



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 539.23, 539.924

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.01.032



ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Ефим Петрович Неустроев ¹, Ирина Ивановна Куркина ²,
Данил Валериевич Николаев ³

^{1, 2, 3} Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова

¹ neustr@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8163-2012>

² ii.kurkina@s-vfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1076-0631>

³ dv.nikolaev@s-vfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5741-8836>

Аннотация. Предложена методика формирования защитного углеродного слоя для графеновых пленок на основе двухстадийного процесса, включающего осаждение атомов углерода в плазме метана и термообработку. Для осаждения атомов углерода использован радиочастотный индуктивно связанный источник плазмы мощностью 200 Вт. Длительность процесса осаждения в плазме метана составляло от 3 до 6 мин. Термообработки проведены в атмосфере инертного газа при температурах от 750 °С до 800 °С длительностью до 25 мин. Для характеристики поверхности использованы методы атомной силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что предложенная методика позволяет успешно формировать углеродные пленки толщиной несколько десятков нанометров на поверхности исходной графеновой пленки, полученной методом газофазового осаждения. После травления в плазме кислорода мощностью 200 Вт и длительностью до 30 с синтезированной структуры формируются пленки нанометровых толщин с шероховатостью поверхности около 0,5 нм. Наблюдаемые в исходной графеновой пленке складки высотой от единиц до десятков нанометров на поверхности сформированных образцов не обнаружены. Из анализа спектров комбинационного рассеяния света следует, что после травления в плазме кислорода синтезированных структур до исходных толщин графеновых пленок имеет место восстановление основных графеновых G- и 2D-пиков в спектрах. Можно отметить некоторое возрастание интегральной интенсивности D-полосы, обусловленной наличием дефектов и нарушений в кристаллической решетке, которое частично может быть устранено термической обработкой.

Ключевые слова: графен, плазма, метан, осаждение углерода, углеродная пленка, термообработка, травление в плазме кислорода, морфология поверхности.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-00065, <https://rscf.ru/project/23-79-00065/>.

Для цитирования: Неустроев Е. П., Куркина И. И., Николаев Д. В. Формирование защитной углеродной пленки на поверхности графена методом плазменного осаждения и термообработки // Ползуновский вестник. 2025. № 1, С. 247–250. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2025.01.032. EDN: <https://elibrary.ru/ASGEOK>.

Original article

FORMATION OF PROTECTIVE CARBON FILM ON THE SURFACE OF GRAPHENE BY PLASMA DEPOSITION AND HEAT TREATMENT

Efim P. Neustroev ¹, Irina I. Kurkina ², Danil V. Nikolaev ³

^{1, 2, 3} M.K. Ammosov North-Eastern Federal University

¹ neustr@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8163-2012>

² volkiraly@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1076-0631>

³ dv.nikolaev@s-vfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5741-8836>

Abstract. A technique has been proposed for the formation of a protective carbon layer for graphene films based on a two-stage process, including the deposition of carbon atoms in methane plasma and heat treatment. A 200 W radio frequency inductively coupled plasma source was used to deposit carbon atoms. The duration of the deposition process in the methane plasma ranged from 3 to 6 minutes. Heat treatments were carried out in an inert gas atmosphere at temperatures from 750 °C to 800 °C for up to 25 minutes. To characterize the surface, methods of atomic force microscopy and Raman spectroscopy were used. Studies using atomic force microscopy have shown that the proposed technique makes it possible to successfully form carbon films several tens of nanometers thick on the surface of the original gra-

© Неустроев Е. П., Куркина И. И., Николаев Д. В., 2025

phene film obtained by chemical vapor deposition. Etching the synthesized structure in oxygen plasma with a power of 200 W and a duration of up to 30 s leads to the formation of films with a thickness of several nanometers and a surface roughness of about 0.5 nm. Folds of the initial graphene film, which had a height of up to tens of nanometers, were not detected after the treatments. From the analysis of the Raman spectra it follows that after etching the synthesized structures in oxygen plasma to the initial thicknesses, the main graphene G- and 2D-peaks are restored. One can note a slight increase in the integral intensity of the D-band, due to the presence of defects and disturbances in the crystal lattice, which can be partially eliminated by heat treatment.

Keywords: graphene, plasma, methane, carbon deposition, carbon film, heat treatment, oxygen plasma etching, surface morphology.

Acknowledgements: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-79-00065, <https://rscf.ru/project/23-79-00065/>.

For citation: Neustroev, E. P., Kurkina, I. I. & Nikolaev, D. V. (2025). Formation of protective carbon film on the surface of graphene by plasma deposition and heat treatment. *Polzunovskiy vestnik*, (1), 247-250. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2025.01.032. EDN: <https://elibrary.ru/ASGEOK>.

