

Ерланулы Е.¹, Батрышев Д.Г.¹, Хори Масару²

¹Лаборатория инженерного профиля,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Казахстан, г. Алматы, e-mail: yerlanuly@physics.kz

²Нагойский университет, Япония, г. Ногая

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕН МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПЛАЗМЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

Работа посвящена синтезу углеродных наностен (УНС) методом химического осаждения из газовой фазы в плазме высокочастотного (ВЧ) разряда при различных значениях мощности ВЧ разряда и исследованию их свойств. В результате проведенных исследований был определен оптимальный параметр мощности ВЧ разряда для роста УНС с совершенной структурой. Установлено, что дальнейшее увеличение мощности ведет к агломерации зародышей УНС и образованию нанокластеров и многослойной графеной структуры, об этом свидетельствуют микроскопический анализ образцов. Морфология и структура УНС были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA) и спектроскопии комбинационного рассеяния света Ntegra SPECTRA. Установлено, что в механизме формирования УНС ионное облучение Ar играет важную роль. Облучение ионами Ar усиливает поверхностную реакцию в фазе роста, включая адсорбцию углеводородных радикалов на оборванных связях (дефектах), в то время как увеличение ионного облучения (увеличение ВЧ мощности) препятствует дальнейшему вертикальному росту углеродных наностен из-за эффектов травления. Данное явление объясняется появлением агломерированных УНС с увеличением мощности разряда.

Ключевые слова: углеродные наностены, химическое осаждение из газовой фазы в плазме, высокочастотный разряд, спектр комбинационного рассеяния света.

Yerlanuly Ye.¹, Batryshev D.G.¹, Hori M.²

¹Laboratory of engineering profile, Al-Farabi Kazakh National University,
Kazakhstan, Almaty, e-mail: yerlanuly@physics.kz

²Nagoy University, Nogai, Japan

Synthesis of carbon nanowalls by the method of plasma enhanced chemical vapor deposition in a radio-frequency discharge plasma

The work is devoted to the synthesis of carbon nanowalls (CNWs) by the method of plasma enhanced chemical vapor deposition in a radio-frequency (RF) discharge plasma at various values of RF discharge power and the study of their properties. As a result of the study, the optimum power parameter for growth of CNWs with perfect structure was determined. It has been established that a further increase in power leads to the agglomeration of nuclei of the CNWs and the formation of nanoclusters and a multilayer graphene structure, which is evidenced by the microscopic analysis of the samples. The morphology and structure of the CNWs were studied by using a Quanta 3D 200i scanning electron microscopy (SEM, the FEI company, USA) and Ntegra SPECTRA Raman spectroscopy. It has been established that the ion irradiation of Ar plays an important role in the mechanism of the formation of the CNWs. Irradiation

with Ar ions enhances the surface reaction in the growth phase, including the adsorption of hydrocarbon radicals on dangling bonds (defects), while an increase in ion irradiation (increase in RF power) impedes further vertical growth of carbon nanostructures due to the etching effects. This phenomenon explains the emergence of agglomerated CNWs with increasing discharge power.

Key words: carbon nanowalls, plasma enhanced chemical vapor deposition, radio-frequency discharge, Raman spectrum.

Ерланұлы Е.¹, Батрышев Д.Ф.¹, Хори Масару²

¹Инженерлік бейіндегі зертхана, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ., e-mail: yerlanuly@physics.kz

²Нагой университеті, Жапония, Ногая қ.

