

УДК 547.022:53.086:523.62-726:539.198

**ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМОЙ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ
СОЛНЕЧНОГО ВЕТРА В ОТКРЫТОМ КОСМОСЕ**

^{1,5}Левин К.Л., ²Беспалова Е.А., ²Ванькаев А.С., ²Клюкина Е.В., ²Лопатин А.В.,
²Метальников Н.М., ²Сапрыкин М.Э., ^{3,2}Логинов А.Б., ^{4,2}Оразов И.В., ^{4,2}Логинов Б.А.

¹Военная академия связи имени маршала Советского Союза С.М. Буденного,
Санкт-Петербург, e-mail: levinkl@hotmail.com;

²Образовательный центр «Сириус», Сочи;

³МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва;

⁴Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва, Зеленоград;

⁵Институт высокомолекулярных соединений академии наук РАН, Санкт-Петербург

Исследования проводились в проекте по разработке первого в мире зондового микроскопа – спутника Земли с целью выявления стойкости различных материалов, планируемых в качестве конструкционных, к воздействиям, аналогичным воздействию солнечного ветра в открытом космосе, представляющем собой поток ионов. Графен является перспективным материалом для данного применения, поскольку обладает прекрасными экранирующими свойствами. В качестве объекта исследований выбраны многослойные графены. Такой выбор материала обусловлен его достаточно высокими механическими характеристиками, дающими возможность манипулирования с пленками отдельно от подложки. Моделирование солнечного ветра проводили на установке плазменного травления. Параметры установки сопоставили с характеристиками солнечного ветра, что дало возможность сопоставить длительность травления с длительностью пребывания в условиях космоса. Мониторинг морфологии поверхности при различной длительности воздействия плазмы осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии. Установлено, что плазменное травление приводит к изменениям в морфологии поверхности, причем эти изменения тем больше, чем больше длительность обработки. Таким образом, примененный метод можно считать адекватным для моделирования эрозийных воздействий солнечного ветра на конструкционные материалы в открытом космосе.

Ключевые слова: графены, солнечный ветер, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, плазменное травление, морфология поверхности

**MULTILAYERED GRAPHENE STRUCTURES SURFACE CHANGES UNDER
PLASMA TREATMENT AS A MODEL OF OUTER SPACE SOLAR WIND**

^{1,5}Levin K.L., ²Bespalova E.A., ²Vankaev A.S., ²Klyukina E.V., ²Lopatin A.V.,
²Metalnikov N.M., ²Saprykin M.E., ^{3,2}Loginov A.B., ^{4,2}Orazov I.V., ^{4,2}Loginov B.A.

¹Military Telecommunications Academy named after S.M. Budyonny,

St. Petersburg, e-mail: levinkl@hotmail.com;

²Educational Center «Sirius», Sochi;

³M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow;

⁴National Research University of Electronic Technology MIET, Moscow, Zelenograd;

⁵Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

The research was carried out as a part of the project to develop the world's first probe microscope – an Earth satellite, in order to reveal the resistance of various materials planned as constructional materials to conditions similar to the effects of the solar wind in open space, which is essentially a flow of ions. Graphene is a promising material for this application because of its excellent shielding properties. Multilayer graphenes were chosen due to their rather high mechanical characteristics, making possible to manipulate films separately from the substrate. Multilayer graphenes were chosen as the object of research. The solar wind was simulated by plasma treatment in a chamber. Experimental parameters were correlated with the characteristics of the solar wind, which made it possible to compare the duration of etching with the duration of solar wind exposure. The surface morphology for various durations of plasma exposure was monitored by using atomic force microscopy. It was found that plasma treatment affects the surface morphology, and these changes correlate with the duration of the treatment. Thus, the applied method can be applied for modeling the erosional effects of solar wind on structural materials in open space.

Keywords: graphenes, solar wind, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, plasma etching, surface morphology

Данное исследование проводилось с целью выявления стойкости различных материалов, планируемых в качестве конструкционных, к воздействиям, аналогичным воздействию солнечного ветра в открытом космосе [3, 4]. Преимуществом

зондовой микроскопии в качестве инструмента для *in situ* мониторинга поверхности в условиях открытого космоса является возможность изготовления компактных приборов (вес не превышает нескольких килограммов), способность работать в вакууме [5], в сочетании с высокой прецизионностью (Нобелевская премия 1986 г. за визуализацию атомов).

