

04;06

## Травление углеродных наностенок в процессе синтеза в плазме разряда постоянного тока

© К.В. Миронович<sup>1,2</sup>, Ю.А. Манкелевич<sup>2</sup>, В.А. Кривченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова

E-mail: mironbasket@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 июля 2014 г.

Рассмотрено анизотропное травление углеродных наностенок водородом в процессе синтеза в плазме разряда постоянного тока. Данный эффект приводит к появлению дефектов в нижней части боковой поверхности наностенок в процессе их вертикального роста. На основе теоретической модели разряда показано, что уменьшению интенсивности подобного травления сопутствует увеличение концентраций таких углеводородных радикалов, как C, CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H, что указывает на их возможную роль в так называемом процессе „залечивания“ вакансий в структуре наностенок. Кроме того, показано, что увеличение температуры синтеза также может способствовать уменьшению интенсивности травления.

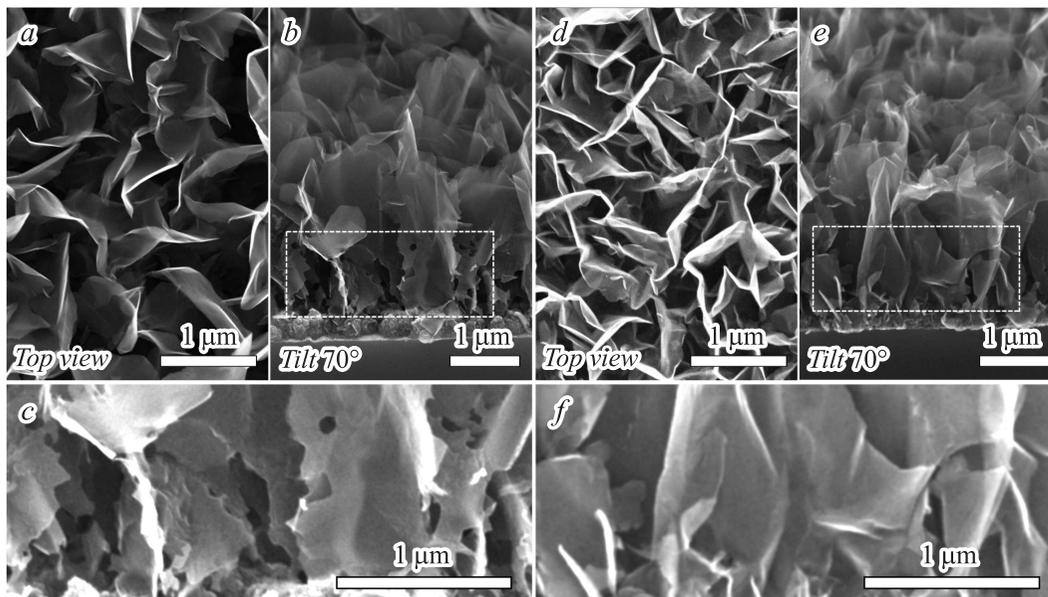
Углеродные наностенки (УНС) представляют собой графитовые плоскости толщиной от нескольких слоев графена до десятков нанометров, расположенные вертикально на подложке. Благодаря разветвленной поверхности, высокому аспектному отношению и хорошей проводимости УНС могут применяться в качестве электродов в электрохимических источниках тока [1], автоэмиссионных катодов [2], подложек для нанесения различных наноструктурных материалов [3], эффективных поглотителей излучения [4]. Помимо морфологии пленки, важно и внутреннее строение УНС. Так, например, различные дефекты на поверхности УНС влияют на электрические и оптические свойства пленки [4], на взаимодействие с различными электролитами [1]. Поэтому важно уметь контролировать дефектность пленки в процессе

синтеза, а для этого необходимо понимать, как зависят тип и количество дефектов от условий синтеза.

Наиболее распространенным методом синтеза УНС является газофазное осаждение в углеводородной плазме переменного или постоянного тока. Вне зависимости от типа активации плазмы, конфигурации установки и используемых газов общим является рост УНС за счет последовательного встраивания углеводородных радикалов в их внутреннюю структуру [5]. Скорость роста УНС определяется балансом между процессами встраивания углеродосодержащих частиц, приводящих к образованию новых элементов кристаллической решетки, и процессом травления водородом растущей углеродной пленки.

