

04

Пространственно-селективная модификация графена с использованием металлических масок в индуктивно-связанной Ar/H₂-плазме

© Е.И. Преображенский,¹ А.В. Водопьянов,^{1,2} А.В. Нежданов²

¹ Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия
e-mail: evgenypr@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 21 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2026 г.

Принято к публикации 7 мая 2026 г.

Изучена возможность пространственно-селективной обработки однослойного графена в индуктивно-связанной водородсодержащей плазме низкого давления. Для локального управления модификацией графена и создания на одном образце областей с разными свойствами использовались металлические маски, наложенные на его поверхность. Было проведено сравнение спектров комбинационного рассеяния света для образцов до и после плазменной обработки при различных условиях горения разряда. Сделаны измерения проводящих свойств графена во время плазменной обработки. Исследовано влияние условий горения плазменного разряда на конечные электрические свойства образцов. Показано, что металлические маски при оптимальных параметрах горения разряда позволяют ограничить воздействие плазмы на графен. Данный подход открывает возможность формирования на единой подложке комбинированных структур с заданным пространственным паттерном и различными электронными свойствами.

Ключевые слова: графен, графан, индукционная плазма, маска, плазмохимия.

DOI: 10.61011/JTF.2026.08.63360.299-25

Введение

Графен, представляющий собой двумерный материал на основе углерода, обладает уникальными физическими и химическими свойствами [1,2]. Описание и распространение технологии получения графена при помощи механического отслаивания („скотч“-метод) в начале XXI в. стало значительным прорывом в области двумерного материаловедения и нанотехнологий. Это позволило значительно продвинуться в изучении свойств однослойного графена. В дальнейшем это привело к поискам применения данного материала в различных областях, таких, как электроника, энергетические технологии и биомедицина [3]. Благодаря своей высокой прочности, легкости и отличной проводимости, графен открывает новые горизонты для разработки инновационных устройств и материалов [1]. Уникальные электронные свойства графена, однако, могут потребовать целенаправленной модификации для адаптации материала к полупроводниковым устройствам. Одним из перспективных подходов к управлению этими свойствами является модификация его различными атомами. В частности, внедрение атомов водорода в решетку графена позволяет настраивать электронную структуру материала, не нарушая его двумерной природы [4–6]. Образующийся в результате такой модификации полностью гидрогенизированный графен (графан) представляет собой гид-

рогенизированную форму графена, характеризующуюся ковалентным связыванием атома водорода с атомами углерода в гексагональной решетке. Данное присоединение изменяет электронную структуру и реакционную способность материала [1]. В реальном образце водород чаще образует связи с некоторой частью решетки графена, что ведет к частичной гидрогенизации. Таким образом, структурная модификация, приводящая к изменению электронных и химических свойств, открывает перспективы применения модифицированного графена в электронных устройствах [7,8].

Поскольку исходный графен обладает высокой инертностью, для его гидрогенизации необходима активация реагентов — либо самого графенового слоя, либо водорода. На текущий момент описаны несколько разных методов проведения данной реакции [9]. Одним из наиболее эффективных среди них является плазмохимический метод. Он давно и успешно используется для инициирования разнообразных химических превращений, включая реакции с участием углеродных материалов [10–12]. Кроме того, плазмохимический метод активно используется и для модификации графена [9,13,14]. В частности, использование индукционно связанного ВЧ разряда позволяет быстро модифицировать материал и исключает появление посторонних химических веществ, в частности, от эрозии электродов [9,15]. Метод обладает потенциалом для масштабирования путем одновремен-

ного размещения в реакторе множества образцов. Преимуществом также является возможность регулировки плазменных параметров в некотором диапазоне, что позволяет управлять процессом. Например, мощность, вводимую в плазменный разряд, можно варьировать, а значит возможно управлять скоростью обработки графена. С другой стороны, у данного метода есть недостатки, связанные с потенциальным повреждением структуры при большой энергии заряженных частиц в плазме.

Настоящая работа посвящена исследованию плазменной пространственно-селективной модификации графена. Указанный метод позволит на единой поверхности формировать области с различной электронной структурой — проводящий графен и гидrogenизированный графен, обладающий полупроводниковыми свойствами. Основным направлением такой селективной обработки является создание заранее заданных графен-графеновых гетероструктур „на кристалле“, что может представлять значительный интерес для электроники и полупроводниковой промышленности. Возможность интегрировать материалы с различными электрическими свойствами на одном чипе-подложке открывает путь к разработке нового поколения устройств: полевых транзисторов, фотодетекторов и сенсоров на основе двумерных материалов. Для реализации подобного подхода предлагается использовать наложенные металлические маски при плазменной модификации графена, что позволяет сохранить исходный материал под маской и получить модифицированный материал вне покрытой области. Плазма воздействует на вещество на масштабах порядка радиуса Дебая [16]. С этой точки зрения использование маски с характерными линейными размерами, превышающими радиус Дебая, позволит модифицировать образцы с заданной пространственной структурой. Предполагается, что маска образует неквази нейтральную область между собой и образцом, ограничивая проникновение плазмы в зазор с характерной шириной порядка радиуса Дебая. Вблизи поверхности маски образуется слой объемного заряда, который служит барьером для заряженных частиц. Кроме того, геометрия маски создает эффект затенения частиц для потока нейтральных частиц. В совокупности это позволяет формировать на одной подложке области с различными свойствами с характерной шириной переходной зоны между ними, определяемой масштабами дебаевского радиуса плазмы. Следует отметить, что в разряде, который используется в работе, основными активными частицами, способными инициировать модификацию, являются атомарный водород, а также его ионы. Эти частицы имеют разный характер взаимодействия с маской. Движение заряженных частиц ограничивается слоем объемного заряда у маски, а в случае нейтральных — потенциально возможна диффузия в зазор, что может играть роль в формировании конечного пространственного распределения модифицированных областей. Однако наблюдаемое в дальнейшем подавление модификации под плотно прижатой маской указывает на то, что в реализованных условиях диф-

фузия нейтральных частиц в зазор не вносит заметного вклада в наблюдаемый эффект за время обработки.

Целью настоящей работы является демонстрация принципиальной возможности пространственно-селективной модификации графена в водородсодержащей плазме низкого давления при помощи наложения металлической маски, а также исследование влияния мощности разряда на финальные свойства образцов.

