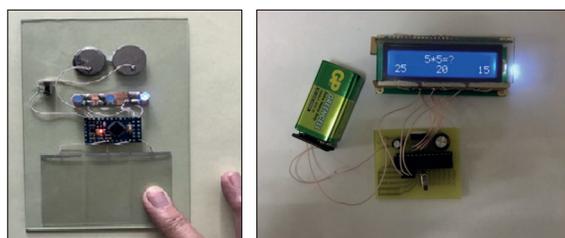


Рис. 5. Трехкнопочный лабораторный экспонат (слева) и графеновый сенсорный экран для простейшего калькулятора (справа).

Fig. 5. Three-button laboratory touch sensor (left) and graphene touch screen for a simple calculator (right).

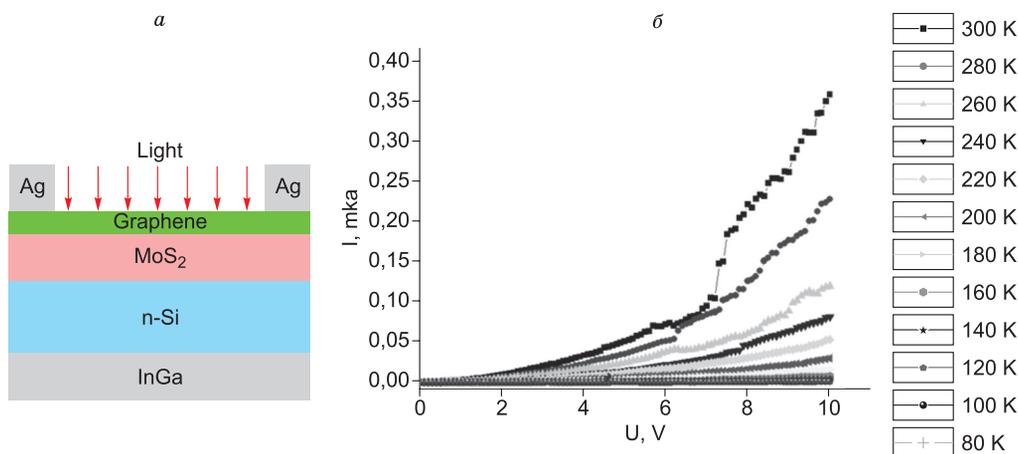


Рис. 6. Схематическое изображение структуры на основе MoS₂ и графена (а) и вольт-амперная характеристика структуры MoS₂/Графен, снятая при разных температурах (б)

Fig. 6. a) Schematic illustration of the structure based on MoS₂ and graphene. б) Current-voltage characteristics of the MoS₂/Graphene structure taken at different temperatures

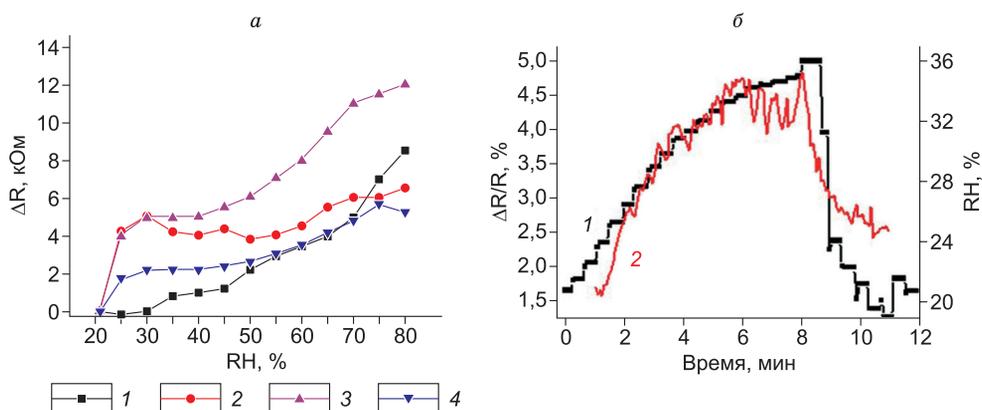


Рис. 7. Отклики ($\Delta R = R - R_0$) нескольких сенсоров с различными значениями R_0 : 1 – 86 кОм / □, 2 – 71 кОм / □, 3 – 47 кОм / □, 4 – 34 кОм / □. Приложенное напряжение – 5 В (а). Относительный отклик испытуемого сенсора на подложке SiO₂ / Si (линия 1) и промышленного датчика HIN4000 (линия 2) (б). Начальное сопротивление R_0 для графенового сенсора при относительной влажности 15 % составляло около 1,3 кОм

Fig. 7. a) Responses ($\Delta R = R - R_0$) of several sensors with different R_0 values: 1 – 86 kOhm / □, 2 – 71 kOhm / □, 3 – 47 kOhm / □, 4 – 34 kOhm / □. Applied voltage – 5 V. б) Relative response of the tested sensor on the SiO₂ / Si substrate (line 1) and the industrial sensor HIN4000 (line 2). The initial resistance R_0 for the graphene sensor at 15% relative humidity was about 1.3 kOhm

графеновых пленок. Затем центральную часть медной фольги травили в водном растворе FeCl₃ или HCl + H₂O₂. Влияние раствора (FeCl₃ или HCl + H₂O₂), используемого для травления, не обнаружено.