В качестве объекта изучения в данном исследовании выбран многослойный графен (МСГ). Графены, будучи аллотропными представителями углерода, привлекали внимание многочисленных исследовательских групп из-за их необычных свойств: высокая подвижность электронов [6], химическая инертность [7], в сочетании с высокой электропроводностью [8], высокая анизотропия электропроводности [9] (полуметалл в продольном направлении, диэлектрик в поперечном направлении), способность изменять ширину запрещенной зоны под воздействием внешних факторов [10]. Уникальной чертой графена, связанной с отсутствием у него запрещенной зоны, является его способность поглощать солнечное излучение во всем видимом диапазоне [11], что делает его прекрасным конструкционным материалом – сверхтонким поглотителем электромагнитной составляющей солнечного излучения весьма широкого диапазона. Показано, что коэффициент поглощения одного слоя графена равен [12].

$$\pi\alpha \approx 2.3\%, \quad (1)$$

где α – постоянная тонкой структуры (1/137), то есть многослойная графеновая пленка, состоящая из ста моноатомных слоев, поглотит около 95% падающего света. При этом масса одного квадратного метра такого покрытия составит порядка 10^{-11} г, что является рекордно малым значением среди существующих технологий. Такие замечательные показатели оптического поглощения в сочетании с малым весом открывают перспективы использования графенов в космических покрытиях для защиты космических аппаратов, а также для воплощения идей солнечного паруса (впервые предложена российским ученым Фридрихом Цандером в 1920 г. [13]).

Вместе с тем возникает вопрос о стабильности графеновых пленок в условиях открытого космоса, в частности при воздействии солнечного ветра, представляющего собой поток солнечной плазмы, обладающей эрозионными свойствами [14].

Поскольку графеновые пленки являются очень тонкими и их нельзя использовать отдельно от подложки, в данной работе использовали МСГ в виде пленки, толщиной

порядка 50 мкм, обладающей механическими характеристиками, достаточными для самостоятельных манипуляций с такой пленкой с целью ее дальнейших исследований.

Материалы и методы исследования

Образцы многослойного графена были приготовлены методами прессования термомеханическим способом [15, 16] структур, аналогичных полученным в [17, 18] CVD-синтезом, описанным в [19]. Воздействие плазмой было выполнено на оборудовании «Вакуумно-плазменная установка МАГ-5», изготовитель завод ПРОТОН», г. Зеленоград. Использовалась аргоновая плазма при давлении аргона 0,012 мбар, напряженность поля в плазме 120 В/мм, плотность потока ионов 110 мА/см². Схема установки представлена на рис. 1.

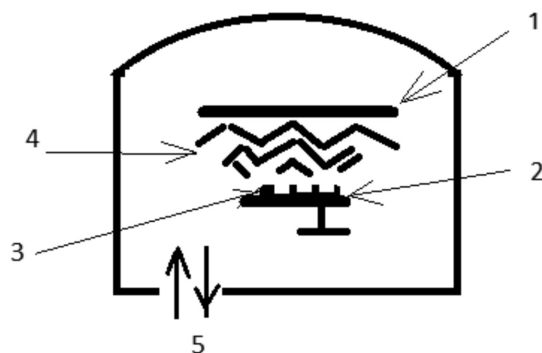


Рис. 1. Схема установки плазменного травления: 1 – катод; 2 – анод; 3 – образец; 4 – аргоновая плазма; 5 – откачка и выпуск газов

Для исследований микрорельефа использовался «Микроскоп сканирующий зондовый СММ-2000», изготовитель завод ПРОТОН», г. Зеленоград [20].

Для получения топографии поверхности в обладающем максимальным разрешением режиме сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) использовались платиновые иглы, заостренные отрезанием ножницами, с контролем одноострийности путём снятия кривой подвода: десятикратное увеличение тока на них достигалось при изменении зазора на расстояние не более 1 нм. Для изучения топографии в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ), в качестве зондов использованы сверхострые кантилеверы фирмы Brucker, США, марки «MSNL» с радиусом закругления острия 2 нм.

Для осуществления эксперимента образец вставляли в кассету, помещали в камеру плазменного травления, где проводили травление, потом перемещали в микроскоп, не вынимая из кассеты, и сканировали.

Таблица 1

Топография поверхности МСГ с различным временем обработки плазмой.
Размер сканов 5,266 x 5,150 мкм

	Время обработки, с			
	0	1	6	16
2D				
3D				

Затем цикл повторяли до достижения необходимого времени травления. При каждом сканировании снималось 2–3 кадра, из них выбирался в качестве выходного наиболее характерный кадр.

На каждый скан топографии поверхности рассчитывались параметры шероховатости. Расчет производился программой микроскопа СММ-2000 в соответствии с международным стандартом ISO 1302.

Результаты исследования и их обсуждение

Микрофотографии поверхностей МСГ в двумерном и трехмерном изображении, с различным временем обработки плазмой приведены в табл. 1. На приведенных изображениях можно заметить «выравнивание» топографии, связанное с стравливанием деталей рельефа.