Ранее были представлены различные подходы к селективной обработке графена. Например, в работе [17] представлен метод селективной модификации водородом на основе облучения электронным пучком образца графена, покрытого в некоторых местах силсесквиоксидом водорода (HSQ). По сравнению с плазмохимическим методом данный способ требует высокоточного оборудования и высокой чистоты химических реагентов. При использовании последних могут образовываться побочные продукты в виде различных радикалов помимо водорода. С другой стороны, он обеспечивает более четкую границу модифицированных и исходных областей. В случае плазменной обработки схожей толщины границы возможно добиться уменьшением радиуса Дебая. Другим способом патернирования графена является возможность селективного удаления водорода электронным пучком [18]. Это требует двухэтапной обработки: предварительной полной модификации образца, а затем селективного удаления водорода, но, с другой стороны, обеспечивает высокую точность границы. Также был описан способ дегидрогенизации графена путем воздействия короткого (~ 2 fs) лазерного импульса [19]. Был исследован метод патернирования графена водородом при помощи атомно-силовой микроскопии [20]. Данный способ является еще менее производительным по сравнению с электронно-лучевыми, но, с другой стороны, позволяет добиться еще большей пространственной точности процесса. Возможна селективная обработка графена другими атомами, в частности, кислородом при помощи лазерного излучения [20,21]. Преимуществом плазменной модификации графена по сравнению с вышеописанными методами является то, что она обеспечивает значительно большую производительность, позволяя обрабатывать одновременно более крупные площади за меньшее время.

1. Экспериментальная установка и методы

В качестве образцов использовали несколько монослоев графена из одной партии. Пленки на кварцевой и медной подложках были получены методом газофазного осаждения и предоставлены компанией „Русграфен“ [22,23]. Для проведения плазмохимической модификации графена был использован индуктивно-связанный высокочастотный разряд [24]. Экспериментальная установка представляла собой кварцевую трубку с диаметром 4.5 см и длиной 25 см, вокруг центра

которой был обмотан медный индуктор с 5 витками с шагом 1 см. Кварцевая трубка плотно соединялась с четырехпроходным крестом стандарта CF160. В нем располагался образец на расстоянии 30 см от центра индуктора. Это позволяло уменьшить термический эффект, который может приводить к дегидрогенизации графена. Предварительно было измерено, что при мощности 200 W, вводимой в разряд, на данном расстоянии от центра индуктора, подложкодержатель нагревался на 10 °C за 30 min горения разряда. Для инициирования и поддержания плазмы использовался генератор Advanced Energy Cesar с частотой 13.56 MHz, который подключался к катушке. Давление в ходе экспериментов поддерживалось на уровне (50 ± 4) mTorr. Для удаления сорбированных веществ производилась предварительная откачка до давления $p = 10^{-6}$ Torr в течение 12 h. Плазма генерировалась в смеси газов Ar 95 % и H₂ 5%, подаваемых при помощи регуляторов расхода газа Bronkhorst. Мощность, вводимая в разряд, составляла 50, 100 или 200 W в зависимости от эксперимента. В области образца концентрация электронов, измеренная методом двойного зонда, составляла $0.8 \cdot 10^9$ cm⁻³, а температура — 5 eV при мощности 50 W. Оценка для радиуса Дебая составила 0.06 см [16]. Таким образом, плотно наложенная маска с характерными размерами больше 0.1 см может позволить модифицировать графен заранее заданным образом при данных параметрах горения плазменного разряда. Время обработки составляло 20 или 40 min в зависимости от эксперимента. В ходе эксперимента измерялось сопротивление образца по диагоналям. По мере воздействия разряда на образец его сопротивление растет, что можно связать с увеличением количества дефектов в виде C–H-связей, т.е. с проходящей гидрогенизацией [13]. Для исследования проводящих свойств были нанесены индиевые контакты по углам образца, к которым в дальнейшем подключались измерительные приборы. Измерения сопротивления в процессе плазменной обработки проводились при помощи омметров АВМ-4307 и АВМ-4551. Плазма дает паразитный вклад в ток измерительной схемы, который выражался в виде „добавочного“ сопротивления, измеряемого омметром. Этот эффект явно проявлялся в скачкообразном изменении показаний прибора в момент отключения плазмы. Исходя из величины скачка, оценивалось добавочное воздействие тока плазмы в предположении, что она одинаково воздействует на измерения во время всего эксперимента. В связи с этим приводимые в работе значения сопротивления следует рассматривать как оценочные, отражающие тенденцию изменения. Сопротивление контактов и измерительной схемы имеет величину порядка 1 Ω, а исходный образец имеет сопротивление порядка 10 kΩ, которое в дальнейшем растет и после эксперимента составляет порядка 100 kΩ. После плазменной обработки сопротивление контактов не изменилось, а сами контакты не претерпели видимых изменений. Исходя из вышеописанного, сопротивлением контактов можно пренебречь по сравнению с образцом.

Погрешность приборов, измеряющих сопротивление, составляла 1 %.

Было проведено несколько экспериментов с образцами, на которые накладывались разные маски. Сами образцы представляли собой графен на подложке из меди или на стекле. Образцы во всех экспериментах заземлялись для исключения зарядки образца [14]. В качестве масок использовалась алюминиевая фольга или никелевая пластинка, прижатые к образцу. После экспериментов маски не претерпевали изменений и удалялись с образцов. Для оценки характеристик образцов до и после плазменной экспозиции использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния [1,9,13,25,26], в частности, исследовались пики D (~ 1350 cm⁻¹), G (~ 1580 cm⁻¹), D' (~ 1630 cm⁻¹), $2D$ (~ 2680 cm⁻¹), $D + D'$ (~ 2950 cm⁻¹). Измерения проводились с помощью NTEGRA Spectra system (NT-MDT, Зеленоград, Россия) при комнатной температуре в диапазоне 50–3300 cm⁻¹ с разрешением 2 cm⁻¹. Длина волны излучения лазера составляла 473 nm. Погрешность при регистрации спектров составляла 5 %.

2. Результаты экспериментов

После проведения плазменной обработки измерялись спектры комбинационного рассеяния в разных точках поверхности образцов. Полученные спектры сравнивались со спектром графена до плазменной обработки. Точки измерения спектров комбинационного рассеяния выбирались в соответствии с расположением маски на образце. Характерный размер области образца, с которой регистрируется спектр комбинационного рассеяния, составлял 0.5–1 μm. Характерные размеры масок 1–10 mm, размер графена 10 × 10 mm, размер подложки 17 × 17 mm. Фотография образца графена представлена на рис. 1, *a*.

В качестве первого образца использовался графен на стеклянной диэлектрической подложке. Маска представляла собой прямоугольный кусок алюминиевой фольги, наложенный по центру образца. Характерные размеры маски: длина 17 mm, ширина 6 mm. Параметры плазменной обработки: 50 W, 50 mTorr, Ar 95 % + H₂ 5%, 20 min обработки. На рис. 1, *b,c* представлены схема и фотография образца 1. На рис. 1, *d,e* представлены спектры комбинационного рассеяния в разных точках образца 1 и исходного образца в областях графеновых пиков. В табл. 1 для образца 1 приведены значения относительных интенсивностей пиков, FWHM пика G и положение этих пиков, полученные при помощи аппроксимации их лоренцевской функцией.

