

Влияние электрического поля на скорость гидрогенизации графена в индукционно-связанной плазме

© Е.И. Преображенский,¹ А.В. Водопьянов,^{1,2} А.В. Нежданов,² А.И. Машин²

¹ Федеральное исследовательское учреждение 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 2 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2024 г.

Принято к публикации 2 апреля 2024 г.

Представлены результаты экспериментов по обработке монослойного графена в индукционно-связанной водородсодержащей плазме низкого давления. Изучено влияние электрического поля на степень гидрогенизации образцов. Проведено сравнение комбинационных спектров рассеяния образцов до и после плазменной обработки при различных значениях напряжения на образце относительно заземленной камеры. Предложен способ измерения проводящих свойств образцов во время плазменной обработки. Данные параметры графена были измерены в зависимости от времени плазменной обработки при разных значениях напряжения на образце. Высказано предположение о том, что в ходе плазменной обработки основными частицами, которые могут вступать в реакцию с графеном, являются положительные ионы водорода.

Ключевые слова: плазма, графен, плазмохимия, индукционно-связанная плазма, графан.

DOI: 10.61011/JTF.2024.07.58333.107-24

Введение

Со времен экспериментального получения монослойного графена [1] научный интерес к данному материалу не утихает. Графен, представляющий собой монослой гексагонально расположенных атомов углерода, обладает уникальными качествами. Например, ими являются выдающиеся проводящие и термические свойства [2]. С другой стороны, нулевая ширина запрещенной зоны [3] ограничивает его дальнейшее применение, в частности, в полупроводниковых приборах. Одним из способов ее контролировать является функционализация графена атомами водорода, т.е. его гидрогенизация [4,5]. Кроме того, одним из преимуществ функционализации является сохранение уникальной гексагональной двумерной структуры при изменении проводящих свойств [2]. Такой гидрогенизированный графен можно использовать для создания сенсоров [6] и транзисторов [7], а также в работе [8] высказано предположение об использовании данного вещества для продвинутого, обладающего высокой емкостью, хранилища водорода.

Плазмохимические методы активно используются для синтеза и модификации различных веществ на основе углерода [9]. Поскольку графен является достаточно инертным материалом, то одним из многообещающих способов его гидрогенизации является плазменный метод [10,11]. В частности, основным преимуществом при использовании индукционно-связанной плазмы ВЧ разряда для гидрогенизации состоит в том, что в ней почти исключено появление каких-либо посторонних химических веществ, в частности, от эрозии электродов.

Также преимуществом является то, что параметры плазменной установки можно задавать или изменять во время обработки графена. Кроме того, плазменный способ позволяет управлять взаимодействующими с графеном частицами путем подачи потенциала на образец. Например, это было показано в водородном емкостном разряде при подаче большого потенциала относительно энергий частиц в плазме на образец при малом времени обработки в работе [12]. Стоит отметить, что обработка при помощи плазменного разряда позволяет более детально контролировать процесс гидрогенизации по сравнению, например, с химическими или термальными методами. С другой стороны, у обработки материалов при помощи плазмы существуют недостатки. Например, даже при малой мощности, подаваемой в плазму, ускоренные частицы могут создавать дефекты в структуре образца [11]. Целью настоящей работы является изучение плазменной гидрогенизации графена в „чистой“ индукционно-связанной плазме при различных значениях напряжения на образце.

1. Постановка эксперимента

В качестве образцов использовался графен, который был получен методом химического газофазного осаждения [13]. Спектр исходного образца, полученный при помощи комбинационной спектроскопии рассеяния, представлен на рис. 2. Образцы графена, лежащие на кварцевом стекле, располагались внутри вакуумной камеры на металлическом столике. Расстояние от образца

