

Низкотемпературный синтез вертикально ориентированного графена, легированного азотом или кремнием, произведенного с помощью ICP CVD технологии

П.А. Розель, В.Я. Ширипов, Е.А. Хохлов

Минск, ООО ИЗОВАК Технологии, 220040, ул. М. Богдановича, 155-907, Беларусь

E-mail: rozel@izovac.com

Мы представляем новый метод, который сочетает в себе систему ICP с технологией Roll-to-Roll, что позволяет получать вертикально ориентированный графен с использованием пропана в качестве газа-прекурсора и азота или кремния в качестве легирующих примесей. Эта технология позволяет получать вертикально ориентированный графен с различной морфологией и составом на подложке. Наноструктуры были исследованы методами микроскопии FE-SEM, спектроскопии комбинационного рассеяния света и методами энергодисперсионного рентгеновского рассеяния.

Properties of Nitrogen/Silicon Doped Vertically Oriented Graphene Produced by ICP CVD Roll-to-Roll Technology. P.A. Rozel, V.Ya. Shiripov, A.E. Khokhlov. We introduce a new method that combines the ICP CVD with roll-to-roll technology to enable the in situ preparation of vertically oriented graphene by using propane as a precursor gas and nitrogen or silicon as dopants. This new technology enables preparation of vertically oriented graphene with distinct morphology and composition on a substrate. Nanostructures were examined by FE-SEM microscopy, Raman spectroscopy and energy dispersive X-Ray scattering techniques.

Введение. Углеродные наноструктуры являются перспективным материалом для использования во многих областях применения, таких как: накопители электрической энергии – аккумуляторы и конденсаторы, резервуары для хранения водорода при использовании в транспорте. Важность работы над получением 2D углеродных наноструктур заключается в растущем спросе и использовании электроэнергии в автономных устройствах. Среди методов получения ICP метод позволяет формировать структуры при более низких температурах – от 350°C без использования катализаторов, в то время как при использовании CVD метода необходима температура свыше 900°C и использование катализаторов для ориентации роста углеродных наноструктур. Использование CVD метода накладывает определенные ограничения по использованию материалов подложки из-за высокой температуры процесса. Использование ICP метода позволяет изменять свойства и морфологию наноструктур путем добавления в процессе допирующих газов. Вертикальные углеродные наноструктуры представляют особый интерес для применения в суперконденсаторах и литий-ионных аккумуляторах. Для суперконденсатора необходима максимальная площадь поверхности и высокие электрические характеристики электрода, которых позволяют добиться вертикальные наноструктуры. Недостатком существующей технологии суперконденсаторов на основе углерода является высокое сопротивление за счет использования полимеров для связывания углеродного порошка с подложкой, этого недостатка исключены электроды на основе вертикальных углеродных наноструктур. ICP метод формирования структуры позволяет точно контролировать морфологию структуры и изменять ее в необходимую сторону. Совместное использование R2R технологии и ICP метода формирования структуры позволяет формировать углеродные наноструктуры на больших поверхностях с высокой однородностью структуры по всей площади фольги, при этом на структуру не влияют дефекты на поверхности фольги. Данный метод формирования структуры является очень гибким с широкой возможностью вариации рабочих газов и смесей для изменения морфологии и свойств структуры. Использование азота позволило изменить морфологию структуры сделав ее более плотной и с увеличенной площадью поверхности, что очень важно для емкости конденсаторов.

Материалы. Пропан (C₃H₈, 99,6%) производства Linde gas, аргон (Ar, 99,996%), азот (N₂, 99,9%) и моносилан (SiH₄, 99,9%) Eurogroup (Беларусь), медная фольга (99,8%, толщина

35 мкм, НТЕ-Cu для применения в литий-ионных батареях) была приобретена у Ostec GmbH (Германия).

Методы. Для нанесения использовалась система индукционно связанной плазмы химического осаждения из газовой фазы (ICP CVD), состоящая из вакуумной камеры с источником индукционного разряда с диаметром 220 мм в сочетании с согласующим блоком (МВ), производства компании Izovac Technologies Ltd. (Беларусь). Данная система была использована для получения вертикально ориентированных графеновых наноструктур на подложке из медной фольги. Данная система показана на рис. 1.