Исходя из спектров комбинационного рассеяния, снятых в различных местах образца 1, можно сказать, что под центральной частью маски относительная величина пика, соответствующего дефектам, связанными с гидрогенизацией [13], остается минимальной. Также стоит

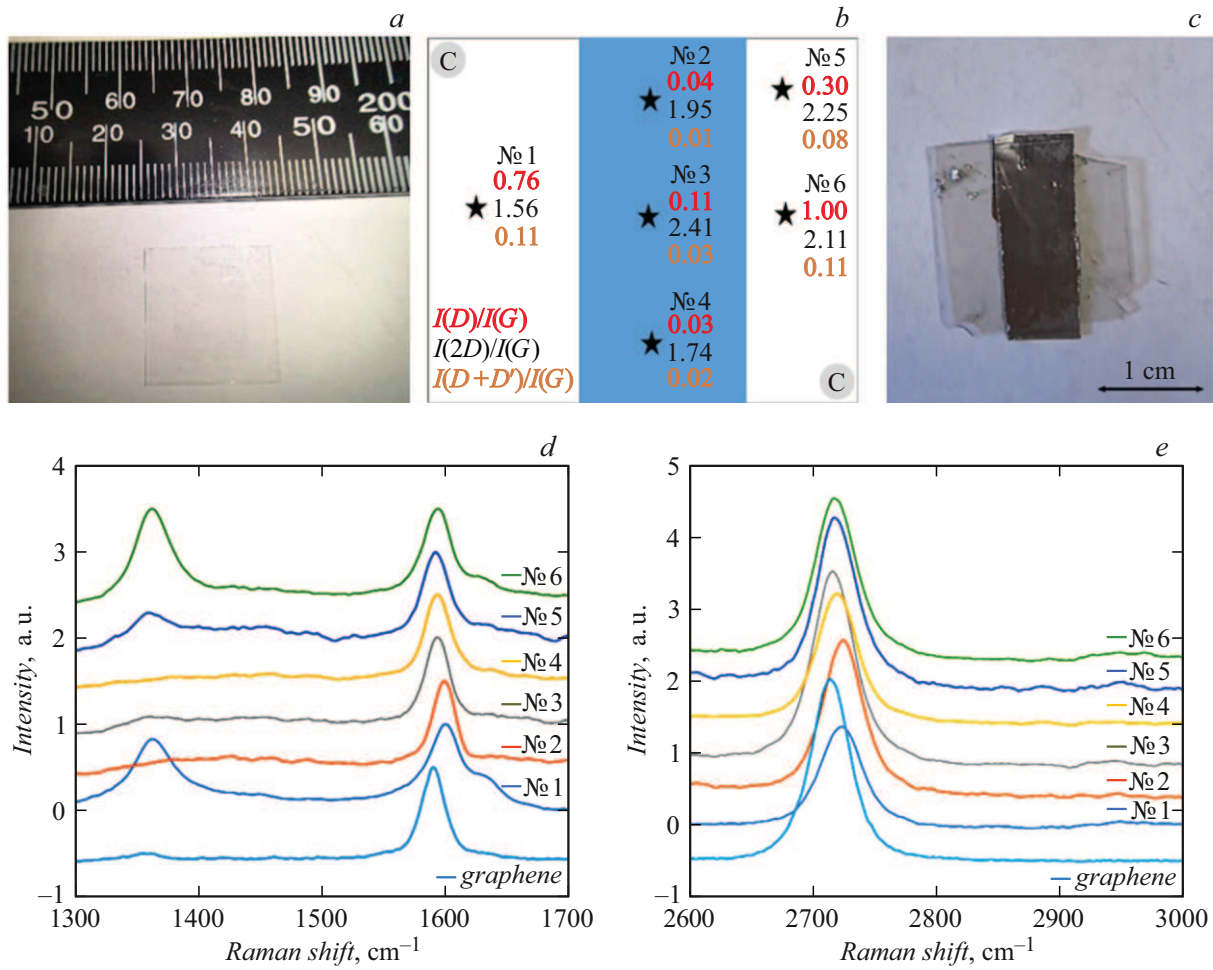


Рис. 1. Образец графена на стеклянной подложке (a). Схема (b) обработки и фотография (c) образца 1. На схеме показаны отношения интенсивностей пиков после плазменной обработки при 50 W и давлении 50 mTorr в Ar/H₂ среде в областях, помеченных звездами. C — области контактов для измерения электрических свойств образца. Приведены графики спектров комбинационного рассеяния образцов в области пиков D и G (d) и 2D и D + D' (e).

Таблица 1. Некоторые характеристики спектра комбинационного рассеяния для образца 1 после плазменной обработки в разных точках и исходного графена

Спектр	Графен	Образец 1, № 1	Образец 1, № 2	Образец 1, № 3	Образец 1, № 4	Образец 1, № 5	Образец 1, № 6
$I(D)/I(G)$	0.07 ± 0.00	0.76 ± 0.04	0.04 ± 0.00	0.11 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.30 ± 0.02	1.00 ± 0.05
$I(2D)/I(G)$	2.53 ± 0.13	1.56 ± 0.08	1.95 ± 0.10	2.41 ± 0.12	1.74 ± 0.09	2.25 ± 0.11	2.11 ± 0.11
$I(D + D')/I(G)$	0.01 ± 0.00	0.11 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.11 ± 0.01
FWHM G, cm ⁻¹	22.0 ± 2.2	27.5 ± 2.7	15.3 ± 1.5	17.0 ± 1.7	18.9 ± 1.9	21.1 ± 2.1	22.2 ± 2.2
Сдвиг D, cm ⁻¹	1363 ± 1	1363 ± 1	1368 ± 2	1360 ± 1	1370 ± 3	1361 ± 1	1363 ± 1
Сдвиг G, cm ⁻¹	1596 ± 1	1600 ± 1	1599 ± 1	1594 ± 1	1593 ± 1	1592 ± 1	1593 ± 1
Сдвиг D', cm ⁻¹	—	1633 ± 1	1629 ± 39	1631 ± 2	1621 ± 11	1634 ± 4	1629 ± 1
Сдвиг 2D, cm ⁻¹	2721 ± 1	2724 ± 1	2725 ± 1	2718 ± 1	2721 ± 1	2720 ± 1	2720 ± 1
Сдвиг D + D', cm ⁻¹	2971 ± 3	2971 ± 2	2951 ± 4	2948 ± 5	2978 ± 9	2956 ± 2	2963 ± 2

отметить и малое изменение относительной интенсивности для пика $I(D + D')/I(G)$. Также данные величины сравнимы с соответствующими относительными интенсивностями пиков исходного графена. Отсюда можно сделать вывод, что под металлическую маску не проникает плазма, и в этих областях не происходит модификация графена. С другой стороны, в точках, находящихся вне маски, значительно растет относительная интенсивность пика $I(D)/I(G)$, что можно связать с возникновением C–H-связей [13,27]. Величина $I(D)/I(G) \sim 1$, что говорит о том, что дефекты в графене имеют sp^3 -гибридизацию, дополнительно подтверждая наличие C–H-связей, т.е. в таком случае не происходит значительного разрушения образца [27,28]. Также по данному соотношению была оценена концентрация дефектов [29]. Для точек вне маски $n_D \sim (2.5-3.5) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Также стоит отметить увеличение пика $D + D'$, что в работе [28] связывают с появлением C–H-связей. Исходя из вышесказанного, можно отметить, что плазменная обработка водородом происходит вне маски, а под прижатой металлической маской образец остается прежним. Кроме того, в областях, не покрытых маской, возникает дефектный пик D' , который характерен для гидрогенизированного графена [26,30,31]. Под маской пик D' остается незначительным, как у исходного вещества.