В данной работе исследовалось травление УНС в процессе их роста в плазме разряда постоянного тока в смеси метана и водорода. Кремниевые подложки, на которых осаждались углеродные пленки, располагались на аноде, поэтому рост определялся в основном нейтральными радикалами. Механизмы нуклеации и роста УНС были подробно рассмотрены в нашей предыдущей работе [5]. В частности, было показано, что на начальной стадии на подложке происходит образование графитового подслоя толщиной менее 5 нм. В процессе синтеза отдельные его фрагменты, разрастаясь, сталкиваются друг с другом и изменяют направление роста с горизонтального на вертикальное. Дальнейший рост УНС происходит за счет непосредственного присоединения углеводородных радикалов к активным центрам, в качестве которых выступают атомы углерода на краях наностенки, имеющие одну свободную связь. При этом количество активных центров определяется процессами абстракции и химической адсорбции атомарного водорода [6].

На рисунке показаны изображения пленок, полученных в двух режимах синтеза с различными токами 0.7 (*a, b, c*) и 0.9 А (*d, e, f*) соответственно. Остальные параметры синтеза были фиксированными: давление, напряжение и скорость подачи метана/водорода составляли 150 Торг, 690 В, 1/101/л соответственно. Температура подложки, определявшаяся вкладываемой в разряд мощностью, измерялась термопарой, встроенной в подложкодержатель, и для токов 0.7 и 0.9 А составляла 720 и 790°С соответственно. Скорости нуклеации и роста УНС для различных токов различны, поэтому для более удобного сравнения времена синтеза были подобраны так, чтобы получить пленки одинаковой высоты (20 и 15 мин при токах 0.7 и 0.9 А соответственно). В обоих



Изображения УНС, синтезированных при токах 0.7 А (*a*, *b*, *c*) и 0.9 А (*d*, *e*, *f*), полученные на СЭМ. Прямоугольники на *b* и *d* ограничивают области, увеличенное изображение которых представлено на *c* и *f* соответственно.

случаях полученные пленки представляли собой УНС высотой  $\sim 3.8 \mu\text{m}$  и шириной  $0.5\text{--}1.5 \mu\text{m}$ . Кроме того, присутствовал алмазоподобный подслоя толщиной не более  $200 \text{ nm}$ , образование которого происходит на начальном этапе синтеза в обедненной метаном среде (подробнее см. [5]). Как видно, размер и количество УНС на подложке, а также толщина подслоя различны при различных токах синтеза. Кроме того, отличается и структура боковой поверхности УНС. Если при токе  $0.9 \text{ A}$  УНС представляли собой цельные графитовые плоскости по всей высоте, то при токе  $0.7 \text{ A}$  нижняя часть наностенок ( $\sim 1.5 \mu\text{m}$ ) более дефектна. Из рисунка, с видно множество протравленных областей как на краях, так и внутри УНС. Чтобы проследить подробнее образование этих дефектов, в дополнение к 20-минутному процессу была выращена пленка в течение  $15 \text{ min}$  при токе  $0.7 \text{ A}$ , которая при высоте  $\sim 1 \mu\text{m}$  также имела в нижней части дефектную область высотой  $450 \text{ nm}$ . Это указывает на то, что дефекты в нижней части УНС появлялись в процессе синтеза одновременно с ее вертикальным ростом, т. е. связаны с травлением уже сформированной поверхности.

Такое анизотропное травление при продолжающемся вертикальном росте УНС является результатом сдвига баланса реакций в сторону травления боковой поверхности УНС, приводящего к образованию структурных дефектов. Причем процесс появления точечных дефектов, по-видимому, протекает более интенсивно в сравнении с процессом встраивания радикалов в активные центры, образующиеся в протравленной области (так называемое „залечивание“ дефектов). Теоретическая возможность подобного „залечивания“ точечных дефектов в графене с участием радикалов  $\text{C}_x\text{H}_y$  ( $x = 1, 2, 3$ ) была показана в работе [7]. Авторы работы [7] показали, что реакции встраивания радикалов  $\text{C}_x\text{H}_y$  в активные центры на дефектной поверхности графена являются экзотермическими и в целом безбарьерными. Поэтому интенсивность таких реакций главным образом определяется потоком радикалов  $\text{C}_x\text{H}_y$  на подложку.

В стационарном режиме из плазмы на поверхность пленки падает постоянный поток радикалов, однако распределение их концентрации внутри пленки может изменяться вдоль высоты УНС. Так, часть радикалов  $\text{C}_x\text{H}_y$  встраивается в активные центры, расположенные на краях УНС [5]. Кроме того, как радикалы  $\text{C}_x\text{H}_y$ , так и  $\text{H}$  могут претерпевать множество столкновений с боковой поверхностью УНС. При этом часть радикалов может уходить из плазмы, например, в результате

химической адсорбции на поверхности графена [8]. Оба этих фактора могут привести к тому, что соотношение концентраций радикалов Н и  $C_xH_y$  вдоль высоты УНС изменится в достаточной степени для смещения баланса реакций в сторону травления боковой поверхности УНС. Этим объясняется наличие протравленных дефектов в нижней части УНС в случае синтеза при токе 0.7 А.

