

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

УДК 538.911

Краткое сообщение

СВОЙСТВА НАНОГРАФИТА, ОБРАЗОВАННОГО ПЛАЗМЕННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Е.П. Неустроев, А.Р. Прокопьев

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

677016, Россия, Якутск, ул. Белинского, 58

neustr@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.629

Аннотация: Исследованы свойства нанографитовых чешуек, сформированных осаждением в плазме метана CH_4 на поверхность SiO_2 и последующей термообработки при $650^\circ C$, методами рамановской спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и температурных зависимостей сопротивлений. Из результатов исследований установлено образование углеродной нанокристаллической структуры с размерами зёрен $\sim 1,7$ нм и толщиной до нескольких нанометров.

Ключевые слова: Плазменное осаждение, метан, термообработка, нанографит, механизм электропроводности.

1. Введение

Нанографит может являться прекурсором для получения графена [1]. Графен и его производные представляют интерес не только из-за высокой электро- и теплопроводности, механической прочности [2, 3], но также обладают сенсорными свойствами для создания оптоэлектронных, биологических, газовых, механических сенсоров [2, 4] и имеют широкие возможности для практических приложений. Наиболее популярными способами получения графена являются методы химического осаждения из газовой фазы (ОГФ) [5] и его модификация – плазмохимическое осаждение из газовой фазы (ПХ-ОГФ) [5]. В качестве источников углерода в методе ПХ-ОГФ, как правило, используются углеводороды (CH_4 или C_2H_2) [6, 7]. Преимущество ПХ-ОГФ заключается в возможности снижения температуры процесса до $450^\circ C$ без использования катализаторов [6] и повышении скорости осаждения [6]. В то же время непосредственное воздействие плазмы может привести к образованию высокой плотности дефектов [8] в формируемых пленках и образованию вертикальных углеродных структур за счет собственного электрического поля [5]. Уменьшить образование дефектов и устранить вертикальный рост позволяет метод удаленного плазмо-химического осаждения, в котором реакционные камеры плазменной системы и установки ОГФ пространственно разделены, но совмещены потоки газов [9]. С другой стороны, такое совмещение усложняет установку для получения графена и увеличивает его стоимость. В данной работе использован метод отдельного использования плазменного осаждения и термической обработки в виде двух независимых последовательных стадий. Исследованы электрические и структурные свойства полученного

материала.

2. Метод исследования

На первом этапе получения исследуемых образцов проводилось осаждение углерода на поверхность SiO_2 в плазме метана CH_4 при температурах, близких к комнатным. Мощность генерируемой индуктивно-связанной плазмы ($\nu = 13,56$ МГц) составляла от 150 Вт до 200 Вт. Реакцию проводили в предварительно откачанной до давления 0,001 мбар камере. При запуске метана со скоростью потока 30 см³/мин рабочее давление в камере поднималось до 0,03 мбар. Общее время обработки образцов в плазме составляло до 12 мин. На втором этапе образцы подвергали термообработке при температуре $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в атмосфере аргона. Полученные углеродные пленки были исследованы методами рамановской спектроскопии (Ntegra Spectra), атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Ntegra Spectra) и температурных зависимостей сопротивлений $R(T)$, измеренных в интервале от 80 К до 480 К двухзондовым методом.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1а показаны Раман спектры образца, обработанного в плазме CH_4 мощностью $P = 200$ Вт в течение 12 мин до и после отжига. Наблюдаемая после плазменного воздействия широкая полоса фотолюминесценции характерна для гидрированной пленки аморфного углерода ($\alpha-C:H$) [10]. Эта полоса после термообработки практически исчезает и появляются D -, G -пики и их обертоны ($2D, D+G$), соответствующие нанокристаллическим графитовым структурам [11]. Природа пика при ~ 3150 см⁻¹ связывается с колебаниями углерод-водородных связей ароматического углеродного кольца [11]. Полоса, наблюдаемая в области от 920 см⁻¹ до 1050 см⁻¹ связана с подложкой SiO_2 [12]. Увеличение её интенсивности после термообработки можно объяснить уменьшением толщины осажденной аморфной пленки, что было подтверждено результатами АСМ измерений.

На рис. 1б показана нормированная относительно сопротивления при $T = 80$ К зависимость $R(T)$. При $T < 300$ К $R(T)$ имеет нелинейный характер и изменяется более чем на три порядка при понижении температуры до 80 К. В этом случае $R(T)$ может описываться уравнением [13]:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (1)$$

где R_0 – постоянный коэффициент, T_0 – характеристическая температура.