Испытания сенсорных структур проводились при температуре + 25 °С в камере (объем 2 дм³) с испарителем дистиллированной воды. В этой камере промышленный датчик HIN4000 размещался параллельно тестируемому датчику МСГ, и сигналы от обоих датчиков регистрировались

каждые 10 с. Результаты измерений для набора сенсоров влажности показаны на рис. 7. Отклик датчика $\Delta R = R - R_0$ положителен и увеличивается с увеличением влажности для структур графеновых пленок на эпоксидной смоле с начальным сопротивлением от нескольких десятков до нескольких сотен Ом (см. рис. 7). Увеличение влажности также приводит к увеличению сопротивления промышленного датчика HIN4000, и этот отклик похож на отклик графенового сенсора. Этот результат был получен для сенсора с со-

противлением 1,3 кОм при относительной влажности 25 %.

Чувствительность графенового сенсора влажности не зависит от исходного сопротивления пленки непосредственно, но определяется структурой пленки (набором дефектов, их плотностью и распределением).

Изучение и сравнение откликов сенсоров влажности на основе графена в зависимости от структуры пленки позволило предложить качественную модель изменения проводимости при адсорбции воды. Найдено, что увеличение, уменьшение и немонотонное поведение сопротивления возможны в зависимости от графеновых структур. Обнаружено, что уменьшение концентрации носителей в областях границы зерен из-за адсорбции молекулы воды приводит к увеличению удельного сопротивления пленки. Другой тип проводящих центров с более высоким сечением захвата реализуется в случае адсорбции молекул воды на краевых дефектах в графеновых пленках (образование проводящих цепей с ионной проводимостью на H_3O^+). Если эти цепи образуют перколяционную сеть, удельное сопротивление пленки уменьшается. Предполагается, что сечение захвата краевых дефектов для воды выше, чем у дефектов на границах домена. Результат конкуренции между противоположными эффектами воды зависит от структуры пленки и определяет отклик датчика влажности. Обнаружено, что чувствительность датчика увеличивается с увеличением плотности краевых дефектов. Поэтому, создавая слои с преобладанием определенного типа дефектов, можно контролировать знак чувствительности датчика и величину.

Заключение

Проведен синтез графеновых пленок методом CVD путем разложения метана при 1050 °C на медных подложках. Получены сплошные графеновые пленки с размерами до 100 см² и с толщинами, варьирующими от 1 до 5 нм. На основе полученных графеновых пленок созданы емкостной сенсор касания и сенсорный экран для простейшего калькулятора. Показана возможность создания прозрачных электродов для вертикальных гетероструктур. Созданы графеновые сенсоры влажности, которые имеют высокую чувствительность к молекулам воды. Обнаружено, что характер изменения сопротивления пленки при изменении влажности зависит от структуры пленки.

Список литературы / References

1. Gayduchenko I., Xu S.G., Alymov G., et al. Tunnel field-effect transistors for sensitive terahertz detection. *Nature communications*. 2021;12(1):543. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20721-z>
2. Xu Y., Liu J. Graphene as transparent electrodes: fabrication and new emerging applications. *Small*. 2016; 12(11):1400–1419. <https://doi.org/10.1002/sml.201502988>
3. Melios C., Giusca C.E., Panchal V., et al. Water on graphene: review of recent progress. *2D Materials*. 2018; 5(2):022001. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa9ea9>
4. Zhuo C., Wang J., Wang Y. Strategies for the performance enhancement of graphene-based gas sensors: A review. *Talanta*. 2021;235:122745. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122745>
5. Kairi M.I., Khavarian M., Bakar S.A., et al. Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors. *Journal of Materials Science*. 2018;53(2):851–879. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1694-1>
6. Edwards R.S., Coleman K.S. Graphene film growth on polycrystalline metals. *Accounts of chemical research*. 2013;46(1):23–30. <https://doi.org/10.1021/ar3001266>
7. Arkhipov V.E., Gusel'nikov A.V., Popov K.M., et al. Optimization of parameters of graphene synthesis on copper foil at low methane pressure. *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59:759–765. <https://doi.org/10.1134/S0022476618040029>
8. Liu F., Li P., An H., et al. Achievements and challenges of graphene chemical vapor deposition growth. *Advanced Functional Materials*. 2022;32(42):2203191. <https://doi.org/10.1002/adfm.202203191>
9. Yan Z., Lin J., Peng Z., et al. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils. *ACS nano*. 2012;6(10):9110–9117. <https://doi.org/10.1021/nn303352k>
10. Jiang B., Pan M., Wang C., et al. Morphology engineering and etching of graphene domain by low-pressure chemical vapor deposition. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2019;23(2):162–170. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.06.001>
11. Murdock A.T., Koos A., Britton T.B., et al. Controlling the orientation, edge geometry, and thickness of chemical vapor deposition graphene. *Acs Nano*. 2013;7(2):1351–1359. <https://doi.org/10.1021/nn3049297>
12. Jacobberger R.M., Arnold M.S. Graphene growth dynamics on epitaxial copper thin films. *Chemistry of Materials*. 2013;25(6):871–877. <https://doi.org/10.1021/cm303445s>
13. Deng B., Liu Z., Peng H. Toward mass production of CVD graphene films. *Advanced Materials*. 2019;31(9):1800996. <https://doi.org/10.1002/adma.201800996>
14. Ullah S., Yang X., Ta H.Q., et al. Graphene transfer methods: A review. *Nano Research*. 2021;14:3756–3772. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3345-8>