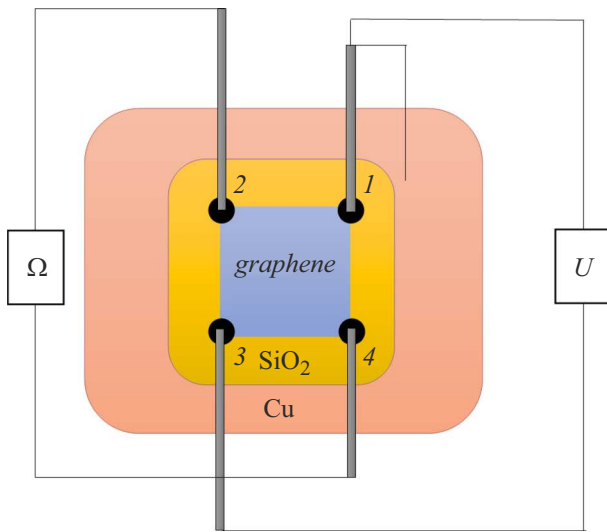


Рис. 1. Схема присоединения контактов к образцу. 1–4 — индий-галлиевая паста с прижимным контактом. Ω — омметр, U — источник напряжения, заземление (в данном случае контакт 1 заземлен) или другой омметр в зависимости от эксперимента.

до центра индуктора, где инициируется плазма, составляло 30 см. Осуществлялась предварительная откачка в течении 12 h до давления $p = 10^{-6}$ Torr с целью удаления сорбированных веществ. Затем в камеру при помощи регуляторов расхода газов подавалось 140 sccm аргона и 7 sccm водорода. Данные параметры установки были выбраны по результатам оптимизации процесса гидрогенизации в предыдущей работе [14]. Давление в камере в течении эксперимента поддерживалось при $p = 50 \pm 3$ Torr. Плазменный разряд зажигался в кварцевой трубке с диаметром 4 см, вокруг которой намотан индуктор. В качестве источника высокочастотного электромагнитного поля использовался генератор Advanced Energy Cesar с частотой 13.56 MHz. Мощность разряда составляла 50 W. Такая мощность обусловлена тем, что необходимо было измерить параметры образца во время эксперимента, а также, чтобы эти изменения можно было зафиксировать без дополнительного оборудования в реальном времени. Время обработки образца в плазме составляло 20 min. Схема плазменной установки похожа на схему из предыдущей работы [14].

Для измерения электрических свойств образцов во время эксперимента была апробирована следующая схема (рис. 1). По углам квадратного монослоя графена со стороной 7 mm была нанесена индий-галлиевая паста с целью образования контактов, к которым в дальнейшем возможно прижать металлическую пластинку, которая не будет касаться графена. Один из углов графена, который лежит на диэлектрическом кварцевом стекле, имел электрический контакт с металлическим столиком для того, чтобы уменьшить искажения электрического поля. В ходе плазменной обработки измерялось сопротивление образца по диагонали. Предполагается, что коли-

чество водорода, связанного с графеном, положительно коррелирует с сопротивлением образца [10,14]. Сопротивление столика, контактов и индий-галлиевой пасты составляет меньше 1Ω , а сопротивление графена до плазменной обработки несколько к Ω . Исходя из этого, предполагается, что в основном проводится измерение параметров графена. Данные измерения сопротивления проводились во время плазменной обработки. Было проведено несколько экспериментов. В первом случае образец и столик не были заземлены и находились под измеренным потенциалом +3.88 V относительно заземленной камеры. Во втором случае образец и столик заземлены. В третьем — на графен целенаправленно подавалось напряжение +2 V относительно камеры.

До и после проведенной плазменной обработки образцы исследовались при помощи комбинационной спектроскопии рассеяния. Описания пиков спектра данной методики для графена представлены в работах [2,10,11,15,16]. Спектры образцов были измерены с помощью NTEGRA Spectra system (NT-MDT, Зеленоград, Россия) при комнатной температуре. Спектры были получены в диапазоне $50\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ и разрешении 2 cm^{-1} . Длина волны излучения лазера составляла 473 nm. Погрешность при снятии спектров составляет 5%.