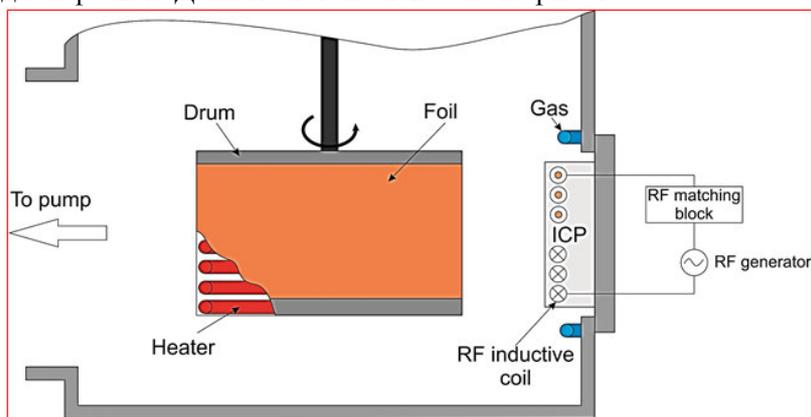


Рис. 1. Схематическая иллюстрация системы химического осаждения из газовой фазы (ICP CVD) с индуктивно связанной плазмой, которая использовалась для выращивания наноструктур VOG на движущейся подложке из медной фольги.

Эта технология ICP CVD была объединена с рулонной технологией (RtR), что позволяет реализовать масштабное производство высококачественных электродов на основе углеродных наноструктур (рис. 1). Технологические устройства, которые размещаются между валками, формируют наноструктуры VOG на поверхности фольги во время ее перематывания. По запросу эти технологические устройства могут быть размещены на внутренней и внешней сторонах фольги для одновременного формирования структур с обеих сторон. Подложка из медной фольги была нагрета до 450°C, и эта температура поддерживалась во время процесса. Контроль температуры медной фольги производился с помощью термопары К-типа, прикрепленной к поверхности образца. Слои наноструктур VOG выращивали в рабочей атмосфере, состоящей из газовых смесей {C₃H₈ + Ar}, {C₃H₈ + Ar + N₂} или {C₃H₈ + Ar + SiH₄}, изменяя отношение давления пропан/аргон как 1/10, 2/5 и 4/5. Различные слои VOG контролировались с помощью технологических параметров, таких как: время осаждения (мин), и температура (°C), более подробная информация в таблице 1.

Таблица 1. Технологические параметры метода ICP CVD.

Образец	Время формирования, мин	Нагрев T (°C)	Давление (+Ar), Па	C ₃ H ₈ , см ³ /мин	N ₂ , Па	SiH ₄ , см ³ /мин
3	10	450	1	200		
N1	10	450	1	200	0.5	
N2	10	450	1.5	200	1	
S1	10	450	1.5	200		50
S2	10	450	1.5	200		100

Время осаждения для образцов составило 10 мин, общее давление 1 Па для нелегированного VOG; 1,0 и 1,5 Па для двух типов легированного азотом VOG и 1,5 Па для легированного кремнием VOG. Температура образцов составила 450 °C.

Синтезированные подложки VOG были охарактеризованы несколькими методами: полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия (FE-SEM), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) и конфокальная комбинационная микроскопия. Морфологию подготовленных материалов VOG анализировали с помощью FE-SEM с

использованием MIRA III (Tescan Brno, Чешская Республика) при энергии первичных электронов 30 кэВ. Объемный элементный состав покрытий VOG был получен с использованием микроскопа SEM S-4800, оснащенного спектрометром EDX при энергии первичных электронов 20 кэВ (Hitachi, Япония).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с использованием 3D-инвертированного конфокального рамановского микроскопа Confotec NR500 от SOL Instruments Ltd.

Каждый образец был проанализирован путем расчета размера нанографита (L_a , Å) с использованием следующего уравнения [1]:

$$L_a = \frac{(2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda_{laser}^4}{IntD/IntG}$$

λ_{laser} – длина волны лазерного возбуждения (473 нм), а $IntD/IntG$ – отношение интенсивностей (высот пиков) полос D и G (обозначено как «R»).