15. Song Y., Zou W., Lu Q., et al. Graphene transfer: Paving the road for applications of chemical vapor deposition graphene. *Small*. 2021;17(48):e2007600. <https://doi.org/10.1002/sml.202007600>
16. Hong N., Kireev D., Zhao Q., et al. Roll-to-Roll Dry Transfer of Large-Scale Graphene. *Advanced Materials*. 2022,34(3):e2106615. <https://doi.org/10.1002/adma.202106615>
17. Suriani A.B., et al. Synthesis, transfer and application of graphene as a transparent conductive film: a review. *Bulletin of Materials Science*. 2020;43:310. <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02270-9>
18. Xu Y., Yu H., Wang C., et al. Multilayer graphene with chemical modification as transparent conducting electrodes in organic light-emitting diode. *Nanoscale research letters*. 2017;12(1):254. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2009-9>
19. Kong X., Zhang L., Liu B., et al. Graphene/Si Schottky solar cells: a review of recent advances and prospects. *Royal Society of Chemistry Advances*. 2019; 9(2):863–877. <https://doi.org/10.1039/C8RA08035F>
20. Das S., Pandey D., Thomas J., Roy T. The role of graphene and other 2D materials in solar photovoltaics. *Advanced Materials*. 2019;31(1):e1802722. <https://doi.org/10.1002/adma.201802722>
21. Smith A.D., Elgammal K., Niklaus F., et al. Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*. 2015;7(45):19099–19109. <https://doi.org/10.1039/C5NR06038A>
22. Lv C., Hu C., Luo J., et al. Recent advances in graphene-based humidity sensors. *Nanomaterials (Basel)*. 2019;9(3):422. <https://doi.org/10.3390/nano9030422>
23. Liang R., Luo A., Zhang Z., et al. Research progress of graphene-based flexible humidity sensor. *Sensors (Basel)*. 2020;20(19):5601. <https://doi.org/10.3390/s20195601>
24. Cui N., Wang F., Ding H. Acetic acid and ammonium persulfate pre-treated copper foil for the improvement of graphene quality, sensitivity and specificity of hall effect label-free DNA hybridization detection. *Materials (Basel)*. 2020;13(7):1784. <https://doi.org/10.3390/ma13071784>

Об авторах

ВИНОКУРОВ Павел Васильевич, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-2004-6631>, ResearcherID: A-3178-2014, Scopus Author ID: 54882166900, SPIN: 5693-0523, e-mail: vinokurov@s-vfu.ru

ПОПОВ Василий Иванович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ResearcherID: A-3952-2014/I-8394-2018, Scopus Author ID: 7404534475, SPIN: 7394-6560, e-mail: volts@mail.ru

НИКОЛАЕВ Данил Валериевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-5741-8836>, ResearcherID: A-3208-2014, Scopus Author ID: 7004854124, SPIN: 9761-2897, e-mail: dv.nikolaev@s-vfu.ru

СМАГУЛОВА Светлана Афанасьевна, кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-3640-5566>, ResearcherID: A-3124-2014, Scopus Author ID: 6603018993, SPIN: 1622-1656, e-mail: smagulova@mail.ru

About the authors

VINOKUROV, Pavel Vasilyevich, Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-2004-6631>, ResearcherID: A-3178-2014, Scopus Author ID: 54882166900, SPIN: 5693-0523, e-mail: vinokurov@s-vfu.ru

POPOV, Vasily Ivanovich, Cand. Sci. (Phys. and Math.), Senior Researcher, ResearcherID: A-3952-2014/I-8394-2018, Scopus Author ID: 7404534475, SPIN: 7394-6560, e-mail: volts@mail.ru

NIKOLAEV, Danil Valerievich, Cand. Sci. (Phys. and Math.), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-5741-8836>, ResearcherID: A-3208-2014, Scopus Author ID: 7004854124, SPIN: 9761-2897, e-mail: dv.nikolaev@s-vfu.ru

SMAGULOVA, Svetlana Afanasyevna, Cand. Sci. (Phys. and Math.), Head of laboratory, <https://orcid.org/0000-0002-3640-5566>, ResearcherID: A-3124-2014, Scopus Author ID: 6603018993, SPIN: 1622-1656, e-mail: smagulova@mail.ru

Поступила в редакцию / Submitted 11.05.2023

Поступила после рецензирования / Revised 20.02.2024

Принята к публикации / Accepted 05.03.2024