Жоғары жиілікті разрядта газдық фазадан плазмохимиялық әдісімен көміртек наноқабырғыларын синтездеу

Жұмыс әртүрлі қуаттағы жоғары жиілікті сыйымдылықты разрядта газдық фазадан плазмохимиялық әдісімен көміртекті наноқабырғаларды (КНҚ) синтездеуге және олардың қасиеттерін зерттеу тақырыбына арналған. Жүргізілген зерттеу нәтижесінде КНҚ синтезінің оптималды қуат параметрі анықталды. Қуат шамасы бұл көрсеткіштен жоғары болған жағдайда КНҚ агломерацияланып нанокластерлер және көп қабатты графен түзеді. Алынған КНҚ морфологиясы және құрылымы Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA) электронды сканирлеуші микроскопия және Рамандық Ntegra SPECTRA спектроскопиясы көмегімен сараптама негізінде зерттелді. КНҚ қалыптасуында беттің аргон иондарының сәулеленуі нәтижесінде фазалық өсу мен көмірсутек радикалдарының адсорбциялануына алып келеді, ал иондық сәулеленудің шамадан тыс болуы (ЖЖ разрядтың қуатының артуы) шөгіндіру әсері нәтижесінде КНҚ өсуіне кедергі келтіреді. Аталған құбылыс қуат шамасының өсуімен қалыптасқан агломерацияланған КНҚ пайда болуын түсіндіреді.

Түйін сөздер: көміртекті наноқабырға, плазмада химиялық буды тұндыру, жоғары жиілікті разряд, Раман спектрі.

Введение

Углеродные наностены представляют собой двухмерный материал с вертикально ориентированными графеновыми листами. Форма УНС подобна лабиринтной структуре с толщиной слоев порядка несколько нанометров. УНС впервые были получены в 2002 году профессором Y. Wu и др. [1] методом химического осаждения углерода в микроволновой плазме (MPECVD). Было предсказано, что такая структура из-за развитой поверхности может быть использована для изготовления дисплеев с полевой эмиссией [2-4], электродных катализаторов [5], накопителей энергии [6-8], датчиков [9] и т.д. Такой большой интерес ученых к УНС связан с ее «стеноподобной» структурой с высоким соотношением площади поверхности к объему, к тому же процесс получения УНИ является довольно распространенным [9-17]. Синтез УНС, как правило, осуществляется методом химического осаждения из газовой фазы в усиленной плазме (plasma enhanced chemical vapor deposition – PECVD) при относительно высокой температуре рабочего газа порядка 500-900 °C, но известны работы, которые использовали более низкие значения тем-

пературы для синтеза УНС на подложках кремния, оксидов и металлов [9-22]. В.А. Кривченко и др. в своей работе [23] показали, что УНС могут быть использованы в качестве материала подобному черному телу, обладающий минимальный коэффициент отражения 0,13%, где основным фактором оптических характеристик является структурное несовершенство, т.е. наличие краевых состояний и развитой поверхности. Таким образом, получение УНС с заданными характеристиками является интересной задачей для их практического применения.

Существует много работ [1-23], посвященных изучению процессов влияния параметров синтеза на рост УНС. В работе Y.X. Liu и др. [16] показана зависимость увеличения плотности углеродных наноструктур с увеличением давления газа от 120 до 300 Па, кроме того в процессе синтеза формирование радикалов углерода возрастает с увеличением мощности разряда от 600 до 2400 Вт, а большие значения мощности разряда разрушают поверхность углеродных наностен благодаря усилению плазменного травления. В работе H.J. Cho и др. [20] показаны результаты получения УНС с высокими электрическими характеристиками при значениях мощности раз-

ряда 200-400 Вт. Профессор М. Hiramatsu и др. продемонстрировали [24] синтез УНС с использованием метода RF-PECVD при мощности ВЧ 100-400 Вт. Было обнаружено, что в случае использования газовой системы C_2F_6/H_2 осаждение УНС осуществляется лучше, чем в случае CH_4/H_2 . Таким образом, во всех работах в процессе синтеза используют значения мощности разряда минимум 100 Вт, где электродная система и объемы камеры сравнительно идентичны. В настоящей работе мы предлагаем метод синтеза УНС на кремниевой подложке с никелевым катализатором в плазме ВЧ разряда при относительно низких значениях ВЧ мощности с примерных сохранением геометрических размеров камеры и системы электродов для недорогого изготовления УНС.