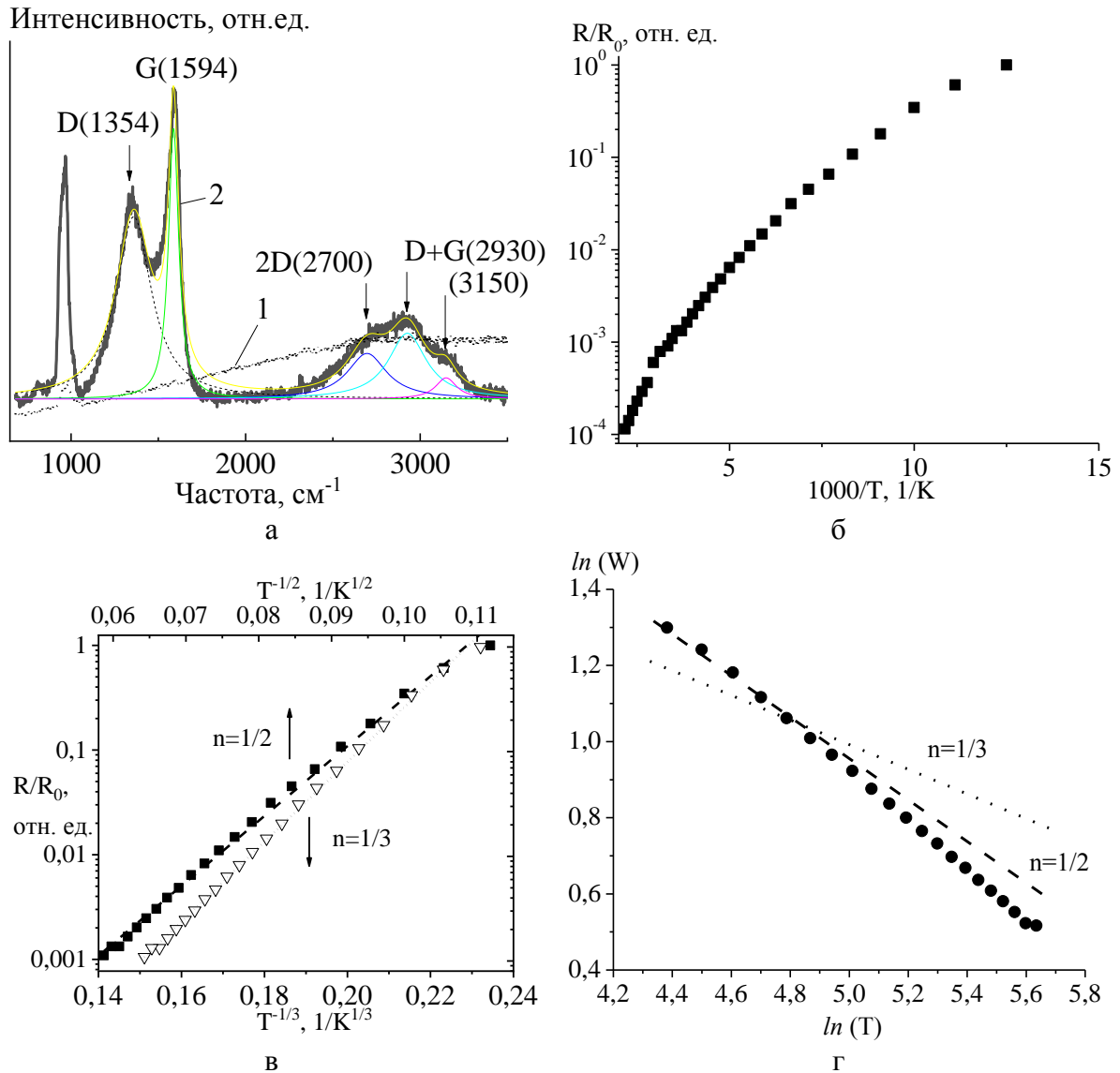


Рис. 1. а) Раман спектры образца: 1 – после обработки в плазме ($P = 200$ Вт, 12 мин), 2 – после отжига; б) зависимость величины относительного сопротивления от обратной температуры; в) зависимости относительных сопротивлений от $T^{-1/2}$ и $T^{-1/3}$; г) график приведенной энергии активации в зависимости от температуры в логарифмическом масштабе.

