

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

А. А. Золотухин, А. Н. Образцов, А. О. Устинов, А. П. Волков*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 апреля 2003 г.

Проведено исследование процесса осаждения углеродных материалов из метан-водородной газовой смеси в разряде постоянного тока. Определены параметры, определяющие условия стабильного разряда и формирования пленок с алмазной и графитной структурой. С помощью оптической эмиссионной спектроскопии проведено изучение состава активированной газовой фазы в процессе осаждения углеродных пленок. Обнаружена корреляция процесса образования графитоподобного наноуглеродного материала в виде углеродных нанотрубок и нанокристаллитов графита с наличием в плазме димеров C_2 . Предложен механизм безкаталитического формирования нанографитного материала из углеродсодержащей газовой фазы.

PACS: 81.05.Uw, 81.15.Gh, 52.70.Ds, 52.70.Kz, 52.80.Hc

1. ВВЕДЕНИЕ

Различные наноуглеродные (nC) материалы привлекают в настоящее время внимание благодаря целому ряду присущих им уникальных физических и химических свойств. В частности, углеродные нанотрубки и некоторые другие формы графитоподобных nC-материалов проявляют способность к автоэлектронной эмиссии при аномально низких напряженностях электрического поля [1–4]. Кроме графитоподобной атомной структуры наиболее существенными с точки зрения эффективности автоэлектронной эмиссии являются морфологические особенности nC-катодов и наличие определенных свойств их поверхности [3, 4]. Все эти характеристики nC-материала зависят от параметров процессов, используемых для их получения и обработки. В подавляющем большинстве случаев формирование nC-материалов происходит из углеродсодержащей газовой фазы, активированной тем или иным способом (см. например [2]). Так, пленочные nC-катоды, изучавшиеся в наших предыдущих работах [3, 4], были получены в ходе осаждения углерода из метан-водородной газовой смеси, активированной с помощью разряда постоянного тока. Этот метод поз-

воляет также получать алмазные поликристаллические и другие углеродные тонкопленочные материалы [5, 6]. Процесс осаждения углеродных пленок из газовой фазы зависит от большого числа параметров, изучение взаимосвязи которых с характеристиками получаемых материалов представляет большой практический интерес, а также имеет большое значение для определения фундаментальных механизмов формирования тех или иных форм углерода.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования процесса газофазного осаждения углеродных пленок из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока. При этом целями исследования были определение параметров газового разряда, обеспечивающих стабильный рост пленок с заданными характеристиками, и выявление тех параметров процесса осаждения, которые наиболее существенны для получения nC-материалов, имеющих высокую эффективность автоэлектронной эмиссии.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Общая схема установки, используемой нами для осаждения углеродных пленок, была описана в наших предыдущих работах (см., например, [4–6]).

*E-mail: obraz@acryst.phys.msu.ru

Параметры процесса газозафазного осаждения для получения пленок с различными составом и структурой

Тип материала углеродной пленки	Температура подложки в процессе роста, °С	Концентрация метана, %	Давление газа, Торр
Алмаз	850–900	0.5–2	60–90
Наноалмаз	900–1000	2–5	60–100
Графитоподобный	1000–1100	5–10	60–100
Сажа	1100–1250	свыше 15	50–100

Осаждение пленок проводилось в реакционной камере, которая предварительно откачивалась до давления 10^{-3} Торр и затем наполнялась смесью водорода и метана в различных соотношениях. Камера изготовлена из нержавеющей стали, имеет водоохлаждаемые стенки и тепловой экран, изолирующий зону осаждения от водоохлаждаемых стенок, что обеспечивает локальное термодинамическое равновесие в зоне осаждения. Внутренний диаметр и высота камеры составляют 400 мм, мощность источника тока, используемого для возбуждения и поддержания разряда постоянного тока, позволяет проводить осаждение пленок на подложки диаметром до 50 мм. Система напуска газа обеспечивает поддержание постоянного давления в камере при непрерывной прокачке газовой смеси с заданной скоростью. Газовый разряд инициируется приложением напряжения между двумя электродами, разделенными промежутком 50 мм. На один из электродов (анод) помещается подложка для осаждения углеродной пленки. Для осаждения алмазных пленок используются, как правило, подложки из кремния. При осаждении пленок, состоящих из углеродных нанотрубок и других nC-материалов, могут использоваться также подложки из никеля, вольфрама, молибдена, стали и т. п. [4]. В данной работе эксперименты проводились с использованием подложек из кремния диаметром 50 мм. Изучалась зависимость процесса осаждения от электрических параметров разряда, от состава и давления газовой смеси при фиксированной температуре подложки, которая поддерживалась равной 950 °С с помощью комбинированного использования нагревателя и водяного охлаждения подложкодержателя.