В то же время в случае синтеза при токе 0.9 А подобных дефектов не наблюдалось. Во-первых, это может быть обусловлено более высокой температурой подложки. Известно, что травление графена водородом происходит в результате последовательной адсорбции четырех атомов Н к одному атому углерода в решетке графена, что в конечном счете приводит к образованию свободной молекулы метана  $CH_4$  [9]. Интенсивность этого процесса зависит от температуры нелинейно. Было показано, что скорость травления достигает максимума при  $450^\circ C$  и спадает как при уменьшении, так и при увеличении температуры относительно этой величины [10]. Судя по всему, подобный температурный эффект имел место и в нашем случае и увеличение температуры от  $720$  до  $790^\circ C$  в результате повышения тока привело к уменьшению скорости травления боковой поверхности УНС.

Во-вторых, изменение величины тока приводит к изменению радикального состава плазмы. В таблице представлены концентрации радикалов для двух исследуемых режимов роста на расстоянии 0.5 mm над подложкой. Эти концентрации были получены с помощью разработанной пространственно-двумерной (2D) модели [11,12]. Кратко, моделирование реактора включало в себя численное решение в цилиндрических координатах  $(z, r)$  уравнений Навье–Стокса, уравнения сохранения энергии, массы газа и баланса нейтральных и заряженных компонент плазмы С/Н. Плазмохимическая кинетика включала в себя более 200 реакций для 31 компоненты. Коэффициенты скорости электронных реакций находились из расчета функции распределения электронов по энергии в двучленном приближении [11]. Объем плазмы определялся на основе пространственного распределения интенсивности свечения линии  $H_\alpha$  в оптических эмиссионных спектрах. Распределение приведенного поля  $E/N$  определялось из условия поглощения вложенной мощности в указанном объеме.

Ранее мы предположили, что рост УНС происходит в основном за счет радикалов  $CH_3$  [5], что численно подтверждается данными расчетами ввиду их относительно высокой концентрации. Тем не менее

Концентрация частиц над подложкой в двух исследуемых режимах синтеза, рассчитанных из теоретической модели разряда

| Частицы                                    | Параметры разряда  |  |
|--|--|--|
|  | $P$ — 150 Torr, $I$ — 0.7 A,<br>$U$ (exp/model) — 690/690 V,<br>$T$ — 1641 K | $P$ — 150 Torr, $I$ — 0.9 A,<br>$U$ (exp/model) — 690/670 V,<br>$T$ — 1750 K |
|  | Концентрация $10^{14} \text{ cm}^{-3}$                                       |  |
| H  | 81.2   | 124  |
| CH <sub>3</sub>                            | 2.45   | 1.45   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>              | 219  | 205  |
| CH <sub>2</sub>                            | $1.9 \cdot 10^{-2}$  | $2.1 \cdot 10^{-2}$  |
| CH <sub>2</sub><br>(singlet)               | $8.7 \cdot 10^{-4}$  | $1.1 \cdot 10^{-3}$  |
| CH   | $6.9 \cdot 10^{-4}$  | $1.2 \cdot 10^{-3}$  |
| C  | $9.1 \cdot 10^{-4}$  | $2.5 \cdot 10^{-3}$  |
| C <sub>2</sub>                             | $4.3 \cdot 10^{-5}$  | $9.8 \cdot 10^{-5}$  |
| C <sub>2</sub> (X)                         | $3.2 \cdot 10^{-6}$  | $1.3 \cdot 10^{-5}$  |
| C <sub>2</sub> H                           | $7.2 \cdot 10^{-3}$  | $1.8 \cdot 10^{-2}$  |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>              | 0.095  | 0.068  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>              | 1.44   | 0.57   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | $6 \cdot 10^{-4}$  | $1.5 \cdot 10^{-4}$  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>              | $4.2 \cdot 10^{-3}$  | $5.1 \cdot 10^{-4}$  |
| CH <sub>4</sub>                            | 13.3   | 4.81   |
| C <sub>3</sub>                             | 0.088  | 0.16   |
| C <sub>3</sub> H                           | $2.9 \cdot 10^{-3}$  | $4.1 \cdot 10^{-3}$  |
| C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>              | 2.54   | 2.22   |
| C <sub>4</sub>                             | $9.9 \cdot 10^{-8}$  | $4 \cdot 10^{-7}$  |
| C <sub>4</sub> H                           | $3.2 \cdot 10^{-5}$  | $7.8 \cdot 10^{-5}$  |
| C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>              | 0.61   | 0.59   |
| H(2)                                       | $2.4 \cdot 10^{-6}$  | $4.4 \cdot 10^{-6}$  |
| H(3)                                       | $1.5 \cdot 10^{-7}$  | $2.9 \cdot 10^{-7}$  |
| H <sub>2</sub> (1)                         | 277  | 296  |
| H <sub>2</sub> <sup>*</sup>                | $2.6 \cdot 10^{-4}$  | $2.9 \cdot 10^{-4}$  |
| e  | $8.6 \cdot 10^{-3}$  | $1 \cdot 10^{-2}$  |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> | $8 \cdot 10^{-3}$  | $9.4 \cdot 10^{-3}$  |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> | $6.4 \cdot 10^{-4}$  | $8.9 \cdot 10^{-4}$  |
| H <sub>3</sub> <sup>+</sup>                | $1 \cdot 10^{-6}$  | $1.4 \cdot 10^{-6}$  |
| H <sub>2</sub> <sup>+</sup>                | $2.3 \cdot 10^{-8}$  | $2.8 \cdot 10^{-8}$  |
| H <sub>2</sub>                             | $8.5 \cdot 10^3$   | $7.9 \cdot 10^3$   |