2. Результаты эксперимента

На рис. 2 представлены комбинационные спектры рассеяния области в области монослойного графена до (рис. 2 graphene, штрихпунктирная линия) и после плазменной обработки в различных условиях. Представленные спектры нормированы на пик G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$). Параметры плазмы описаны в разд. 1. Образцы отличаются потенциалом относительно заземленной камеры. Незаземленный образец имеет потенциал +3.88 V (плавающий потенциал) относительно камеры. Предполагается, что образец вследствие своих малых размеров, достаточно быстро заряжается относительно времени плазменной обработки. Оценка времени зарядки представлена

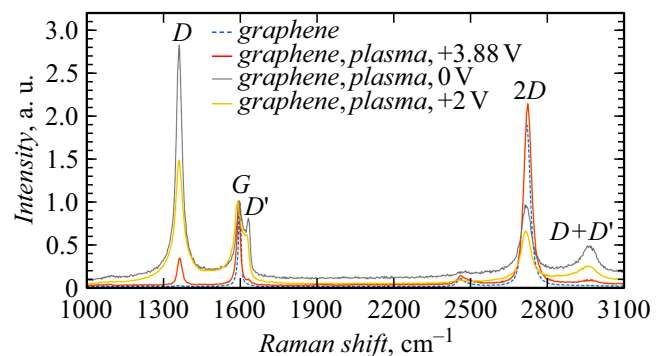


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния для образцов графена до плазменной обработки (graphene) и после (graphene, plasma) для незаземленного (+3.88 V), заземленного (0 V) и находящегося под напряжением (+2 V) образцов. Параметры плазмы: 140 sccm Ar, 7 sccm H₂, 50 mTorr, 50 W.

Таблица 1. Отношение интенсивностей пиков в области монослоя графена до плазменной обработки и после для незаземленного (+3.88 V), заземленного (0 V) и находящегося под напряжением (+2 V) образцов

Интенсивность, а.е.	Графен	Графен, +3.88 V	Графен, +2 V	Графен, 0 V
$I(D)/I(G)$	0.02 ± 0.001	0.34 ± 0.02	1.47 ± 0.07	2.8 ± 0.2
$I(D + D')/I(G)$	0.02 ± 0.001	0.09 ± 0.005	0.25 ± 0.01	0.48 ± 0.02
$I(2D)/I(G)$	1.88 ± 0.09	2.1 ± 0.1	0.65 ± 0.03	0.95 ± 0.05

Примечание. Параметры плазмы: 140 sccm Ar, 7 sccm H₂, 50 mTorr, 50 W.

в работе [17]. Второй образец графена был заземлен во время плазменной обработки. Третий способ подключения образца заключался в подаче на него заранее выбранного напряжения +2 V относительно камеры. Все другие параметры установки были идентичны. Также в табл. 1 представлены отношения интенсивностей избранных пиков для данных спектров.

Исходя из измеренных спектров комбинационного рассеяния (рис. 2 и табл. 1) можно отметить, что пики, характерные для графена (G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) и $2D$ ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$) [2,18]), остались после плазменной обработки. Можно отметить, что характерный пик $2D$ уменьшился относительно пика G после всех экспериментов. Можно сказать, что изменение количества дефектов влияет на данный пик $2D$. Это соответствует утверждению, которое было предложено в работе [10], что данная величина характеризует монослой графена в отсутствие дефектов. Характерно, что в случае незаземленного образца соотношение $I(2D)/I(G)$ больше, чем в других экспериментальных случаях, что позволяет сделать вывод о том, что на скорость образования дефектов влияет потенциал на образце, а в частности, наличие электрического контакта графена с камерой. Мы предполагаем, что при данных плазменных условиях различные процессы, в частности, образование дефектов, которыми кроме разрушения решетки, также являются и углерод-водородные связи, связаны с величиной электрического потенциала на образце. С другой стороны, у спектров образцов, обработанных плазмой, возникают дополнительные пики: D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) и $D + D'$ ($\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$) [2,16]. Исходя из увеличения пика $D + D'$, который связан с образованием углерод-водородной связи [16], при уменьшении потенциала на образце относительно камеры можно предположить, что в данных плазменных условиях образуются C–H-связи в качестве дефекта. Отметим, что в ходе гидрогенизации проявляется пик D' ($\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$), который возникает благодаря междулинному двойному резонансу в присутствии дефектов [2,10]. Данный пик имеет похожую зависимость от потенциала: чем меньше напряжение на образце, тем больше интенсивность. Также нужно отметить, что дефектный пик D ведет себя аналогично. Показатель $I(D)/I(G)$ в незаземленном случае больше такового у гидрогенизированного графена на подложке из SiO₂ и сравним со свободновисящим образцом при