Результаты. Объединенный метод технологии ICP CVD-RtR позволяет формировать однородное вертикально ориентированное графеновое (VOG) покрытие, состоящее из углеродных наноструктур, являющихся непрерывными по поверхностным ступеням и граничным зернам медной фольги с полным охватом площади в сантиметровом масштабе (рис. 2А и Б). FE-SEM доказывает образование однородного 2D покрытия на микромасштабе (рис. 2С и D) независимо от поверхностных дефектов медной фольги, вызванных в процессе промышленного производства фольги (рис.2С). Углеродное покрытие состоит из отдельных двумерных наночешуек VOG с толщиной поверхностных слоев $\sim 14 \pm 3$ нм.

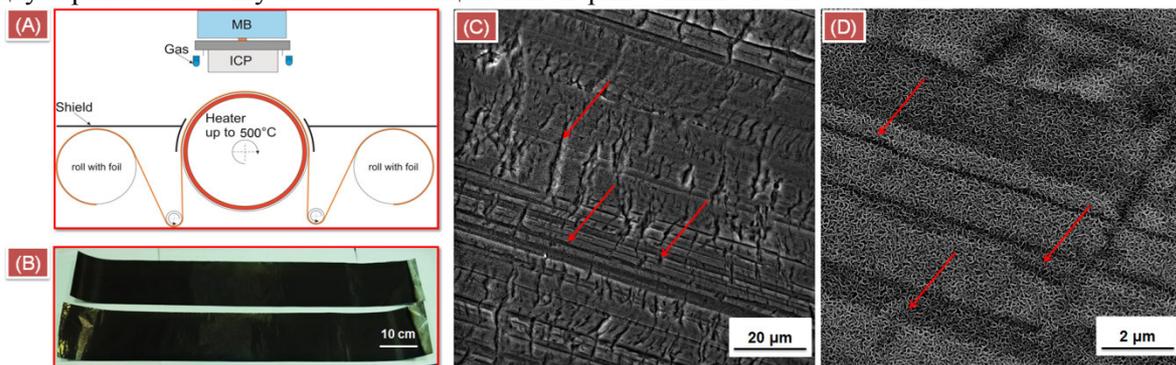


Рис. 2. (а) Схематическое изображение технологии ICP CVD; (б) оптические фазово-контрастные изображения медной фольги с VOG-покрытием; (с) и (d) изображения FE-SEM VOG. Красными стрелками показаны поверхностные дефекты медной фольги, возникшие после промышленного изготовления.

VOG можно рассматривать как сети графеновых наноструктур, вертикально ориентированных на поверхности подложки. Поскольку графен (то есть графит атомного слоя) имеет ван-дер-ваальсовский диаметр углерода около 0,345 нм [2], можно предположить, что синтезированный VOG состоит из около 41 слоя.

Мы применили метод FE-SEM, чтобы охарактеризовать изменения морфологии VOG в газовой смеси $\{C_3H_8 + Ar + N_2\}$ и $\{C_3H_8 + Ar + SiH_4\}$ путем изменения парциального давления пропан/аргон/азот и пропан/аргон/моносилан (рис. 3А-Д и рис. 4). Подобно нелегированному покрытию VOG (рис. 2D), покрытие VOG, легированное азотом или кремнием, также состоит из углеродных наноструктур, являющихся непрерывными по поверхностным ступеням, и граничных зерен медной фольги с полным покрытием площади в сантиметровой шкале (рис. 4 А-В и 4 Е-Ф). Тем не менее, наличие азота значительно изменило морфологию VOG, которая приобрела плотно упакованную форму толстых столбов со средним диаметром ~ 50 нм (~ 145 графеновых слоев) после подготовки в атмосфере при более низком парциальном давлении N_2 (образец N1) (рис. 4 С-Д) и ~ 90 нм (~ 261 графеновых слоев) при более высоком N_2 парциальное давление (образец N2) (рис. 3А-В).