Эксперимент и результаты

PECVD-синтез углеродных наноматериалов, в частности углеродных наностен на кремниевой (Si) пластине с тонким нанослоем никелевого (Ni) катализатора проводился в RF-PECVD реакторе, состоящий из двух параллельных ВЧ электродов с нагревателем под нижним заземленным ВЧ электродом. Подложка Si/Ni была приготовлена методом электронно-лучевого осаждения. Более подробное описание экспериментальной установки представлено в работе [25].

Предварительно перед синтезом УНС подложку Si/Ni подвергали мягкой термической и плазменной обработке в среде аргона для очистки поверхности от загрязнения и формирования nanoостровков Ni при параметрах разряда: температура 300-350°C, скорость потока аргона 7 см³/мин (стандартный кубический сантиметр в минуту), давление 1,3 Тор и мощность ВЧ разряда 9-15 Вт. Далее после 15 минутной мягкой обработки подложки температуру повышают до 500°C и в камеру напускают источник углерода метан (CH₄) со скоростью потока 0,8 см³/мин, давление при этом увеличивается до 1,8-2 Тор, а время синтеза выдерживают 25 минут.

Полученные образцы в результате экспериментальных работ были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и спектроскопией комбинационного рассеяния света (КРС) для оценки их морфологии и структурных характеристик.

На рисунке 1 представлен типичный КРС спектр УНС, синтезированный при температуре 500 °C, потоке Ar/CH₄ газов 7/0,8 см³/мин и ВЧ – мощности 10 Вт. Как видно, спектр со-

стоит из D-пика при 1361 см⁻¹, G-пика при 1583 см⁻¹ с D'-пиком при 1618 см⁻¹, 2D-пика при 2721 см⁻¹ и G + D-пика при 2955 см⁻¹. Колебательная D-мода связана с дефектами в структурах с sp²-гибридизацией, G-мода соответствует графитоподобным материалам, D'-пик характеризует появление краевых границ графена и нарушение симметрии конечного размера кристалла, 2D-пик (G') является второй гармоникой D-моды и пик G+D (D'') представляет собой комбинацию пиков G и D. Соответствующее СЭМ изображение данного образца представлено на рисунке 2.

Соотношения интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G), а также 2D и G (I_{2D}/I_G) указывают на степень дефектности кристалла, и характеризует совершенство графеновой структуры [26]. Зависимости I_D/I_G и I_{2D}/I_G от мощности ВЧ разряда УНС показаны на рисунке 3. Графики показывают, что качество структуры синтезированных УНС увеличивается с увеличением мощности ВЧ разряда, а при значениях мощности разряда 13Вт и выше ухудшается. Более того, увеличение мощности разряда приводит к усилению аргоновой бомбардировки поверхности синтезируемого продукта, т.е. плазменному травлению, при этом рост УНС прекращается, но появляются дефекты в структуре, которые являются основой для новых зародышей УНС. Таким образом, увеличение мощности ВЧ разряда препятствует вертикальному росту УНС с образованием стен, но способствует росту УНС в радиальном направлении, что ведет к образованию наноструктуры подобной многослойному графеновому материалу. Подобная структура представлена на рисунке 4.