плазменной интеркаляции из работы [10]. Также данный показатель сравним с работой [19], но получен при в разы меньшем времени экспозиции. Также приведенные значения нормированных интенсивностей пиков в случае заземленного образца сравнимы с данными работы [12], но получены при гораздо меньшем потенциале, в другом типе разряда и составе газов. Поскольку степень гидрогенизации, которую мы оцениваем, как $I(D)/I(G)$, увеличивается при уменьшении потенциала образца относительно камеры, мы предполагаем, что существует взаимосвязь между скоростью образования C–H-связей и возникающим электрическим полем, которое ускоряет или замедляет взаимодействие заряженных частиц с образцом. По оценкам, за время порядка $0.1 \mu\text{s}$ при характерных параметрах эксперимента образец может зарядиться до потенциала 3 V. Отсюда можно сделать вывод, что за малое время по сравнению с общим временем плазменной обработки, на графене создается такой потенциал, что в дальнейшем образец может образовывать связи только с нейтральным водородом, который не реакционноспособен по сравнению с ионизированным водородом. Это особенно заметно при сравнении степени гидрогенизации заземленного и незаземленного случаев. В данной плазме основными частицами, которые необходимы для гидрогенизации, являются положительные ионы водорода. Изменение разницы потенциалов позволяет данным частицам активнее долетать до образца и образовывать связи. Также можно предположить, что при гидрогенизации разрывается двойная C=C-химическая связь и заменяется на две одинарные: углерод образует связь с ионом водорода, а также возникает одинарная углерод-углеродная связь. Вероятно, дальнейшее достаточно сильное уменьшение потенциала на образце не приведет к увеличению количества углерод-водородных связей, поскольку ионы могут приобрести достаточно большую энергию, чтобы „выбить“ углерод из решетки. Можно предположить, что необходимо соблюдать баланс между энергией ионов и дополнительным ускоряющим потенциалом между камерой и образцом.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния графена до и после плазменной обработки, которые были усреднены по нескольким точкам на поверхности образца, при различных значениях напряжения на образце. При помощи конфокальной микроскопии были

Таблица 2. Отношение интенсивностей пиков, усредненные по нескольким точкам на поверхности, для образцов графена до плазменной обработки и после для незаземленного (+3.88 V), заземленного (0 V) и находящегося под напряжением (+2 V) образцов

Интенсивность, а.е. поверхность	Графен	Графен, +3.88 V	Графен, +2 V	Графен, 0 V
$I(D)/I(G)$	0.03 ± 0.01	0.4 ± 0.1	1.8 ± 0.5	2.0 ± 0.6
$I(D + D')/I(G)$	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.31 ± 0.09	0.33 ± 0.01
$I(2D)/I(G)$	2.0 ± 0.6	2.2 ± 0.7	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.3

Примечание. Параметры плазмы: 140 sccm Ar, 7 sccm H₂, 50 mTorr, 50 W.

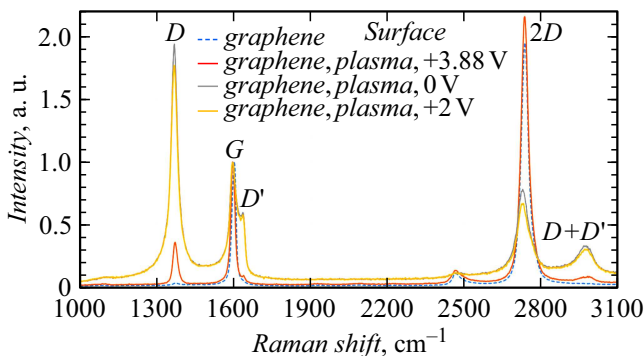


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния, усредненные по нескольким точкам на поверхности, для образцов графена до плазменной экспозиции (graphene) и после (graphene, plasma) для незаземленного (+3.88 V), заземленного (0 V) и находящегося под напряжением (+2 V) образцов. Параметры плазмы: 140 sccm Ar, 7 sccm H₂, 50 mTorr, 50 W.

выбраны несколько точек, которые относились к разным областям на поверхности образца. Выбранные точки имели отличия в спектрах комбинационного рассеяния. Предполагается, что данные различия вызваны неоднородной морфологией поверхности образца и областями близости. При усреднении по нескольким точкам поверхности в небольшом диапазоне в области пиковых значений отличие составляет в среднем 30%. Вследствие этого интенсивности пиков немного изменились по сравнению с точками монослойности. В табл. 2 представлены отношения интенсивностей избранных пиков для усредненных спектров.