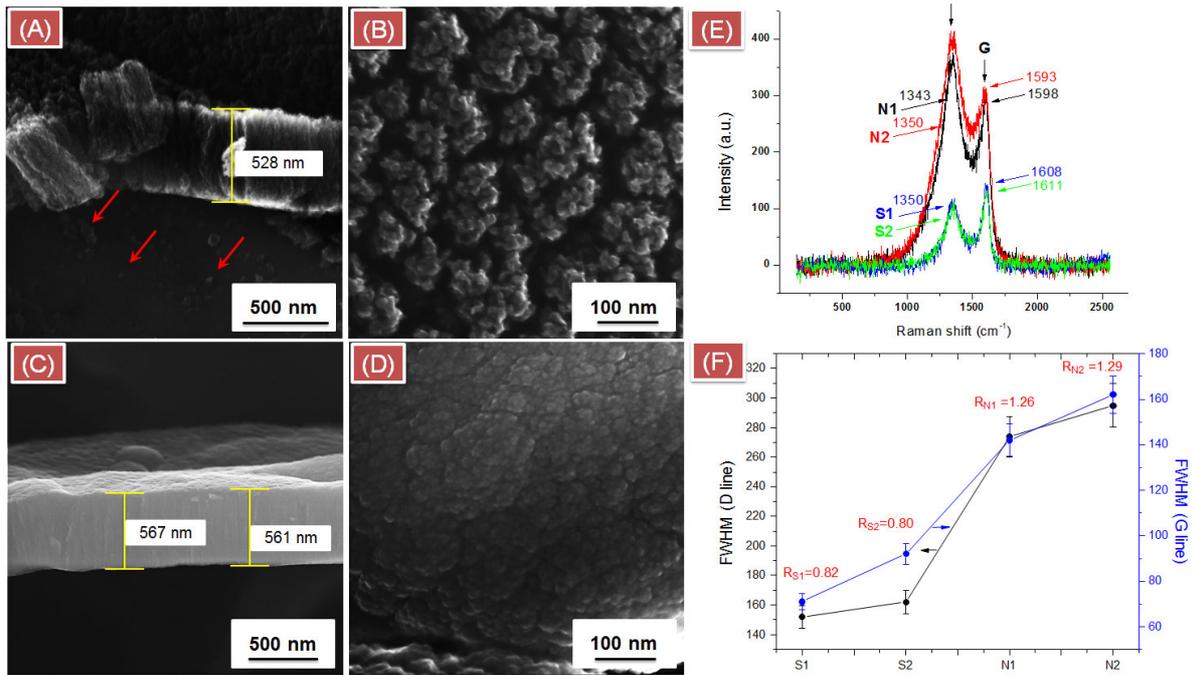


Рис. 3. (A) - (B) Изображения FE-SEM вид со стороны и сверху VOG, легированного азотом (образец N2) и (C) - (D) легированного кремнием VOG (образец S2), (E) усредненные спектры комбинационного рассеяния VOG, легированных азотом (образцы N1 и N2) и VOG, легированных кремнием (образцы S1 и S2); (F) - значения полной ширины на половине максимума (FWHM) для полос D и G, рассчитанные по усредненным спектрам комбинационного рассеяния. 'R' (красным цветом) представляет рассчитанное соотношение $IntD / IntG$ (высота пика).