ВВЕДЕНИЕ

Графен благодаря своим уникальным свойствам привлекает интерес для применения в широком круге практических приложений. В частности, благодаря великолепным транспортным свойствам и большому времени спиновой релаксации [1, 2] графен является перспективным материалом для спинтроники. С другой стороны, графен, как двумерный материал, обладает высокой удельной площадью поверхности [3]. Это делает его чрезвычайно чувствительным к воздействию окружающей среды. При практическом использовании графена не всегда удается в едином технологическом процессе провести необходимые манипуляции как в процессе синтеза, так и при измерениях параметров и характеристик приборных структур. Возникают потребности выноса структур с графеном на воздух, что приводит к абсорбции на поверхности O_2 , H_2O , NO_2 и других молекул [4, 5] и изменению электрических свойств [6]. Для решения этой проблемы можно изготавливать мультислойные графеновые пленки толщиной до 10 нм, которые будут утоняться непосредственно перед проведением процесса. В результате такого травления окисленные поверхностные слои будут удаляться, а оставшиеся слои графена станут подвергаться последующим технологическим операциям без выноса на воздух.

Плазменное осаждение является простым и эффективным методом получения углеродных пленок нанометровых толщин [7, 8]. Данным методом можно формировать «жертвенные» углеродные слои на поверхности графена, выращенного методом газофазового осаждения (CVD) на медной пленке и перенесенного на подложку кремний/диоксид кремния (Si/SiO₂).

Таким образом, целью данной работы стала разработка методики формирования «жертвенного» углеродного слоя на поверхности графена методом осаждения углерода в плазме метана и последующего отжига.

МЕТОДЫ

В качестве исходной пленки был использован CVD графен, осажденный на медную подложку и впоследствии перенесенный на подложку Si/SiO₂. Процесс синтеза включал предварительную очистку поверхности подложки при температуре 1000–1040 °C

в течение 30–40 мин в потоке (100 см³/мин) смеси аргона и водорода. Формирование пленок графена производилось при дополнительной подаче метана со скоростью 5–10 см³/мин при температуре 1040–1050 °C и длительностью 10 мин. После окончания процесса образцы охлаждались естественным способом до комнатной температуры.

Осаждение углерода в плазме метана проведена на установке Этна-ПТ-100 (НТ МДТ, Россия). Для этого была использована радиочастотная (13,56 МГц) индуктивно связанная плазма. Травление пленок проведено в кислородной плазме. Параметры обработки: мощность плазмы (P) – 200 Вт, скорость потока метана – 40–60 см³, скорость потока кислорода – 80 см³/мин, рабочее давление в реакционной камере – 0,1–0,3 мбар. Время осаждения в плазме метана от 3 до 6 мин, время травления в плазме кислорода до 30 с. Температура образцов во время процесса не превышала 50 °C. Термообработки синтезированных структур проводились при температурах от 750 °C до 800 °C в атмосфере аргона. Для характеристики образцов использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) (Ntegra Spectra, Россия) при длине волны возбуждения 532 нм, атомно-силовая микроскопия (Ntegra Spectra, Россия) и оптическая микроскопия (Nicon Eclips 100, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 показано изображение поверхности исходного мультислойного графена, полученное методом АСМ. На рисунке отчетливо видны светлые полосы, обусловленные наличием складок пленки. Высота складок составляла до 40 нм. Для оценки толщины графеновой пленки были сделаны надрезы заостренным металлическим лезвием. Метод оптической микроскопии по цветности изображения показал образование на месте надреза границы между графеновой пленкой и диоксидом кремния. Измерения методом АСМ границы раздела выявили наличие ступенек высотой ~4–5 нм (верхняя вставка рис. 1). Для оценки однородности рельефа проведена оценка шероховатости поверхности, которая составила в среднем 1,5–2 нм (нижняя вставка рис. 1).

Плазменная обработка в метане исследуемых CVD пленок приводит к осаждению атомов углерода на поверхность образцов. Это отчетливо прослеживалось как по изменениям цвета поверх-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2025

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ

ности пленок (рис. 2), так и по спектрам КРС (рис.4).