Второй образец представлял собой графен с размерами $10 \times 10 \text{ mm}$ на стеклянной подложке. В качестве маски использовалась прямоугольная никелевая пластина с характерными размерами 1.2 на 8.2 mm. Она располагалась на образце по диагонали. Также на каждом угле образца были сделаны электрические контакты. Маска не касалась углов образца, где были электрические контакты. Схема образца представлена на рис. 2, b. На рис. 2, d,e представлены спектры комбинационного рассеяния в разных точках образца 2 и исходного образца в областях графеновых пиков. Параметры плазменной обработки схожи с первым образцом: 50 W, 50 mTorr, Ar 95% + H₂ 5%, время обработки составило 40 min. В табл. 2 для образца 2 приведены значения относительных интенсивностей пиков, FWHM пика G и положение этих пиков, полученные при помощи аппроксимации их лоренцевской функцией.

Исходя из значений дефектного пика D относительно G , в области под маской модификация графена происходит значительно медленнее, чем для открытой области. Это можно связать с тем, что плазма частично проникает в область под маской, поскольку характерный радиус Дебая сравним с шириной маски. Кроме того, в не закрытых маской регионах выросла относительная величина пиков, возникающих при модификации графена водородом [27,28]. Также стоит отметить, что величина пика D' сходна с таковой для исходного в регионах под маской, а вне ее он проявляется. На рис. 2, c представлена фотография образца 2, сделанная при помощи электронного микроскопа в режиме регистрации вторичных электронов. Вследствие того, что сопротивление

гидрогенизированного графена выше, чем у исходного [13,14], результат взаимодействия электронного пучка с разными областями проводимости оказывается различным. Отсюда можно наблюдать характерный „отпечаток“ маски в центре фотографии (рис. 2, c). Для оценки ширины переходной зоны изображение было сглажено, после чего вдоль направления, перпендикулярного границе маски, построен усредненный по нескольким пикселям профиль интенсивности. Ширина перехода оценивалась как расстояние перепада интенсивности между модифицированной и защищенной областями. Измеренная таким образом усредненная ширина составила $\sim 0.2-0.3 \text{ mm}$, что оказывается меньше оценочного радиуса Дебая ($\sim 0.6 \text{ mm}$) для данного разряда в области расположения образца. Это находится в качественном согласии с моделью экранирования, если принять во внимание такие факторы, как образование слоя объемного заряда у поверхности маски [32], геометрическое затенение вследствие конечной толщины маски и искажение электрических полей вблизи ее краев. Это в совокупности и приводят к более резкой границе по сравнению с простой оценкой радиуса Дебая.

Измеренная таким образом усредненная ширина переходной зоны составила $\sim 0.2-0.3 \text{ mm}$, что оказалось меньше оценочного радиуса Дебая ($\sim 0.6 \text{ mm}$) для данного разряда. Это находится в качественном согласии с представлениями об экранировке плазмы, если принять во внимание такие факторы, как образование слоя объемного заряда у поверхности маски, геометрическое затенение вследствие конечной толщины маски и искажение электрических полей вблизи ее краев, которые в совокупности и приводят к более резкой границе, чем следовало бы из простой оценки по радиусу Дебая.

В качестве третьего образца использовался графен на медной подложке с размерами $16 \times 9 \text{ mm}$. В данном случае маской служил кусок алюминиевой фольги с вырезом по центру. Он полностью покрывал образец. Вырез представлял собой равносторонний треугольник со стороной 4 mm. На рис. 3 представлена схема расположения маски для образца 3. Параметры обработки были сходными с первым образцом: 50 W, 47 mTorr, Ar 95% + H₂ 5%, 20 min обработки. После обработки спектры комбинационного рассеяния снимались в точках по краям образца, где была маска, и в центре в области треугольника (рис. 3). В табл. 2 для образца 3 приведены значения относительных интенсивностей пиков, FWHM пика G и положение этих пиков, полученные при помощи аппроксимации лоренцевской функцией.

По спектрам комбинационного рассеяния после модификации можно сказать, что под маской модификации не происходит (№№ 1 и 3), и относительные интенсивности пиков сохраняются. В области взаимодействия (№ 2) изменяются относительные интенсивности пиков, что проявляется в том числе по увеличению пика $D + D'$. Это можно связать с фактом использования маски.