Электрические параметры разряда (напряжение U и общий ток I) задавались с помощью регулируемого источника тока. Кварцевые окна в стенках реакционной камеры позволяли проводить визуаль-

ное наблюдение за газоразрядной плазмой, а также регистрацию оптических эмиссионных спектров (ОЭС) плазмы. Для получения ОЭС излучение плазмы, выходящее из камеры через кварцевые окна, фокусировалось системой линз на входную щель монохроматора таким образом, чтобы анализу могли подвергаться различные области плазменного столба в межэлектродном промежутке. В качестве детектора оптического излучения использовался высокочувствительный кремниевый фотодиод. Схема регистрации сигнала включала в себя логарифмический усилитель, обеспечивающий измерения в широком динамическом диапазоне интенсивностей спектральных линий. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) разряда и ОЭС плазмы проводились для различных давлений газовой смеси в пределах от 10 до 150 Торр и при различных концентрациях метана в диапазоне от 0 до 25 %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ВАХ разряда, полученные при концентрации метана в газовой смеси 8 % и варьировании давления от 50 до 110 Торр. Общей закономерностью для представленных на этом рисунке зависимостей является наличие участка с отрицательным наклоном в низковольтной части. Визуальное наблюдение газоразрядной плазмы показывает, что в этой области светящаяся область тлеющего разряда не полностью покрывает поверхность подложки (анода). С ростом напряжения (и тока) происходит постепенное увеличение светящейся области на подложке, и после того как она покрывает ее полностью, наклон ВАХ становится положительным. При некотором характерном значении напряжения, зависящем от давления газовой смеси, тлеющий разряд спонтанно переходит в дуговой, что отражается в увеличении наклона ВАХ на рис. 1. Область пара-

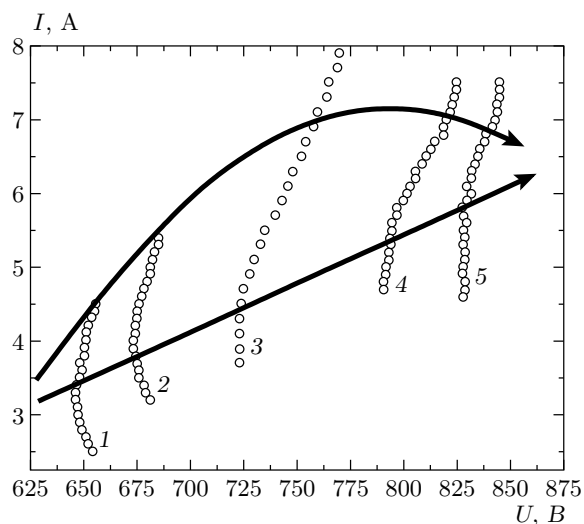


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики метан-водородной газоразрядной плазмы при концентрации метана 8% и давлениях газовой смеси 50 (1), 60 (2), 80 (3), 100 (4) и 110 (5) Торр

метров разряда, соответствующая нормальному (положительному) наклону ВАХ и схематически обозначенная на рис. 1 стрелками, может считаться областью стабильного разряда. При проведении осаждения в этой области параметров возможно контролируемое осаждение углеродных пленок. За пределами этой области происходит либо неравномерное осаждение углерода на подложку из-за неравномерности разряда на ее поверхности, либо неконтролируемое поведение разряда, перегрев и даже разрушение подложки в дуговом режиме.

Из рис. 1 также видно, что эта «область стабильности» в поведении газоразрядной плазмы имеет наибольший диапазон изменения тока при давлении газовой смеси около 80-100 Торр для концентрации метана 8%. Именно этот набор параметров разряда соответствует найденному ранее наиболее предпочтительному режиму осаждения пС-материалов [3-6]. Аналогичные зависимости были получены при других концентрациях метана. На рис. 2 приведена серия ВАХ при давлении газа в камере 80 Торр и различных концентрациях метана в диапазоне от 0 до 15%. Стрелками на этом рисунке так же, как и на рис. 1, обозначена область стабильного разряда, обеспечивающего контролируемое осаждение углеродных пленок. Следует отметить, что стабильное поддержание тлеющего разряда было возможно при концентрациях метана вплоть до 25%. Однако при таких условиях проис-

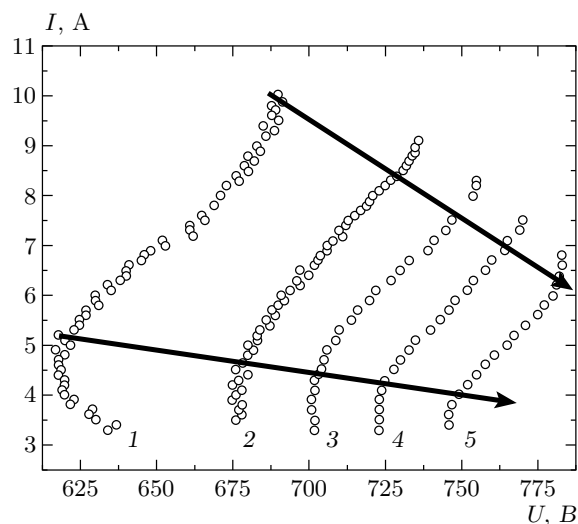


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики метан-водородной газоразрядной плазмы при давлении 80 Торр и концентрациях метана 0 (1), 2 (2), 4 (3), 8 (4) и 15 (5) %

ходил быстрый разогрев подложки, температуру которой не удавалось снизить с помощью имеющегося в установке водяного охлаждения подложкодержателя.