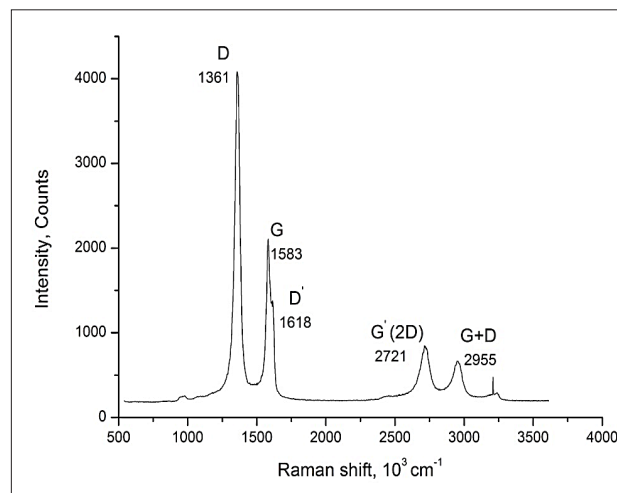


Рисунок 1 – КРС спектр УНС

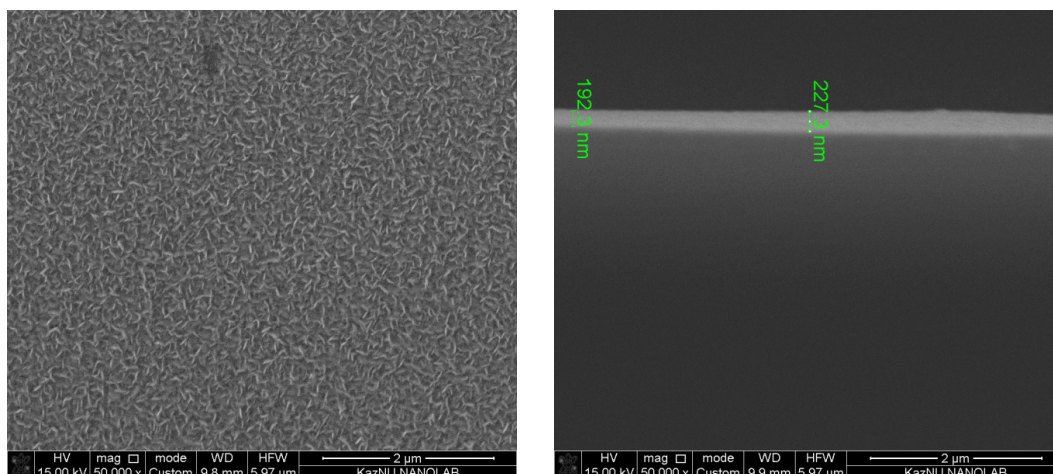


Рисунок 2 – СЭМ изображения УНС

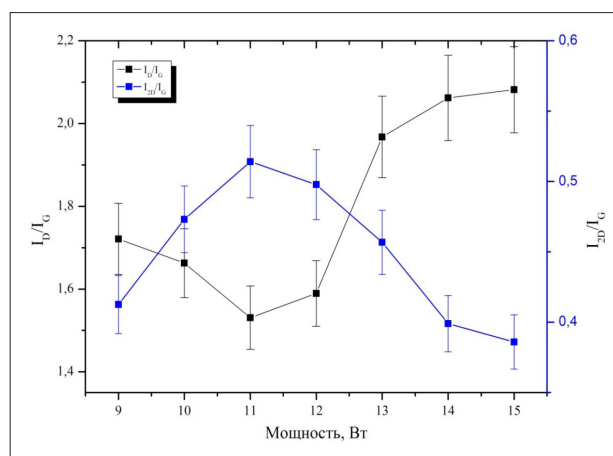


Рисунок 3 – Зависимость качества структуры УНС от мощности ВЧ разряда

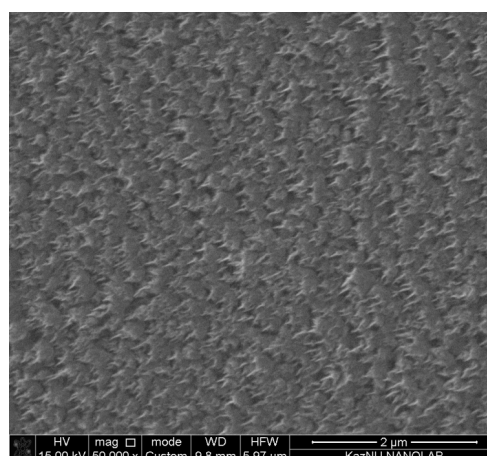


Рисунок 4 – СЭМ изображения полученного наноматериала в Ar/CH₄ плазме ВЧ-разряда при температуре 500 °С, потоке Ar/CH₄ газов 7/0,8 см³/мин и ВЧ мощности 14 Вт

Таким образом, было установлено, что оптимальным значением мощности ВЧ разряда для роста УНС является 10-12 Вт. Установлено, что в механизме формирования УНС ионное облучение Ag играет важную роль [26-27]. Облучение ионами Ag усиливает поверхностную реакцию в фазе роста, включая адсорбцию углеводородных радикалов на оборванных связях (дефектах), в то время как увеличение ионного облучения (увеличение ВЧ мощности) препятствует дальнейшему вертикальному росту углеродных наностен из-за эффектов травления. Данное явление объясняет появлением агломерированных УНС с увеличением мощности разряда.