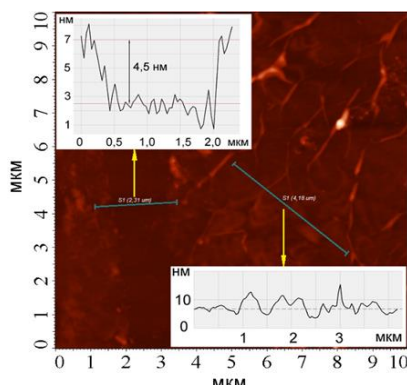


Рисунок 1 – АСМ изображение поверхности CVD графена. На вставке сверху показана толщина пленки, внизу – шероховатость поверхности

Figure 1 – AFM image of the CVD graphene surface. The inset shows the film thickness at the top and the surface roughness at the bottom

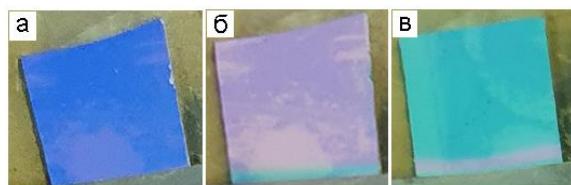


Рисунок 2 – Фотографии поверхности образцов: а) исходная графеновая пленка; после обработки в метане: б) 3 мин, 45 см³/мин и в) 6 мин, 60 см³/мин

Figure 2 – Photo of the surface of the samples: a) initial graphene film; after treatment in methane: b) 3 min, 45 sccm and c) 6 min, 60 sccm

После плазменного осаждения образцы были подвергнуты термообработке в диапазоне от 750 °С до 800 °С длительностью от 15 до 25 мин. С точки зрения сохранности структуры наиболее оптимальным оказалось время отжига 15 мин при $T = 750$ °С. Толщина сформированных пленок проявляет зависимость от условий плазменного осаждения и термообработки. Для примера: после плазменной обработки длительностью 6 мин при скорости потока 60 см³/мин и термообработки (750 °С, 15 мин) толщина составила ~35 нм.

Для оценки состояния скрытого слоя CVD-графена был проведен процесс травления пленок в плазме кислорода длительностью до 30 с. В результате этого поверхностные слои углеродной пленки эффективно удалялись. По методике, описанной выше, была исследована граница раздела между пленкой и подложкой. На рисунке 3 показано изображение ступеньки на этой границе, полученное методом АСМ. Толщина пленки, измеренная на месте надреза, составила около 10 нм (при травлении длительностью 20 с) (верхняя вставка рис. 3). Значения шероховатости поверхности уменьшились по сравнению с исходным и составили ~0,5 нм (нижняя вставка на рис. 3). Также на поверхности не обнаружена складчатая структура поверхности, присутствующая в исходной CVD-пленке.

Спектры КРС CVD пленки до и после обработки показаны на рисунке 4. На рисунке отчетливо

видны характерные для графена G- и 2D-пики [9–11]. Также присутствует пик D, связанный с наличием нарушений в кристаллической структуре материала [9–11]. В спектрах КРС после примененных в работе процедур обработок можно отметить возрастание интенсивности D-пика и уменьшение интенсивности G- и 2D-пиков по сравнению с исходной CVD-пленкой.

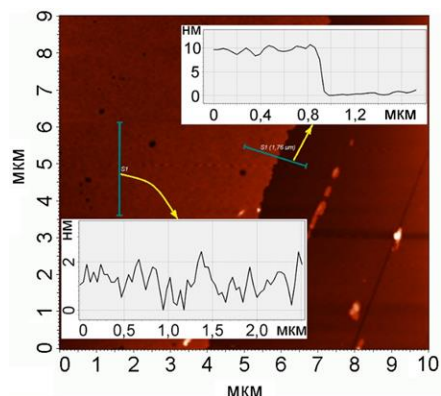


Рисунок 3 – АСМ изображение поверхности образца после плазменного осаждения в метане, термообработки и травления в кислороде длительностью 20 с. На вставке сверху показана толщина пленки, снизу – шероховатость поверхности

Figure 3 – AFM image of the sample surface after plasma deposition of carbon in methane, heat treatment and etching in oxygen plasma for 20 s. The inset shows the film thickness at the top and the surface roughness at the bottom

Изменение интенсивности 2D-пика можно объяснить зависимостью от толщины пленки [9] и при дополнительном травлении в плазме кислорода с уменьшением количества слоев в мультислойном графене интенсивность 2D-пика будет расти.

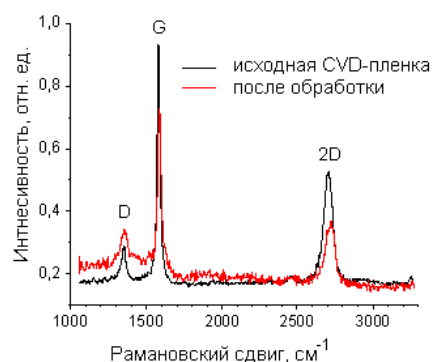


Рисунок 4 – Спектры комбинационного рассеяния исследованных пленок до и после обработок

Figure 4 – Raman spectra of the films before (black line) and after (red line) treatments.