Исходя из рис. 3 и табл. 2 можно сделать вывод о том, что поведение соотношений интенсивностей пиков в целом сохраняется при изменении потенциала на образце, но сама скорость изменений поменялась. В целом можно говорить об гидрогенизации, поскольку наблюдается явное увеличение дефектных пиков D и $D + D'$. Известно, что у бислойного графена соотношение $I(D)/I(G)$ растет в разы медленнее по сравнению с монослойным при увеличении времени экспозиции [18]. В случае заземленного графена, где показатели дефектных пиков D , D' и $D + D'$ относительно пика G максимальны, наблюдается уменьшение этих значений при учете всей поверхности. В двух других случаях данные показатели

изменяются незначительно или растут. Отсюда можно предположить, что скорости взаимодействия монослойной и многослойной части образца с водородом различны при разных потенциалах, что соответствует [19].

На рис. 4 представлены зависимости сопротивления образца во время плазменной обработки от времени для разных значений напряжения на образце. Указаны сопротивления для разных диагоналей образца кроме случая +2 V, где конец одной из диагоналей присоединен к источнику постоянного напряжения, а также приведены экспоненциальные аппроксимации. В случае, если произошел скачок сопротивления, то указаны две аппроксимации до и после него соответственно. Погрешность при измерении сопротивления составляла 1%. Небольшие расхождения в сопротивлении по разным диагоналям можно связать с неоднородностью в морфологии образца.

В первые секунды плазменной обработки происходит падение сопротивления у всех образцов (рис. 4). Это можно связать с десорбцией газов с поверхности благодаря воздействию плазмы. При дальнейшей обработке у всех образцов начинает расти сопротивление из-за образования дефектов, в частности, C–H-связей. Предполагается, что дефекты возникают преимущественно в тех местах, рядом с которыми в предыдущий момент времени уже был дефект. Поскольку образцы имеют неоднородную морфологию, то наблюдается разность сопротивлений по двум диагоналям в пределах одного порядка, что для незаземленного ($\Delta R = 5.8 \Omega - 5.0 \Omega = 0.8 \Omega$) и заземленного ($\Delta R = 7.3 \Omega - 2.7 \Omega = 4.6 \Omega$) случаев.

Случай незаземленного образца обладает самой малой скоростью увеличения сопротивления по сравнению с другими случаями. Можно отметить, что в данном случае нормированная величина дефектных пиков (D , $D + D'$, D') меньше. Это говорит о том, что взаимодействие плазмы и графена происходит достаточно медленно. Это можно объяснить достаточно быстрым возникновением такого потенциала на образце, что в дальнейшем происходит взаимодействие только с нейтральными или малым количеством высокоэнергичных ионизированных частиц. Отсюда можно сделать вывод, что в данном случае основной частицей, благодаря которой происходит гидрогенизация графена, является ионизированный водород. С другими частицами образец