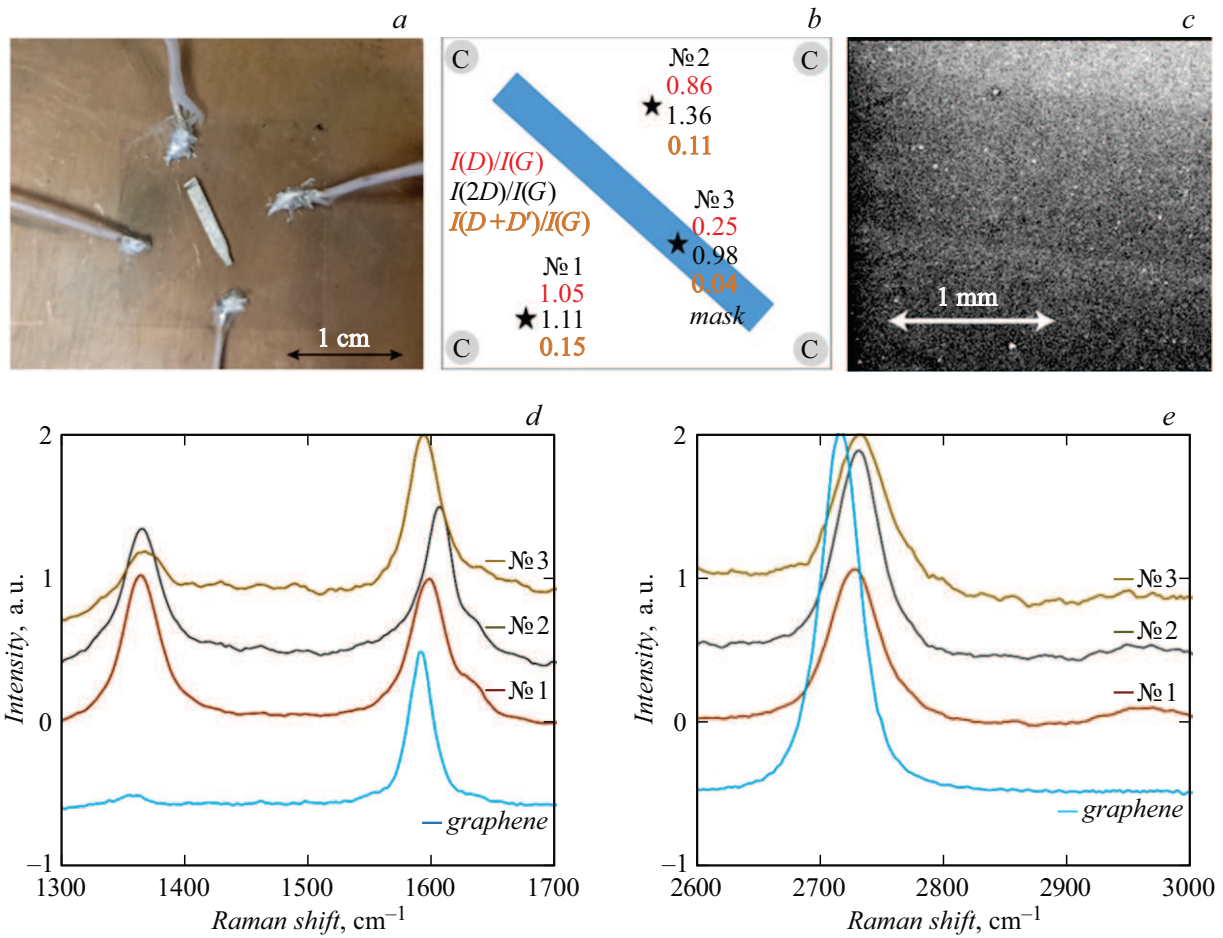


Рис. 2. Фотография (а) и схема обработки (b) образца 2. На схеме показаны отношения интенсивностей пиков после плазменной обработки при 50 W и давлении 50 мТорг в Ar/H₂ среде в областях, помеченных звездами. С — области контактов для измерения электрических свойств образца. с — фотография образца, сделанная при помощи электронного микроскопа. Приведены графики спектров комбинационного рассеяния образцов в области пиков D и G (d) и 2D и D + D' (e).

Таблица 2. Некоторые характеристики спектра комбинационного рассеяния для образцов 2 и 3 после плазменной обработки в разных точках и исходного графена на меди

Спектр	Образец 2, № 1	Образец 2, № 2	Образец 2, № 3	Графен on Cu	Образец 3, № 1	Образец 3, № 2	Образец 3, № 3
$I(D)/I(G)$	1.05 ± 0.05	0.86 ± 0.04	0.25 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.32 ± 0.02	—
$I(2D)/I(G)$	1.11 ± 0.06	1.36 ± 0.07	0.98 ± 0.05	1.18 ± 0.06	1.48 ± 0.07	1.20 ± 0.06	1.38 ± 0.07
$I(D + D')/I(G)$	0.15 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.01	—	0.09 ± 0.00	—
FWHM G, cm ⁻¹	31.5 ± 3.1	24.5 ± 2.4	26.4 ± 2.6	24.7 ± 2.5	15.4 ± 1.5	20.0 ± 2.0	15.4 ± 1.5
Сдвиг D, cm ⁻¹	1364 ± 1	1365 ± 1	1365 ± 1	1372 ± 1	41384 ± 1	1367 ± 1	—
Сдвиг G, cm ⁻¹	1596 ± 1	1604 ± 1	1592 ± 1	1600 ± 1	1607 ± 1	1600 ± 1	1600 ± 1
Сдвиг D', cm ⁻¹	1632 ± 1	1634 ± 2	1629 ± 15	—	—	1631 ± 1	—
Сдвиг 2D, cm ⁻¹	2726 ± 1	2729 ± 1	2731 ± 1	2737 ± 1	2750 ± 1	2737 ± 1	2741 ± 1
Сдвиг D + D', cm ⁻¹	2967 ± 1	2972 ± 2	2974 ± 4	2971 ± 1	—	2970 ± 12	—

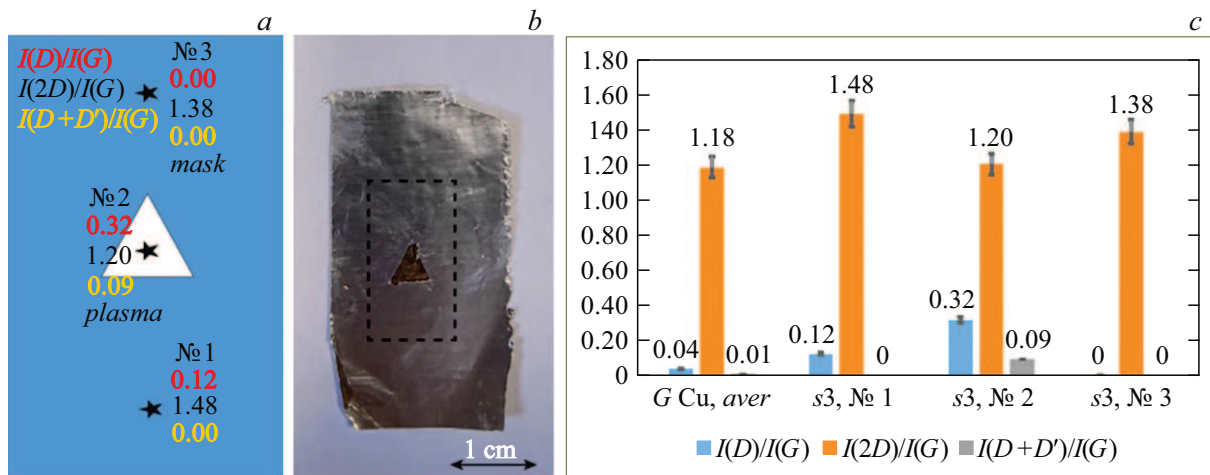


Рис. 3. Схема обработки (a) и фотография (b) образца 3 с маской. На схеме показаны отношения интенсивностей пиков после плазменной обработки при 50 W и давлении 47 мТорг в Ar/H₂ среде в областях, помеченных звездами. На фотографии штриховой линией показаны границы образца. Относительные интенсивности пиков образца 3 в разных точках (c). Приведены относительные интенсивности $I(D)/I(G)$, $I(2D)/I(G)$, $I(D + D')/I(G)$ для графена на меди, усредненные по поверхности (G, Cu, aver).