это не исключает возможной роли других углеводородных радикалов в росте УНС, так как кинетика встраивания различных радикалов может быть различна. Повышение тока с 0.7 до 0.9 А приводит к падению концентрации радикалов  $\text{CH}_3$  и увеличению концентрации атомарного водорода. Вместе с тем расчеты показали увеличение концентрации таких радикалов, как  $\text{C}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}$ , что делает более ощутимым их участие в формировании микроструктуры пленки. Как отмечалось выше, радикалы  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$  участвуют в „залечивании“ точечных дефектов на боковой поверхности УНС. При этом рост концентрации таких радикалов приводит к повышению интенсивности процессов „залечивания“, что может являться одной из причин отсутствия протравленных дефектов в боковой поверхности УНС при токе 0.9 А. Концентрации остальных углеводородных радикалов, представленных в таблице, были либо на несколько порядков меньше рассмотренных выше, либо практически не изменялись при повышении тока, поэтому можно предположить, что их роль в процессе „залечивания“ дефектов была незначительна.

Таким образом, в данной работе было рассмотрено анизотропное травление УНС водородом в процессе плазмохимического синтеза, приводящее к появлению дефектов на боковой поверхности УНС в процессе их роста. Была показана зависимость этого процесса от температуры и радикального состава плазмы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-2773.2014.2).

## Список литературы

- [1] *Quinlan R.A., Cai M., Outlaw R.A., Butler S.M., Miller J.R., Mansour A.N.* // Carbon. 2013. V. 64. P. 92–100.
- [2] *Krivchenko V.A., Pilevsky A.A., Rakhimov A.T., Seleznev B.V., Suetin N.V., Timofeyev M.A., Bepalov A.V., Golikova O.L.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 014315.
- [3] *Podlovchenko B.I., Krivchenko V.A., Maksimov Yu.M., Gladysheva T.D., Yashina L.V., Evlashin S.A., Pilevsky A.A.* // Electrochimica Acta. 2012. V. 76. P. 137–144.

- [4] Krivchenko V.A., Evlashin S.A., Mironovich K.V., Verbitskiy N.I., Nefedov A., Woll C., Kozmenkova A.Ya., Suetin N.V., Svyakhovskiy S.E., Vyalikh D.V., Rakhimov A.T., Egorov A.V., Yashina L.V. // Scientific Report. 2013. V. 3. P. 3328.
- [5] Krivchenko V.A., Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Timofeyev M.A., Stepanov A.S., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Vilkov O.Yu., Yashina L.V. // Carbon. 2012. V. 50. P. 1477–1487.
- [6] Carissan Y., Klopper W. // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 1770–1778.
- [7] Wang C., Xiao B., Ding Y.-h. // Chem. Phys. Chem. 2012. V. 13. P. 774–779.
- [8] Wang F.T., Chen L., Tian C.J., Meng Y., Wang Z.G., Zhang R.Q., Jin M.X., Zhang P., Ding D.J. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 3264–3268.
- [9] Kanai C., Watanabe K., Takakuwa Y. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 235 311.
- [10] Yang R., Zhang L., Wang Y., Shi Z., Shi D., Gao H., Wang E., Zhang G. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 4014–4019.
- [11] Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 113 304.
- [12] Kostjuk S.V., Mankelevich Y.A., Rakhimov A.T., Suetin N.V. // Proc. Physics and Technology Institute. 2000. V. 16. P. 38–47.