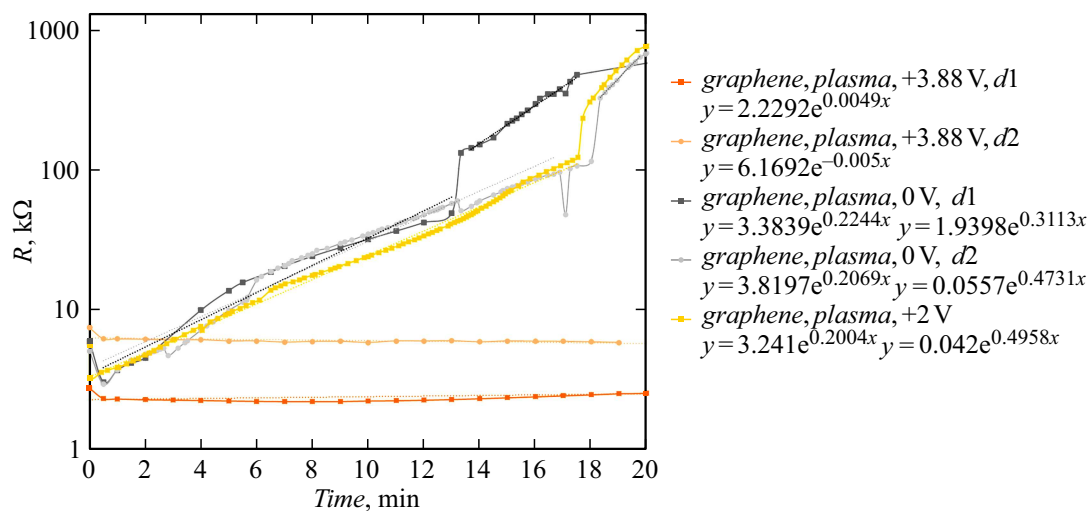


Рис. 4. Зависимость сопротивления образцов от времени плазменной обработки (graphene, plasma) для незаземленного (+3.88 V), заземленного (0 V) и находящегося под напряжением (+2 V). Параметры плазмы: 140 sccm Ar, 7 sccm H₂, 50 mTorr, 50 W. Параметры *d1* и *d2* — две разные диагонали. Рядом с обозначениями указаны экспоненциальные аппроксимации данных кривых. В случае если есть скачок сопротивления, то указаны две аппроксимации до и после скачка соответственно.

взаимодействует слабее при данных условиях горения разряда. В двух других случаях скорость роста сопротивления значительно выше. Также при ~ 100 kΩ у образцов происходит скачок измеряемой величины, а также увеличивается скорость роста сопротивления. Скачкообразное поведение сопротивления образца может быть связано эффектом объединения островов роста графена. Если предположить, что гидрогенизация поверхности идет преимущественно за счет расширения уже гидрогенизированных областей поверхности, то со временем ток неизбежно начинает протекать через гидрогенизированные области, сопротивление которых существенно выше, чем у графена. Также можно отметить, что скорость роста сопротивления до скачка у заземленного образца больше, чем у того, на который подано напряжение +2 V, которое в свою очередь больше незаземленного случая. Это можно соотнести с похожим поведением нормированных величин дефектных пиков, но явную зависимость подобрать сложно.

Заключение

В работе продемонстрировано взаимодействие монослоя графена с водородсодержащей индукционно-связанной плазмой низкого давления. Исследованы комбинационные спектры образцов в различных режимах работы плазменной установки. В зависимости от способа подключения образцов графена к заземленной камере процесс интеркаляции изменяется. Это можно связать с тем, что графен вступает в связь преимущественно с положительными ионами водорода. Тогда уменьшение потенциала образца относительно плазмы увеличивает количество взаимодействий графена и ионизированных частиц. Кроме того, предположена и апробирована мето-

дика измерения проводящих свойств графена во время плазменной экспозиции. Измерено, что сопротивление образца растет приблизительно экспоненциально от времени. Показано, что скорость изменения сопротивления связана со значением напряжения на образце относительно заземленной камеры.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FFUF-2023-0002

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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
- [2] 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
- [3] P.R. Wallace. *Phys. Rev.*, **71** (9), 622 (1947). DOI: 10.1103/PhysRev.71.622
- [4] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Slijivancanin, 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] S.M. Tan, Z. Sofer, M. Pumera. *Electroanalysis*, **25** (3), 703 (2013). DOI: 10.1002/elan.201200634

- [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] Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.И. Словецкий, Ф.Б. Вурзель. *Теоретическая и прикладная плазмохимия* (Наука, М., 1975)
- [10] 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
- [11] K.E. Whitener. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **36** (5), 05G401 (2018). DOI: 10.1116/1.5034433
- [12] 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
- [13] M.G. Rybin, A.S. Pozharov, E.D. Obratsova. *Phys. Status Solidi C*, **7** (11–12), 2785 (2010). <https://doi.org/10.1002/pssc.201000241>
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 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
- [17] Е.И. Преображенский, А.В. Водопьянов, А.В. Нежданов. *ЖТФ*, **93** (7), 884 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55741.71-23
- [18] M. Brzhezinskaya, O. Kononenko, V. Matveev, A. Zotov, I.I. Khodos, V. Levashov, V. Volkov, S.I. Bozhko, S.V. Chekmazov, D. Roshchupkin. *ACS Nano*, **15** (7), 12358 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c04286
- [19] 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