Вывод

В данной работе был рассмотрен синтез углеродных наностен методом химического осаждения из газовой фазы в плазме высококачественного емкостного разряда. Определены оптимальные параметры разряда для синтеза качественных УНС. Обнаружено, что увеличение мощности приводит к травлению поверхности синтезируемого продукта и ведет к агломерации зародышей УНС, вследствие которого образуются углеродные нанокластеры и многослойные графеновые структуры.

Литература

- 1 Wu Y., Qiao P., Chong T., Shen Z., Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol.14. – P.64-67.
- 2 Takeuchi W., Kondo H., Obayashi T., Hiramatsu M., Hori M. Electron field emission enhancement of carbon nanowalls by plasma surface nitridation // *Applied Physics Letters.* – 2011. – Vol.98, No. 12. – P.123107.
- 3 Stratakis E., Giorgi R., Barberoglou M., Dikonimos Th., Salernitano E., Lisi N., Kymakis E. Three-dimensional carbon nanowall field emission arrays // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96. – 043110.
- 4 Shimada S., Teii K., Nakashima M. Low threshold field emission from nitrogen-incorporated carbon nanowalls // *Diamond and Related Materials.* – 2010. – Vol. 19, No 7-9. – P.956-959.
- 5 Shin S.Ch., Yoshimura A., Matsuo T., Mori M., Tanimura M., Ishihara A., Ota K., Tachibana M. Carbon nanowalls as platinum support for fuel cells // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – Vol.110. – 104308.
- 6 Ghosh S., Sahoo G., Polaki S.R., Krishna N.G., Kamruddin M., Mathews T. Enhanced supercapacitance of activated vertical graphene nanosheets in hybrid electrolyte // *Journal of Applied Physics.* – 2017. – Vol. 122. – 214902.
- 7 Wang K., Wang N., He J., Yang Z., Shen X., Huang Ch., Graphdiyne Nanowalls as Anode for Lithium—Ion Batteries and Capacitors Exhibit Superior Cyclic Stability // *ElectrochimicaActa.* – 2017. – Vol. 253. – P.506–516.
- 8 Chi Y.W., Hu Ch.Ch., Shen H.H., Huang K.P., New Approach for High-Voltage Electrical Double-Layer Capacitors Using Vertical Graphene Nanowalls with and without Nitrogen Doping // *Nano Lett.* 2016. – Vol.16, No 9. P.5719–5727.
- 9 Tomatsu M., Hiramatsu M., Foord J.S., Kondo H., Ishikawa K., Sekine M., Takeda K., Hori M., Hydrogen peroxide sensor based on carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Japanese Journal of Applied Physics.* 2017. Vol. 56, No 6S2. 06HF03.
- 10 Yen H.F., Horng Y.Y., Vertically aligned epitaxial graphene nanowalls with dominated nitrogen doping for superior supercapacitors // *Carbon.* 2017. Vol. 82. P.124-134.
- 11 Vizireanu S., Nistor L., Haupt M., Katzenmaier V., Oehr Ch., Dinescu G., Carbon Nanowalls Growth by Radiofrequency Plasma-Beam-Enhanced Chemical Vapor Deposition, // *Plasma Process. Polym.* 2008. Vol. 5, No 3. P. 263–268.
- 12 Tzeng Y., Chen W.L., Wu Ch., Lo J.Y., Li Ch.Y., The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition, // *Carbon.* 2013 – Vol. 53. P. 120-129.