К такому же выводу приводит анализ количественных данных (табл. 2). Приведены следующие параметры:

– средняя шероховатость R_a , которая представляет собой среднее от отклонений Z_i всех точек по вертикали от средней линии профиля (рис. 2);

– средний размер зерна S_m , которая представляет собой среднее от расстояний S_{m1} , S_{m2} ... по горизонтали между пересечениями профилем средней линии при ходе профиля вверх;

– средний размер субзерна (нанозёрн) S , из которых состоят зёрна. Данный параметр представляет собой среднее от расстояний S_1 , S_2 ... по горизонтали между максимумами профиля.

Таблица 2

Основные параметры шероховатости поверхности с различным временем обработки плазмой

Параметры шероховатости, нм	Время обработки, с			
	0	1	6	16
R_a	33,59	43,19	55,48	271
S_m	623,1	597,0	760	> 5000
S	54,87	54,69	55,54	155,5

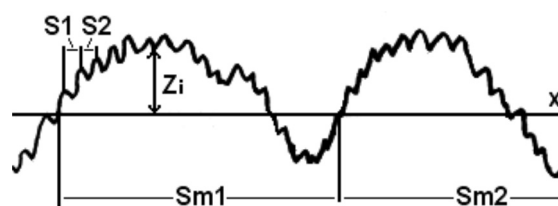


Рис. 2. К определению параметров шероховатости

Сглаживание рельефа пленок МСГ при обработке плазмой свидетельствует об интенсивном плазменном травлении, что говорит о предполагаемом сильном влиянии солнечного ветра на морфологию незащищенных МСГ пленок. Таким образом, в отличие от процессов формирования графенов [21] в этом исследовании наблюдается интенсивное травление МСГ плазмой.

Расчет сопоставления данных плазменного травления с реальными условиями солнечного ветра

Давление солнечного ветра $P_{\text{св}}$ (в Па), состоящего существенно из ионизированного водорода (протонов), рассчитывали по формуле [22]

$$P_{\text{св}} = m * 10^{12} * n * V^2, \quad (2)$$

где m – масса частиц, составляющих солнечный ветер, (г),
 n – плотность частиц [см^{-3}],
 V – скорость частиц [км/с].

При подстановке средних, характерных для солнечного ветра величин $n = 10 \text{ см}^{-3}$ и $V = 400 \text{ км/с}$ получили давление 2,67 нПа.

Для того чтобы сопоставить данное давление с параметрами плазмы, генерируемой установкой травления, использовали термодинамический подход. Концентрацию частиц в плазме n рассчитывали исходя из формулы

$$p = nkT, \quad (3)$$

где p – давление аргона,
 k – пост. Больцмана,
 T – абсолютная температура.

Полученная концентрация оказалась равной $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Принимали плазму полностью ионизованной. Скорость ионов v рассчитывали через плотность тока J по формуле

$$j = nev, \quad (4)$$

где e – заряд электрона.

Скорость ионов в установке травления оказалась равной 2,3 км/с.

Расчетов параметров «приведенного» солнечного ветра ($P_{\text{пр}}$), генерируемого в установке травления и состоящего из плазмы аргона, привел к значению $1,0 \times 10^{-2}$ Па, то есть эксперимент являлся «ускоренным» в

$$N = \frac{P_{\text{пр}}}{P_{\text{св}}} \quad (5)$$

$3,7 \cdot 10^6$ раз (1 секунда травления равна примерно сорока двум дням нахождения в условиях солнечного ветра средней интенсивности). Очевидно, что данный расчет является прикидочным, поскольку предполагает, что скорость плазменного травления пропорциональна приведенным значениям давлений плазмы и солнечного ветра, что, возможно, соответствует действительности с некоторым поправочным коэффициентом, нам неизвестным. Ответить на этот вопрос может лишь сопоставление данных ускоренного эксперимента с реальным пребыванием объекта в условиях солнечного

ветра. Однако приведенный расчет позволяет приближенно сопоставить условия лабораторного моделирования с условиями реального космоса.

Заключение

В рамках проекта по разработке первого в мире зондового микроскопа – спутника Земли с целью выявления стойкости различных материалов, планируемых в качестве конструкционных, к воздействиям, аналогичным воздействию солнечного ветра в открытом космосе, проводилось исследование многослойных графенов в установке плазменного травления. Показано, что в условиях плазменного травления поверхность графеновых структур модифицируется, становясь более сглаженной, что и ожидается в реальных космических условиях. Приведен расчет, сопоставляющий условия лабораторного моделирования с условиями реального космоса, необходимый для приближенной оценки параметров ускоренного эксперимента.