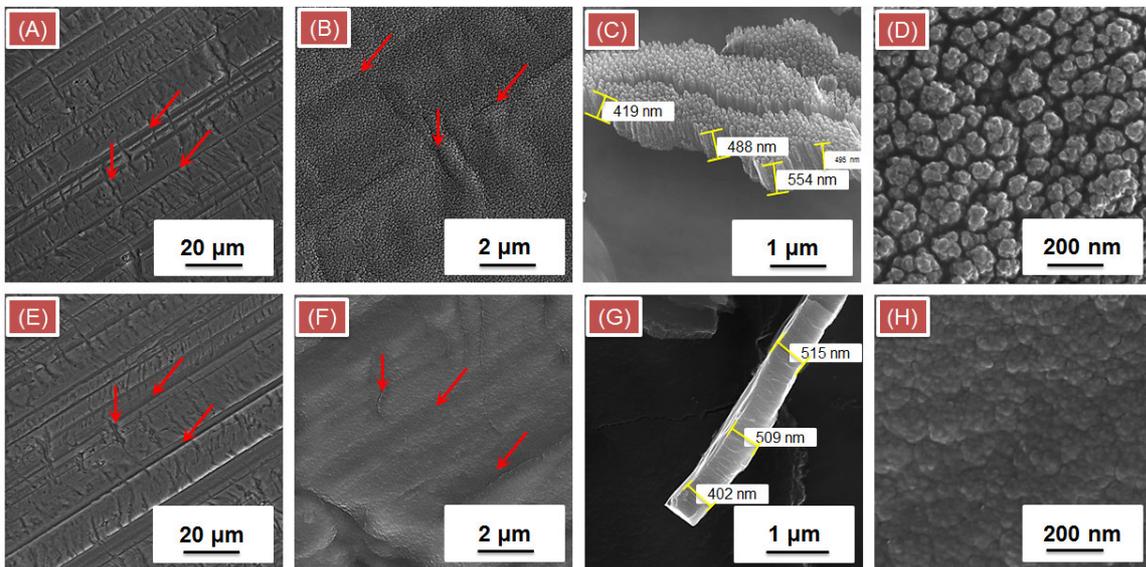


Рис. 4. (A) - (D) репрезентативные изображения FE-SEM для легированного азотом покрытия VOG, полученного с использованием технологии ICP CVD и RtR при парциальном давлении N_2 0,5 Па в газовой смеси $\{C_3H_8 + Ar + N_2\}$ (образец N1). (E) - (H) репрезентативные изображения FE-SEM VOG, легированного кремнием, при парциальном давлении SiH_4 в газовой смеси $\{C_3H_8 + Ar + SiH_4\}$ (образец S1).

Расчетная средняя высота легированного азотом покрытия VOG составляет ~ 489 нм (образец N1, рис. 4C) и ~ 528 нм (образец N2, рис. 3A). На изображениях FE-SEM покрытия этого типа наблюдается повышенная плотность упаковки наноразмерных частиц VOG и

вертикальная ориентация столбчатых графитовых столбов могут указывать на то, что электрическое поле, которое направляет рост наноструктур, может быть локализовано над подложкой во время процесса роста [3, 4]. В этих условиях в атмосфере при более низком давлении N_2 , столбы VOG были собраны в наноструктуры, состоящие из агломерированных колонн (рис. 4D). При более высоком давлении N_2 эти колонны VOG сливаются и образуют колонны с увеличенной толщиной (рис. 3B), тем самым увеличивая площадь поверхности упаковки. FE-SEM выявил наличие избыточного количества центров зародышеобразования в этом покрытии VOG, как показано красными стрелками (рис. 3A)

В отличие от азота, присутствие моносилана не вызывает образование столбчатых графитовых колонн, а представляет собой гладкое плотное вертикально ориентированное непрерывное углеродное покрытие (рис. 4G-H и рис. 3C-D). FE-SEM показывает, что поверхность легированного кремнием покрытия VOG состоит из неоднородных плотно упакованных зерен со средним диаметром ~ 32 нм (~ 93 графеновых слоя) (образец S1, рис. 4H), которые увеличиваются вдвое при более высоком парциальном давлении моносилана, т.е. ~ 67 нм (~ 194 графеновых слоя) (образец S2, рис. 3D). Общая высота этого типа покрытия составляет ~ 497 нм (образец S1) и ~ 564 нм (образец S2), что сопоставимо с легированным азотом VOG.

EDX-анализ образца S2 выявил присутствие C (~ 63 ат.%), O (~ 19 ат.%) И Si (~ 18 ат.%). Наличие кислорода может указывать на мягкую и пористую структуру гидрофобных VOG [5,6]. Присутствие SiC является вероятным, поскольку его можно получить из смеси, состоящей из SiH_4 и CH_4 , при относительно низкой температуре (например, $<450^\circ C$), а также путем разложения из смеси CH_4 и Ag. Мы предполагаем, что в легированном кремнием VOG частицы диоксида кремния отсутствуют, потому что моносилан был разбавлен в Ag, чтобы предотвратить образование радикалов моносилана в плазме в реакционной камере.

Выводы. Новый метод разработан для массового производства наноструктур VOG на движущейся подложке при низкой температуре ($<500^\circ C$). Этот метод основан на технологии ICP CVD, которая в сочетании с рулонной технологией (RtR) позволяет контролируемо формировать и легировать наноструктуры VOG азотом или кремнием, которые приобретают различную морфологию и структуру. Эта технология позволяет формировать однородное двумерное покрытие, состоящее из наноструктур VOG, независимо от поверхностных дефектов подложки, вызванных в процессе промышленного производства. Впервые контролируемое масштабное производство такого покрытия VOG может быть получено с использованием пропана в качестве исходного источника углерода.