- 13 Terasawa T., Saiki K., Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition, // *Carbon.* 2012. Vol. 50. P.869-874.
- 14 Mozetic M., Vesel A., Stoica S.D., Vizireanu S., Dinescu G., Zaplotnik R., Oxygen atom loss coefficient of carbon nanowalls, // *Applied Surface Science.* 2015. – Vol. 333. P.207–213.
- 15 Mori Sh., Ueno T., Suzuki M., Synthesis of carbon nanowalls by plasma-enhanced chemical vapor deposition in a CO/H₂ microwave discharge system // *Diamond and Related Materials.* 2011. Vol. 20, No8. –P.1129–1132.
- 16 Liu Y.X., Liu J.H., Zhu C.C., Liu W.H., Effects of gas pressure and plasma power on the growth of carbon nanostructures, // *Applied Surface Science.* – 2010. Vol. 256. –P. 1996–1999.
- 17 Lehmann K., Yurchenko O., Heilemann A., Vierrath S., Zielke L., High surface hierarchical carbon nanowalls synthesized by plasma deposition using an aromatic precursor, // *Carbon.* 2017. Vol.118. P.578-587.
- 18 Hassan S., Suzuki M., Mori Sh., El-Moneim A.A, MnO₂/carbon nanowalls composite electrode for supercapacitor application, // *Journal of Power Sources.* 2014. Vol. 249. P. 21-27.
- 19 Cui L., Chen J., Yang B., Sun D., Jiao T., RF-PECVD synthesis of carbon nanowalls and their field emission properties, // *Applied Surface Science.* 2015. Vol. 357. P. 1-7.
- 20 Cho H.J., Kondo H., Ishikawa K., Sekine M., Hiramatsu M., Hori M., Density control of carbon nanowalls grown by CH₄/H₂ plasma and their electrical properties, // *Carbon.* 2014. Vol.68. –P 380-388.
- 21 Wu Y., Effects of Localized Electric Field on the Growth of Carbon Nanowalls, // *NanoLetters.* 2002. Vol. 2, No 4. P.355-359.
- 22 Nair J.R.Rius., G., Jagadale P., Destro M., Tortello M., Yoshimura M., Tagliaferro A., Gerbaldi C., Remarkably stable high power Li-ion battery anodes based on vertically arranged multilayered-graphene, // *ElectrochimicaActa.* 2015 Vol. 182. –P.500–506.
- 23 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., Carbon nanowalls: the next step for physical manifestation of the black body coating // *Scientific Reports.* 2013. Vol. 3. P. 3328.
- 24 Hiramatsu M., Shiji K., Amano H., Hori M., Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection // *App.Phys.Lett.* 2004 Vol. 84, No 23. P. 4708-4710.
- 25 Batryshev D.G, Yerlanuly Ye., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Gabdullin M.T., Elaboration of carbon nanowalls using radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Materials Today: Proceedings* 2018. Vol.5, No11. –P. 22764–22769.
- 26 Kondo Sh., Kondo H., Hiramatsu M., Sekine M., Hori M., Critical factors for nucleation and vertical growth of two dimensional nano-graphene sheets employing a novel Ar+beam with hydrogen and fluorocarbon radical injection // *J. Appl. Phys. Exp.* 2010. Vol. 3. P. 045102-3.
- 27 Hori M., Kondo H., Hiramatsu M. Radical-controlled plasma processing for nanofabrication // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. Vol. 44. P. 174027-15.