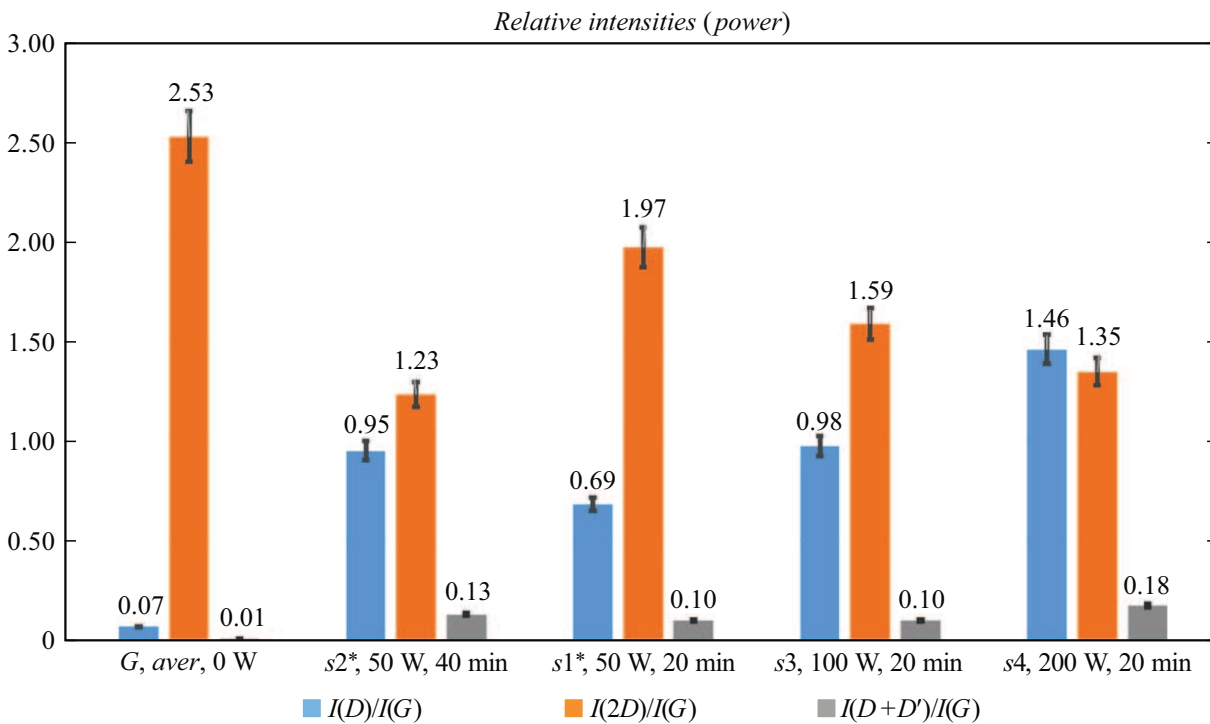


Рис. 4. Относительные интенсивности пиков $I(D)/I(G)$, $I(2D)/I(G)$, $I(D + D')/I(G)$ для разных мощностей разряда. s1*, s2* — усредненные значения относительных интенсивностей в местах, не покрытых маской для образцов 1 и 2 соответственно. Давление 50 мТорг; Ar/H₂ среда.

Для исследования возможности управления скоростью процесса были проведены эксперименты по изучению влияния мощности плазменного разряда на финальные свойства образцов. На рис. 4, a показаны изменения относительных интенсивностей пиков $I(D)/I(G)$, $I(2D)/I(G)$, $I(D + D')/I(G)$ на спектрах комбинационного рассеяния для разных мощностей разряда. Все

остальные параметры были одинаковыми. Образцы графена на стеклянной подложке были заземлены.

Можно отметить, что с ростом мощности, вводимой в разряд, растет $I(D)/I(G)$ и $I(D + D')/I(G)$, и это можно связать с увеличением количества C–H-связей [27]. С другой стороны, относительная величина графенового пика 2D падает [30], что говорит о том, что при увеличении мощности плазменного разряда ускоряется

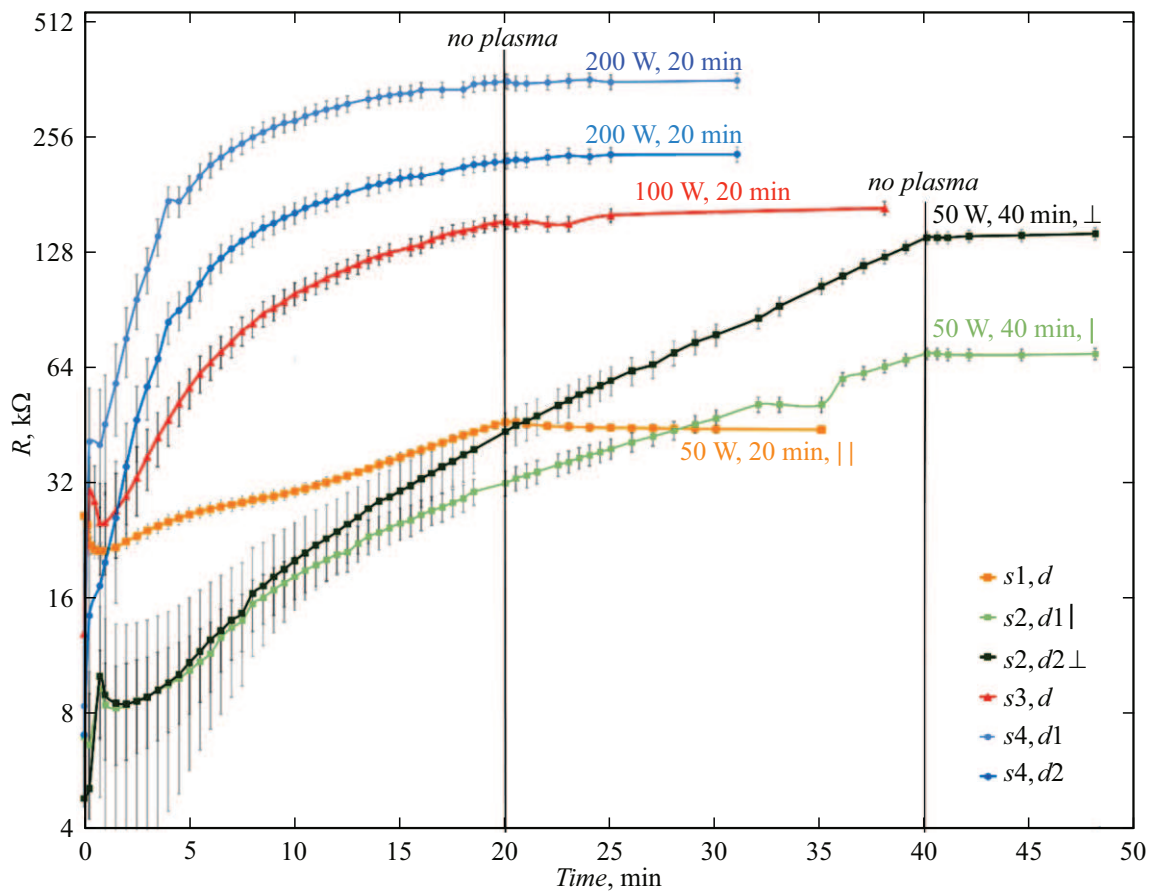


Рис. 5. Сопротивление образцов от времени обработки. Образец 1 — $s1, d$ (50 W, 20 min, $|$); образец 2, с контактами, перпендикулярными маске, — $s2, d \perp$ (50 W, 40 min, \perp); образец 2 с контактами, параллельными маске, — $s2, d |$ (50 W, 40 min, $|$); образец 3 — $s3, d$ (100 W, 20 min); образец 4, где измерения проводятся по диагоналям, — $s4, d1$ и $s4, d2$ (200 W, 20 min). Давление 50 mTorr; Ar/H_2 среда.