Показатель степени n зависит от механизма проводимости и принимает значения $1/2$, $1/3$ или $1/4$ в зависимости от модели переноса носителей заряда. Значения $n=1/2$, $1/3$ и $1/4$ соответствуют модели Эфроса – Шкловского в $2D$ -системах, прыжковым механизмам с переменной длиной прыжка в $2D$ - и $3D$ -структурах (модель Мотта), соответственно [13,14]. Величину n можно определить из зависимости $\ln(R)$ от T^{-n} , но по представленным на рис. 1 в графиках при n , равных

1/2 и 1/3, трудно определить, какое из них более точно описывает экспериментальные данные. Поэтому для уточнения значения n был использован самосогласованный метод [13]. Согласно этому методу n можно определить из уравнения $\ln(W) = A - n \cdot \ln(T)$, где W – приведенная энергия активации, определяемая из выражения:

$$W = -\frac{\partial \ln(T)}{\partial T} = n \left(\frac{T_0}{T} \right)^n. \quad (2)$$

На рис. 1 г показана зависимость $\ln(W)$ от $\ln(T)$ из наклона, которой было найдено значение $n=1/2$, соответствующее закону Эфроса-Шкловского. Небольшое отклонение при увеличении температуры может быть вызвано влиянием термоактивационного механизма ($n=1$), преобладающего при $T > 300$ К. Заметим, что графитовые структуры, обладающие свойствами 2D-структур, можно отнести к графенам.

Для модели Эфроса-Шкловского характеристическая температура T_0 определяется выражением [13]:

$$T_0 = T_{ES} = \frac{2,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B \xi}, \quad (3)$$

где e – заряд электрона, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, ξ – длина области локализации волновой функции электрона, соответствующий размеру домена графена. Значение характеристической температуры T_0 было определено из наклона зависимости $\ln(R)$ от $T^{-1/2}$ (см. рис. 1 в), которое составило ~ 13500 К. Из АСМ измерений была определена толщина исследуемой пленки и количество слоев $L \approx 3-4$ (при толщине графенового слоя $\sim 0,34$ нм). При известном L , приняв для графеновой чешуйки $\epsilon=4$ [15], из (3) найдено значение $\xi \sim 0,85$ нм. Таким образом, размер графенового домена, равный $d \approx 2\xi$, в нанокристаллическом графите составил $\sim 1,7$ нм.

4. Заключение

В работе изучены свойства углеродных пленок, сформированных в результате плазменной обработки в метане и последующего отжига при $T=650^\circ\text{C}$. В Раман спектрах полученных образцов наблюдаются пики, характерные для нанокристаллического графита. Из зависимости $R(T)$ установлен механизм электропроводности, соответствующий закону Эфроса-Шкловского для локализованных состояний в графеновых доменах. На основе этого проведена оценка размеров нанокристаллитов графита и получено значение $\sim 1,7$ нм.

Работа выполнена в рамках проектов Министерства науки и высшего образования РФ

(проект FSRG-2017-0017) и гранта Российского научного фонда
(проект № 19-32-90133 Аспиранты).

Библиографический список:

1. **Çelik, Y.** A comparative study on few-layer graphene production by exfoliation of different starting materials in a low boiling point solvent / Y. Çelik, E. Flahaut, E. Suvacı // *FlatChem*. – 2017. – V. 1. – P. 74-88.
2. **Novoselov, K.S.** A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, et al. // *Nature*. – 2012. – V. 490. – P. 192-200.
3. **Papageorgiou, D.G.** Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites / D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 90. – P. 75-127.
4. **Chen, D.** Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 6027-6053.
5. **Tan, H.** Thermal growth of graphene: A review / H. Tan, D. Wang, Y. Guo // *Coatings*. – 2018. – V. 8. – I. 1. – Art. № 40. – 16 p.
6. **Azam, M.A.** Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition for electronic and energy storage devices / M.A. Azam, N.N. Zulkapli, N. Dorah, et al. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2017. – V. 6. – I. 6. – P. M3035-M3048.
7. **Khan, A.** Direct CVD growth of graphene on technologically important dielectric and semiconducting substrates / A. Khan, S.M. Islam, S. Ahmed // *Advanced Science*. – 2018. – V. 5. – I. 11. – Art. № 1800050. – 29 p.
8. **Neustroev, E.P.** Modification of graphene oxide films by radiofrequency N_2 plasma // E.P. Neustroev, E. K. Burtseva, B. D. Soloviev, et al. // *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29. – I. 14. – P. 144002-1-144002-14.
9. **Cuxart, M.G.** Inductively coupled remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (rPE-CVD) as a versatile route for the deposition of graphene micro- and nanostructures // M.G. Cuxart, I. Šics, A.R. Goñi, et al. // *Carbon*. – 2017. – V. 117. – P. 331-342.
10. **Ferrari, A.C.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Physical review B*. – 2000. – V. 61. – I. 20. – P. 14095-14107.
11. **Beams, R.** Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L.G. Cançado, L. Novotny // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – № 8. – P. 083002-1-083002-26.
12. **Uchinokura, K.** Raman scattering by silicon / K. Uchinokura, T. Sekine, E. Matsuura // *Solid State Communications*. – 1972. – V. 11. – I. 1. – P. 47-49.
13. **Joung, D.** Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp^2 fraction / D. Joung, S.I. Khondaker // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – I. 23. – P. 235423-1-23423-8.
14. **Muchharla, B.** Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide / B. Muchharla, T. N. Narayanan, K. Balakrishnan // *2D Materials*. – 2014. – V. 1. – № 1. – P. 011008-1-011008-9.
15. **Santos, E.J.G.** Electric field effects on graphene materials / E.J.G. Santos. In: *Exotic Properties of Carbon Nanomatter: Advances in Physics and Chemistry, Springer Series on Carbon Materials*. – V. 8; Ed. by M.V. Putz, O. Ori. – Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2015. – P. 383-392.