References

- 1 Y.Wu, P. Qiao, T. Chong, Z. Shen, *Adv. Mater.*, 14, 64-67 (2002).
- 2 W. Takeuchi, H. Kondo, T. Obayashi, M. Hiramatsu, M. Hori, *Applied Physics Letters*, 98, 12, 123107 (2011).
- 3 E. Stratakis, R. Giorgi, M. Barberoglou, Th. Dikonimos, E. Salernitano, N. Lisi, E. Kymakis, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 043110 (2010).
- 4 S. Shimada, K. Teii, M. Nakashima, *Diamond and Related Materials*, 19, 7-9, 956-959 (2010).
- 5 S.Ch. Shin, A. Yoshimura, T. Matsuo, M. Mori, M. Tanimura, A. Ishihara, K. Ota, M. Tachibana, *Journal of Applied Physics*, 110, 104308 (2011).
- 6 S. Ghosh, G. Sahoo, S.R. Polaki, N.G. Krishna, M. Kamruddin, T. Mathews, *Journal of Applied Physics*, 122, 214902 (2017).
- 7 K. Wang, N. Wang, J. He, Z. Yang, X. Shen, Ch. Huang, *ElectrochimicaActa*, 253, 506–516 (2017).
- 8 Y.W. Chi, Ch.Ch. Hu, H.H. Shen, K.P. Huang, *Nano Lett.*, 16, 9, 5719–5727 (2016).
- 9 M. Tomatsu, M. Hiramatsu, J.S. Foord, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, K. Takeda, M. Hori, *Japanese Journal of Applied Physics*, 56, 06HF03 (2017).
- 10 H.F. Yen, Y.Y. Horng, et al., *Carbon*, 82, 124-134 (2015).
- 11 S. Vizireanu, L. Nistor, M. Haupt, V. Katzenmaier, Ch. Oehr, G. Dinescu, *Plasma Process. Polym.*, 5, 263–268 (2008).
- 12 Y. Tzeng, W.L. Chen, Ch. Wu, J.Y. Lo, Ch.Y. Li, *Carbon*, 53, 120-129 (2013).
- 13 T. Terasawa, K. Saiki, *Carbon*, 50, 869-874 (2012).
- 14 M. Mozetic, A. Vesel, S.D. Stoica, S. Vizireanu, G. Dinescu, R. Zaplotnik, *Applied Surface Science*, 333, 207–213 (2015).
- 15 Sh. Mori, T Ueno, M. Suzuki, *Diamond and Related Materials*, 20 1129–1132 (2011).
- 16 Y.X. Liu, J.H. Liu, C.C. Zhu, W.H. Liu, *Applied Surface Science*, 256, 1996–1999 (2010).
- 17 K. Lehmann, O. Yurchenko, A. Heilemann, S. Vierrath, L. Zielke, *S. Carbon*, 118, 578-587 (2017).
- 18 S. Hassan, M. Suzuki, Sh. Mori, A.A. El-Moneim, *Journal of Power Sources*, 249, 21-27 (2014).
- 19 L. Cui, J. Chen, B. Yang, D. Sun, T. Jiao, *Applied Surface Science*, 357, 1-7 (2015).
- 20 H.J. Cho, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, M. Hiramatsu, M. Hori, *Carbon*, 68, 380-388 (2014).
- 21 Y. Wu, *NanoLetters*, 2, 4, 355-359 (2002).
- 22 J.R. Nair, G. Rius, P. Jagadale, M. Destro, M. Tortello, M. Yoshimura, A. Tagliaferro, C. Gerbaldi, *ElectrochimicaActa*, 182, 500–506 (2015).
- 23 V.A. Krivchenko, S.A. Evlashin, K.V. Mironovich, N.I. Verbitskiy, A. Nefedov, C. Woll, A.Ya. Kozmenkova, N.V. Suetin, S.E. Svyakhovskiy, D.V. Vyalikh, A.T. Rakhimov, A.V. Egorov, L.V. Yashina, *Scientific Reports*, 3, 3328 (2013).
- 24 M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano, M. Hori, *App.Phys.Lett.*, 84, 23, 4708-4710 (2004).
- 25 D.G. Batryshev, Ye. Yerlanuly, T.S. Ramazanov, M.K. Dosbolayev, M.T. Gabdullin, *J. Materials Today: Proceedings* 5, 22764–22769 (2018).
- 26 Sh. Kondo, H. Kondo, M. Hiramatsu, M. Sekine and M. Hori, *J. Appl. Phys. Exp.*, 3, 045102-3 (2010).
- 27 M. Hori, H. Kondo and M. Hiramatsu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 174027-15, (2011).