образование внеплоскостных C–H-связей в исходной двумерной структуре графена [13]. Стоит отметить, что если величина $I(D)/I(G) < 1$, то sp^3 -дефекты в образце доминируют, что говорит о вероятных C–H-дефектах [28]. В исследуемых образцах данное соотношение выполняется, кроме случая 200 W. При такой мощности происходит более интенсивная обработка большим количеством высокоэнергетичных частиц, создающих вакансии. В исследовании [28], проведенном в условиях реактивного ионно-плазменного травления, было показано, что при аналогичной длительности обработки, но в разряде с меньшей мощностью (что соответствует отношению интенсивностей пиков $I(D)/I(G) \approx 1.44$ и $I(2D)/I(G) \approx 0.53$), также наблюдалась гидрогенизация графена. Это говорит о том, что возможна оценка величины $I(D)/I(G) \lesssim 1.4$ для доминирования sp^3 -дефектов, связанных с C–H-связями. Отсюда можно сделать вывод о том, что дальнейшее увеличение мощности (больше 200 W) приведет к росту эффектов типа „вакансий“, т.е. деградации образца. В упоминаемой выше работе [28], где гидрогенизация графена производилась посредством

высокотемпературного отжига в газовом потоке H_2 при давлении 200 mbar в реакторе MOCVD, соотношение пиков составило $I(D)/I(G) \approx 0.63$, $I(2D)/I(G) \approx 1$, $I(D + D')/I(G) \approx 0.05$, что можно интерпретировать как менее интенсивную обработку графена. В работе [13], сделанной в емкостной плазме при большем времени обработки 2 h, соотношение пиков $I(D)/I(G) \approx 0.8$, $I(2D)/I(G) \approx 3.31$, $I(D + D')/I(G) \approx 0.3$. Кроме того, также как во всех приведенных выше работах, у исследуемых образцов проявляется пик D' ($\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$). Величина $I(D)/I(G)$ сходна у образцов 2 и 3, но в случае образца 2 время обработки было в два раза больше, а мощность, вводимая в разряд, в 2 раза меньше. Отсюда можно сделать вывод, что в первом приближении при таких параметрах обработки рост значений дефектных рамановских пиков пропорционален произведению мощности на длительность обработки. Увеличение мощности в два раза дало ускорение процесса в два раза, исходя из соотношений для пиков спектров комбинационного рассеяния. С другой стороны, $I(2D)/I(G)$, связанный с шестиугольной структурой,

выше у процесса с большей мощностью. Можно отметить, что предпочтительнее использовать большую мощность, чем увеличение времени обработки для сохранения шестиугольной структуры.

В качестве метода контроля плазменной обработки непосредственно во время процесса модификации измерялись проводящие свойства образцов. Такой метод измерения сопротивления является приближенным, поскольку исходит из предположения о постоянстве воздействии плазмы на образец. Данная методика хорошо работает при малых сопротивлениях образца по сравнению с сопротивлением плазмы. Для компенсации влияния разряда использовалась поправка на внешнее воздействие плазмы, которая описана ранее. На рис. 5 показаны сопротивления образцов в зависимости от времени обработки.

По результатам измерения сопротивления образцов можно сделать следующий качественный вывод. С увеличением мощности, подаваемой в разряд, наблюдается более быстрый рост сопротивления образца. Это качественно согласуется с тем, что обработанный водородсодержащей плазмой графен является веществом с меньшей проводимостью, чем исходный материал [1,14]. Кроме того, рост количества вероятных С–Н-связей в графене связано с увеличением сопротивления [13]. Предполагается, что разные величины сопротивления по разным диагоналям связаны с неоднородной поверхностью образца [18], например, вследствие ступенчатой структуры поверхности реального графена на подложке, что влияет на конечные показатели.

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния показывают, что плазменная обработка не приводит к модификации материала под маской. Это означает, что удельное сопротивление в данной области не претерпевает значительных изменений. Исходя из этого, можно ожидать, что сопротивление, измеренное по диагонали, перпендикулярной тонкой маске (образец 2), будет расти быстрее, чем вдоль нее. Качественно именно такая картина и наблюдается (рис. 5 — s_2 , $d \perp$ в сравнении с s_2 , $d \parallel$), что подтверждает селективный характер модификации. Если начальное сопротивление по одной диагонали больше, чем по другой, то оно остается больше и в процессе обработки (рис. 5 — s_4 , d_1 и s_4 , d_2). С другой стороны, для образца № 2 этого не происходит, и, хотя сопротивление по диагонали перпендикулярной маске диагонали вначале было меньше, скорость роста сопротивления значительно выше, чем у другой диагонали. Это подтверждает вывод о том, что под маской обработки не происходит.

Также отметим, что скорость роста или величина наклона в логарифмическом масштабе сильно зависит от маски. У образца 1, где большую часть поверхности занимала маска, сопротивление растет медленнее, чем у образца 2 в случае контактов вдоль маски, и значительно медленнее, чем у образца 2 с перпендикулярной контактам маской. В целом при 50 W сопротивление

растет экспоненциально, в отличие от образцов, обработанных с большей мощностью. Можно отметить, что, в соответствии с поведением $I(D)/I(G)$, изменение мощности с 50 до 100 W при снижении времени обработки с 40 до 20 min приводит к сходным величинам сопротивления.

Следует, однако, отметить, что представленные данные получены на единичных образцах для каждого режима, что не позволяет провести оценку воспроизводимости. В то же время наблюдаемые закономерности представляются достаточно устойчивыми. Все образцы демонстрируют сходные тенденции: сохранение характеристик исходного графена под маской и их изменение на открытых участках, которое не зависит от типа подложки и материала маски. Каждый образец выступает собственным внутренним контролем, поскольку защищенные и открытые области находятся на одной подложке и обрабатываются одновременно. Кроме того, результаты спектроскопии комбинационного рассеяния и измерения сопротивления взаимно согласуются, что служит дополнительным свидетельством успешной пространственно-селективной обработки графена.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность пространственно-селективной модификации однослойного графена с использованием индуктивно-связанной водородсодержащей плазмы низкого давления и металлических масок. Экспериментально показана принципиальная возможность того, что плотно наложенные металлические маски (алюминиевая фольга, никелевая пластина) обеспечивают эффективную локальную защиту поверхности графена от воздействия плазмы. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света подтвердил формирование структур „графен–модифицированный графен“. В областях, открытых для плазмы, наблюдалось увеличение относительных интенсивностей пиков $I(D)/I(G)$, $I(D')/I(G)$ и $I(D+D')/I(G)$ до значений, характерных для sp^3 -гибридизованных С–Н-связей. В частности, $I(D)/I(G) \sim 1$ при 20 min обработке с мощностью 50 W. Одновременно происходило уменьшение отношения интенсивностей $I(2D)/I(G)$, характерное для нарушения двумерной π -системы. $I(2D)/I(G) \sim 2$ при 20 min обработке с мощностью 50 W, и $I(2D)/I(G) \sim 1.3$ при 200 W. В закрытых маской областях спектры КРС оставались сходны спектрам исходного графена, подтверждая сохранение его проводящих свойств. $I(D)/I(G) \sim 0.06$ под маской для образцов на стеклянной и медной подложках. Визуализация с помощью электронной микроскопии позволила непосредственно наблюдать воздействие маски на образец и оценить переходную зону между областями с разной проводимостью, ширина которой составляет ~ 0.3 nm, т.е. в одном порядке величины с радиусом Дебая.