References:

1. **Çelik, Y.** A comparative study on few-layer graphene production by exfoliation of different starting materials in a low boiling point solvent / Y. Çelik, E. Flahaut, E. Suvacı // *FlatChem*. – 2017. – V. 1. – P. 74-88.
2. **Novoselov, K.S.** A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, et al. // *Nature*. – 2012. – V. 490. – P. 192-200.
3. **Papageorgiou, D.G.** Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites / D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young // *Progress in Materials Science*. – 2017. – V. 90. – P. 75-127.
4. **Chen, D.** Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications / D. Chen, H. Feng, J. Li // *Chemical Reviews*. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 6027-6053.
5. **Tan, H.** Thermal growth of graphene: A review / H. Tan, D. Wang, Y. Guo // *Coatings*. – 2018. – V. 8. – I. 1. – Art. № 40. – 16 p.
6. **Azam, M.A.** Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition for electronic and energy storage devices / M.A. Azam, N.N. Zulkapli, N. Dorah, et al. // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2017. – V. 6. – I. 6. – P. M3035-M3048.
7. **Khan, A.** Direct CVD growth of graphene on technologically important dielectric and semiconducting substrates / A. Khan, S.M. Islam, S. Ahmed // *Advanced Science*. – 2018. – V. 5. – I. 11. – Art. № 1800050. – 29 p.
8. **Neustroev, E.P.** Modification of graphene oxide films by radiofrequency N_2 plasma // E.P. Neustroev, E. K. Burtseva, B. D. Soloviev, et al. // *Nanotechnology*. – 2018. – V. 29. – I. 14. – P. 144002-1-144002-14.
9. **Cuxart, M.G.** Inductively coupled remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (rPE-CVD) as a versatile route for the deposition of graphene micro- and nanostructures // M.G. Cuxart, I. Šics, A.R. Goñi, et al. // *Carbon*. – 2017. – V. 117. – P. 331-342.
10. **Ferrari, A.C.** Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Physical review B*. – 2000. – V. 61. – I. 20. – P. 14095-14107.
11. **Beams, R.** Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L.G. Cançado, L. Novotny // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – № 8. – P. 083002-1-083002-26.
12. **Uchinokura, K.** Raman scattering by silicon / K. Uchinokura, T. Sekine, E. Matsuura // *Solid State Communications*. – 1972. – V. 11. – I. 1. – P. 47-49.
13. **Joung, D.** Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp^2 fraction / D. Joung, S.I. Khondaker // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – I. 23. – P. 235423-1-23423-8.
14. **Muchharla, B.** Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide / B. Muchharla, T. N. Narayanan, K. Balakrishnan // *2D Materials*. – 2014. – V. 1. – № 1. – P. 011008-1-011008-9.
15. **Santos, E.J.G.** Electric field effects on graphene materials / E.J.G. Santos. In: *Exotic Properties of Carbon Nanomatter: Advances in Physics and Chemistry*, Springer Series on Carbon Materials. – V. 8; Ed. by M.V. Putz, O. Ori. – Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2015. – P. 383-392.

**PROPERTIES OF NANOGRAPHITE FORMED BY PLASMA DEPOSITION AND
SUBSEQUENT HEAT TREATMENT**

E.P. Neustroev, A.R. Prokopiev

M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.629

Abstract: The properties of nanographite flakes formed by the plasma deposition of methane CH_4 on the SiO_2 surface and subsequent heat treatment at $650^\circ C$ were studied using Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrical measurements. From the results of studies, the formation of a carbon nanocrystalline structure with domain sizes of about 1,7 nm and a thickness of up to several nanometers was established.

Keywords: Plasma deposition, methane, heat treatment, nanographite, conductivity mechanism.

*Неустроев Ефим Петрович – к.ф.-м.н., доцент кафедры радиофизики и электронных систем
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»*

*Прокопьев Айсен Русланович – аспирант кафедры радиофизики и электронных систем
ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»*

*Efim P. Neustroev – Ph. D., Docent of Department of Radiophysics and Electronic Systems,
M.K. Ammosov North-Eastern Federal University*

*Aisen R. Prokopiev – postgraduate student of Department of Radiophysics and Electronic Systems,
M.K. Ammosov North-Eastern Federal University*

Поступила в редакцию/received: 14.09.2019; после рецензирования/reviced: 26.10.2019; принята/accepted 08.11.2019.