Набор технологических параметров, таких как время осаждения, парциальное давление пропана (также азота или кремния), температура нагрева, позволяют контролировать толщину стенки VOG, высоту покрытия и его буферного слоя, а также морфологию от тонкого слоя (несколько нм) изогнутые наноструктуры до более толстых (десятки и сотни нм) столбчатых наностолбов различной плотности упаковки.

Легированные азотом VOG являются гидрофобными с мягкой и пористой структурой. Наноструктуры VOG развивают намного более плотную топологию поверхности упаковки без прерывания непрерывного углеродного покрытия, когда легированы кремнием. Легированные кремнием VOG покрытия, приобретают более гладкую поверхность и состоят из более мелких зерен, которые значительно уменьшают их размер при более высокой концентрации легированного кремния.

Мы полагаем, что легированное азотом покрытие VOG может найти свое применение в катализе, в то время как легированные кремнием наноструктуры VOG могут использоваться для литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, обеспечивая лучшую удельную емкость. Предложенный метод может быть успешно распространен на массовое производство VOG, легированного другими материалами, за одну стадию при более низкой температуре, тем самым значительно улучшая свойства VOG.

Литература

1. Cançado, L.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y.A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L.N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M.A. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 163106, DOI: 10.1063/1.2196057.
2. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 2004, 306, 666–669, DOI: 10.1126/science.1102896.
3. Woehrl, N.; Ochedowski, O.; Gottlieb, S.; Shibasaki, K.; Schulz, S. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of graphene on copper substrates. AIP Advances 2014, 4, 047128, DOI: 10.1063/1.4873157.
4. Lee, H.-C. Review of inductively coupled plasmas: nano-applications and bistable hysteresis physics. Appl. Phys. Rev. 2018, 5, 011108, DOI: 10.1063/1.5012001.
5. Muhl, S.; Méndez, J.M.A Review of the preparation of carbon nitride film. Diamond Relat. Mater. 1999, 8, 1809-1830.
6. Chakradhar, A.; Sivapragasam, N.; Nayakasinghe, M.T.; Burghaus, U. Support effects in the adsorption of water on CVD graphene: an ultra-high vacuum adsorption study. Chem. Commun. 2015, 51, 11463-11466, DOI: 10.1039/C5CC03827H.

Современные инженеринговые инструменты разработки новых образцов вакуумного технологического оборудования

*Я.О. Желонкин, А.А. Бикташев, С.И. Саликеев, И.А. Сунгатуллин, О.В. Желонкин
Казань, ООО «ФЕРРИ ВАТТ», ул. А. Кутуя, д. 159, zhelonkin.ya@gmail.com*

Представлены используемые в компании средства и методы разработки новых образцов вакуумного технологического оборудования. Приведено описание используемых проектных инструментов и полученных результатов на примерах разработки вакуумного плавильного, высокочастотного (ВЧ) плазменного и вакуумного испытательного оборудования.

Modern engineering tools for the development of new samples of vacuum process equipment. Ya. Zhelonkin, A. Biktashev, S. Salikeev, I. Sungatullin, O. Zhelonkin. The tools and methods used in the company to develop new samples of vacuum process equipment are presented. A description of the design tools being used and the obtained results are given as the examples of the development of a vacuum melting, radio-frequency (RF) plasma and vacuum test equipment.

Введение

Развитие новых технологий требует новых современных подходов при разработке, изготовлении и вводе в эксплуатацию нестандартных образцов вакуумного технологического оборудования в короткие сроки. Современными инструментами для динамичного решения новых проектных задач выступают компьютерные средства разработки, такие как программные пакеты для САД проектирования и CAE моделирования, так и экспериментальная апробация новых конструктивных и технологических решений, закладываемых при создании нового оборудования. Компания ООО «Ферри Ватт», в стремлении осваивать рынки нового оборудования и технологий, активно внедряет на всех стадиях разработки новых изделий использование программных пакетов для 3D проектирования, моделирования физических процессов, прототипирование и макетирование и экспериментальные исследования, некоторые из которых представлены в настоящей статье с описанием целевых проектов применения и полученных результатов.