Отношение интегральных площадей пиков D и G (I_D/I_G) до и после обработок составляет ~0,15 и ~0,72 соответственно. Это может быть вызвано как воздействием травления в кислородной плазме, приводящей к нарушениям структуры поверхностных слоев, так и формированием нанокристаллов с графитовой структурой при термообработках [7]. Образование наноразмерных кристаллов будет

приводить к росту относительной доли граничных областей. Границы зерен, как линейные дефекты, дают вклад в повышение интенсивности D-пика [12]. Введенные при плазменном травлении в кислород дефекты можно устранить в процессе термического отжига [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена методика формирования защитной пленки для CVD графена, путем осаждения атомов углерода в плазме метана и последующей термообработки в атмосфере аргона при температуре 750 °С длительностью 15 минут. Для дальнейшего практического применения CVD-графена в конкретном технологическом процессе сформированный "жертвенный" слой можно удалить травлением в плазме кислорода. Причем, как показывают результаты измерения методом АСМ, после травления формируются однородные углеродные пленки шероховатостью поверхности около 0,5 нм. Наблюдаемые в исходной графеновой пленке складки высотой до десятков нанометров после проведенных технологических процессов не обнаружены. Из анализа спектров КРС следует, что вид спектров исходного CVD-графена и графеновой пленки после проведения всех этапов предложенного процесса в целом соответствуют друг другу. Можно отметить некоторое возрастание интегральной интенсивности D-полосы, обусловленной наличием дефектов и нарушений в кристаллической решетке, которое частично может быть устранено термической обработкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Filnov S.O., Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Makarova T.P., Koroleva A.V., Rybkina A.A., Chumakov R.G., Lebedev A.M., Vilkov O.Yu., Shikin A.M., Rybkin A.G. (2023). Joint intercalation of ultrathin Fe and Co films under a graphene buffer layer on a SiC(0001) single crystal // *JETP Letters*, 2023, 117(5), 369–376. (In Russ.).
2. Avsar A., Ochoa H., Guinea F., Özyilmaz B., Van Wees B.J., Vera-Marun I.J. (2020). Colloquium: Spintronics in graphene and other two-dimensional materials // *Reviews of Modern Physics*, 92(2), 021003. DOI: 10.1103/RevModPhys.92.021003.
3. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. (2008). Graphene-based ultracapacitors // *Nano letters*, 8(10), 3498–3502. DOI: 10.1021/nl802558y.
4. Nan H.Y., Ni Z.H., Wang J., Zafar Z., Shi Z.X., Wang Y.Y. (2013). The thermal stability of graphene in air investigated by Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(7), 1018–1021. DOI: 10.1002/jrs.4312.
5. Ni Z.H., Wang H.M., Luo Z.Q., Wang Y.Y., Yu T., Wu Y.H., Shen Z.X. / The effect of vacuum annealing on graphene // *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41(5), 479–483. DOI: 10.1002/jrs.2485.
6. Yang Y., Brenner K., Murali R. (2012). The influence of atmosphere on electrical transport in graphene // *Carbon*, 50(5), 1727–1733. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.12.008.
7. Neustroev E.P., Prokopyev A.R. (2019). Properties of

nanographite formed by plasma deposition and subsequent heat treatment / Interuniversity collection of scientific papers "Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials", Tver: Tver. state University, 11, 629–635. (In Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.629.

8. Neustroev E.P., Prokopyev A.R., Semenov S.O., Popov V.I., Protopopov F.F., Andreev A.S., Sawinova N.A., Lukin E.S. (2021). Research of properties of a carbon film formed in methane plasma and the following annealing. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1079(4), 042086. DOI: 10.1088/1757-899X/1079/4/042086.
9. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S. & Geim, A.K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
10. Li Z., Deng L., Kinloch I.A. & Young R.J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress in Materials Science*, 135, 101089. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101089.
11. Eckmann A., Felten A., Verzhbitskiy I., Davey R. & Casiraghi C. (2013). Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *Physical Review B*, 88(3), 035426. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.035426>.
12. Chen J., Shi T., Cai T., Xu T., Sun L., Wu X. & Yu D. (2013). Self healing of defected graphene. *Applied Physics Letters*, 102(10). DOI: 10.1063/1.4795292.

Информация об авторах

Е. П. Неустроев – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Радиофизика и электронные системы» Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

И. И. Куркина – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

Д. В. Николаев – кандидат физико-математических наук, директор Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

Information about the authors

E.P. Neustroev - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronic Systems of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

I.I. Kurkina - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Graphene Nano-Technologies of the Department of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

D.V. Nikolaev - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Director of the Physico-Technical Institute of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 02 мая 2024; одобрена после рецензирования 28 февраля 2025; принята к публикации 05 марта 2025.

The article was received by the editorial board on 02 May 2024; approved after editing on 28 Feb 2025; accepted for publication on 05 Mar 2025.