Список литературы

1. Логинов Б.А. Некоторые новые возможности зондовой микроскопии для анализа поверхности полупроводниковых структур // Труды XXV Международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника» (г. Нижний Новгород, 09–12 марта 2021 г.). 2021. Т. 2. С. 739–740.
2. Школьники под руководством преподавателя МИЭТа создают первый в мире космический микроскоп // НИУ МИЭТ, Новости. [Электронный ресурс]. URL: <https://miet.ru/news/137284> (дата обращения: 04.08.2021).
3. Первый в мире космический микроскоп создадут участники «Больших вызовов» // Новости образовательного центра «Сириус». [Электронный ресурс]. URL: <https://sochisirius.ru/news/4646> (дата обращения: 19.08.2021).
4. В «Сириусе» разработали первый в мире прототип космического микроскопа // Большие вызовы – 2021, страница образовательного центра «Сириус». [Электронный ресурс]. URL: https://vk.com/wall-71991592_34784 (дата обращения: 04.08.2021).
5. Логинов Б.А., Логинов П.Б., Логинов В.Б., Логинов А.Б. Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке // Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 6 (92). С. 352–365.
6. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z.M., Klima G., Fudenberg J., Hone P., Kim H.L. Stormer Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 146, 2008. No. 9–10. P. 351–355. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
7. Stolyarova E., Stolyarov D., Bolotin K., Ryu S., Liu L., Rim K.T., Klima M., Hybertsen M., Pogorelsky I., Pavlishin I., Kusche K., Hone J., Kim P., Stormer H.L., Yakimenko V., Flynn G. Observation of Graphene Bubbles and Effective Mass Transport Under Graphene Films // *Nano Lett.* 2008. No. 9, 1. P. 332–337. DOI: 10.1021/nl803087.
8. Levine K., Jelamo R., Doronin V., Sapurina I., Khanin S., and Kompan M. Controlling Anisotropy of Multilayered Graphenes for Usage in Charge Storage Devices. XV International Conference «Physics of Dielectrics», (St. Petersburg Polytechnic University) October 5–8, 2020. Publication in Proceedings of the XV International Conference «Physics of dielectrics», St. Petersburg, Russia, 5–8 October 2020, AIP Conference Proceedings 2308, 020002 (2020). DOI: 10.1063/5.0035185.
9. Jouault B., Jabakhanji B., Camara N., Desrat W., Tiberj A., Huntzinger J.-R., Consejo C., Caboni A., Godignon P.,

Kopelevich Y., and Camassel J. Probing the electrical anisotropy of multilayer graphene on the Si face of 6H-SiC. *Physical Review B* 82, 8, 2010, 085438. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.085438.

10. Lou C., Wang S., Liang T., Pang C., Huang L., Run M., Liu X. A Graphene-Based Flexible Pressure Sensor with Applications to Plantar Pressure Measurement and Gait Analysis. *Materials*, 10, 12, 2017, 1068, DOI: 10.3390/ma10091068.

11. Образцова Е.Д., Рыбин М.Г., Образцов П.А. Оптические свойства графена // Глава в коллективной монографии // Углеродная фотоника. М.: Наука, 2017. С. 261–293.

12. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Strauber T., Oerens N.M.R., Geim A.K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 320, 5881, 2008., 1308.

13. Зильманович Д. Пионер советского ракетостроения Ф.А. Цандер. М.: Воениздат МО СССР, 1966 (Научно-популярная библиотека Военного издательства).

14. Rickard Lundin, Erosion by the Solar Wind. *Science*. 291, 5510, 2001, 1909. DOI: 10.1126/science.1059763.

15. Nguyen V.T., Le H.D., Nguyen V.C., Thanh T., Ngo T., Le D.Q., Nguyen X.N., Phan N.M. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4, 035012 (2013).

16. Park H.J., Ahn B.W., Kim T.Y., Lee J.W., Choi Y.S., Song Y., Suh S.J. *Thin Solid Films* 587, 2015, 8–13.

17. Loginov A.B., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Loginov B.A. Few-layer graphene formation by carbon deposition on polycrystalline Ni surface. *Applied Surface Science*. 2019. Т. 494. P. 1030–1035.

18. Loginov A.B., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Loginov B.A. Formation of graphene on polycrystalline nickel. *Formation of Graphene on Polycrystalline Nickel. Technical Physics*, 64. 11. 2019, 1666–1672.

19. Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Бокова-Сирош С.Н., Божьев И.В., Образцова Е.Д., Логинов Б.А., Образцов А.Н. Формирование наноструктурированных пленок MoS₂, WS₂, MoO₃ и гетероструктур на их основе // Журнал технической физики, 91, 10, 2021, 1509–1516.

20. Серийное производство метрологического оборудования для линейных измерений от 0,2 нм до 200 мм // Сайт завода «Протон». [Электронный ресурс]. URL: www.z-proton.ru (дата обращения: 18.08.2021).

21. Loginov A.B., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Loginov B.A. Few-layer graphene formation by carbon deposition on polycrystalline Ni surface. *Applied Surface Science*. 2019. Т. 494. P. 1030–1035.

22. Dendy Richard. *Plasma Physics: An Introductory Course*. Cambridge University Press. 1995, 234.