Исследовано влияние мощности индуктивно-связанного разряда на конечные свойства образцов. Показано, что с ростом вводимой мощности от 50 до 200 W увеличивается относительная величина пиков модифицированного графена и параллельно также увеличивается скорость роста электрического сопротивления образцов. $I(D)/I(G)$ увеличивается в 2.11 раз, а $I(D + D')/I(G)$ — в 1.8 раз при увеличении мощности с 50 до 200 W. Определен верхний порог применимости метода по мощности для целенаправленной модификации графена водородом. Порог составляет 200 W при времени обработки 20 min при используемых условиях горения разряда. Параллельное непосредственное измерение сопротивления образцов подтвердило, что маска не только формирует пространственный паттерн, но и напрямую влияет на интегральное сопротивление структуры, изменяя долю модифицированной поверхности. Таким образом, разработанный подход на основе комбинации низкотемпературной индуктивно-связанной плазмы и металлических масок позволяет создавать на единой подложке структуры на основе графена с управляемым пространственным распределением степени гидрогенизации. Метод обладает потенциалом к масштабированию и может быть применен в разработке нового поколения электронных устройств, таких как полевые транзисторы, фотодетекторы и сенсоры на основе двумерных материалов, где требуется интеграция областей с кардинально различающимися электронными свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект FFUF-2026-0003.

Список литературы

- [1] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim. *Chem. Rev.*, **112** (11), 6156 (2012). DOI: 10.1021/cr3000412
- [2] P.R. Wallace. *Phys. Rev.*, **71** (9), 622 (1947). DOI: 10.1103/PhysRev.71.622
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306** (5696), 666 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896
- [4] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T.G. Pedersen, P. Hofmann, L. Hornekær. *Nature Mater.*, **9** (4), 315 (2010). DOI: 10.1038/nmat2710
- [5] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. *Phys. Rev. B*, **75** (15), 153401 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.153401
- [6] L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.A. Artukh. *Russ. Chem. Rev.*, **83** (3), 251 (2014). DOI: 10.1070/RC2014v083n03ABEH004367
- [7] L. Huang, Z. Zeng. *Frontiers Phys.*, **7** (3), 324 (2012). DOI: 10.1007/s11467-011-0239-3
- [8] T. Hussain, A. de Sarkar, R. Ahuja. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (10), 103907 (2012). DOI: 10.1063/1.4751249
- [9] K.E. Whitener. *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, Films*, **36** (5), 05G401 (2018). DOI: 10.1116/1.5034433
- [10] Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.И. Словецкий, Ф.Б. Вурзель. *Теоретическая и прикладная плазмохимия* (Наука, М., 1975)
- [11] N.V. Chekmarev, D.A. Mansfeld, A.V. Vodopyanov, S.V. Sintsov, E.I. Preobrazhensky, M.A. Remez. *J. CO₂ Utilization*, **82**, 102759 (2024). DOI: 10.1016/j.jcou.2024.102759
- [12] S. Sintsov, D. Mansfeld, E. Preobrazhensky, R. Kornev, N. Chekamrev, M. Viktorov, A. Ermakov, A. Vodopyanov. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **42** (6), 1237 (2022). DOI: 10.1007/s11090-022-10280-0
- [13] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science*, **323** (5914), 610 (2009). DOI: 10.1126/science.1167130
- [14] Е.И. Преображенский, А.В. Водопьянов, А.В. Нежданов, А.И. Машин. *Письма в ЖТФ*, **94** (7), 1002 (2024). DOI: 10.61011/jtf.2024.07.58333.107-24
- [15] Е.И. Преображенский, А.В. Водопьянов, А.В. Нежданов. *ЖТФ*, **93** (7), 884 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55741.71-23
- [16] Ю.П. Райзер. *Физика газового разряда* (Наука, М., 1992)
- [17] S. Ryu, M.Y. Han, J. Maultzsch, T.F. Heinz, P. Kim, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. *Nano Lett.*, **8** (12), 4597 (2008). DOI: 10.1021/nl802940s
- [18] W. Lee, K.E. Whitener, J.T. Robinson, P.E. Sheehan. *Adv. Mater.*, **27** (10), 1774 (2015). DOI: 10.1002/adma.201404144
- [19] H. Zhang, Y. Miyamoto, A. Rubio. *Phys. Rev. B*, **85** (20), 201409 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.201409
- [20] I.-S. Byun, D. Yoon, J.S. Choi, I. Hwang, D.H. Lee, M.J. Lee, T. Kawai, Y.-W. Son, Q. Jia, H. Cheong, B.H. Park. *ACS Nano*, **5** (8), 6417 (2011). DOI: 10.1021/nn201601m
- [21] F. Herziger, R. Mirzayev, E. Poliani, J. Maultzsch. *Phys. Status Solidi (b)*, **252** (11), 2451 (2015). DOI: 10.1002/pssb.201552411
- [22] M.G. Rybin, A.S. Pozharov, E.D. Obratsova. *Phys. Status Solidi C*, **7** (11–12), 2785 (2010). DOI: 10.1002/pssc.201000241
- [23] Электронный ресурс. <https://www.rusgraphene.ru/>
- [24] A. Vodopyanov, E. Preobrazhensky, A. Nezhdanov, M. Zorina, A. Mashin, R. Yakimova, D. Gogova. *Superlattices and Microstructures*, **160**, 107066 (2021). DOI: 10.1016/j.spmi.2021.107066
- [25] M. Brzhezinskaya, E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, G.E. Yalovega, I.O. Bashkin. *J. Alloys Compounds*, **792**, 713 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.107
- [26] J.D. Jones, W.D. Hoffmann, A.V. Jesseph, C.J. Morris, G.F. Verbeck, J.M. Perez. *Appl. Phys. Lett.*, **97** (23) 233104 (2010). DOI: 10.1063/1.3524517
- [27] M. Wojtaszek, N. Tombros, A. Caretta, P.H.M. van Loosdrecht, B.J. van Wees. *J. Appl. Phys.*, **110** (6), 063715 (2011). DOI: 10.1063/1.3638696
- [28] I. Shtepliuk, I.G. Ivanov, T. Iakimov, R. Yakimova, A. Kakanakova-Georgieva, P. Fiorenza, F. Giannazzo. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **96**, 145 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2019.02.039

- [29] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari. *Nano Lett.*, **11** (8), 3190 (2011). DOI: 10.1021/nl201432g
- [30] C. Lee, N. Leconte, J. Kim, D. Cho, I.-W. Lyo, E.J. Choi. *Carbon*, **103**, 109 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.03.008
- [31] F. Giannazzo, I. Shtepliuk, I.G. Ivanov, T. Iakimov, A. Kakanakova-Georgieva, E. Schiliró, P. Fiorenza, R. Yakimova. *Nanotechnology*, **30** (28), 284003 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab134e
- [32] Ф. Чен. *Введение в физику плазмы* (Мир, М., 1987)