Для получения информации о составе газовой фазы, из которой происходит осаждение углерода на подложку, в данной работе анализировались оптические эмиссионные спектры (ОЭС) газоразрядной плазмы. Форма светящейся области газового разряда и ее цвет существенно варьировались при изменении электрических параметров разряда, состава и давления газовой смеси. В качестве примера на рис. 3 приводятся фотографии области разряда, сделанные через кварцевое окно в стенке реактора, при давлении газовой смеси 60 Торр и различной концентрации метана, равной 0 (а), 10 (б) и 25 (в)%. На рис. 4 приведены ОЭС газоразрядной плазмы, зарегистрированные при тех же значениях концентрации метана для областей вблизи поверхности подложки (рис. 4а и 4б, соответственно, для концентраций метана 0% и 10%) и для участка на периферии светящейся области в случае 25% концентрации (рис. 4в).

Как следует из приведенных на рис. 4 спектров разряда в чистом водороде (спектр (а)), зарегистрированных при напряжении разряда 650 В и токе 7 А, в излучении плазмы преобладают линии рекомбинационных переходов атомарного (H_{β} — 486 нм и H_{α} — 656 нм) и молекулярного водорода (H_2 — от 550

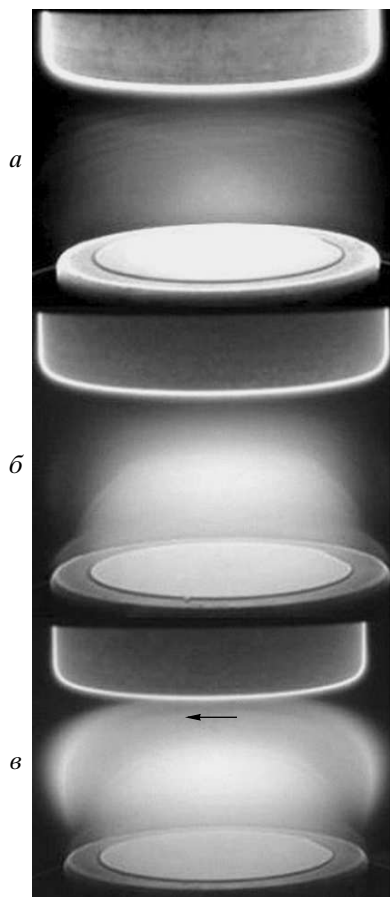


Рис. 3. Характерный вид газового разряда в чистом водороде (а) и метано-водородной газовой смеси при относительной концентрации метана 10 % (б) и 25 % (в). Давление газовой смеси 60 Торр. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина диаметром 50 мм. Фотографии были сделаны при напряжениях между электродами 650 (а), 750 (б) и 850 (в) В. Ток разряда 7 (а), 6 (б) и 5 (в) А

до 650 нм). При добавлении в газовую смесь метана появляется желто-зеленая окраска области разряда, характерный спектр излучения которого (спектр (б)) содержит рекомбинационные линии радикалов СН (386 и 422 нм) и димеров С₂ (515 и 560 нм). На черно-белой фотографии на рис. 3б такой разряд выглядит гораздо более светлым, по сравнению с разрядом в чистом водороде, излучающим свет в голубой области спектра (фото на рис. 3а). Приведенный на рис. 4б спектр получен при напряжении 750 В и токе разряда 6 А. Форма и спектральное положение линий согласуются с наблюдениями, выполненными для метан-водородной плазмы в опуб-

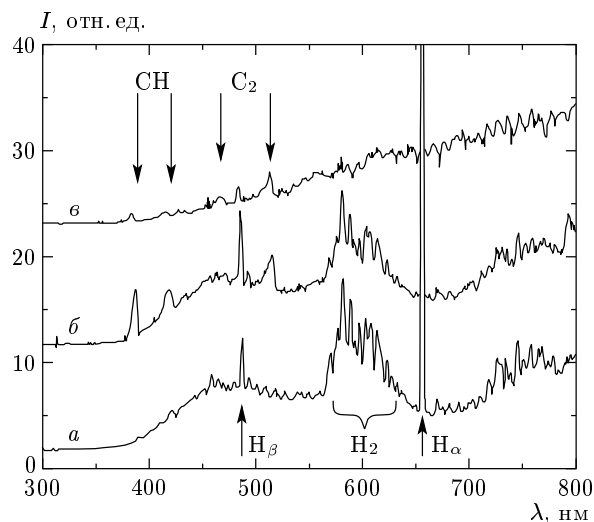


Рис. 4. Характерный вид оптических эмиссионных спектров газоразрядной плазмы в чистом водороде (а) и при концентрациях метана 10 % (б) и 25 % (в). Давление газа 80 Торр, напряжение разряда 650 (а), 750 (б), 850 (в) В. Ток разряда 7 (а), 6 (б) и 5 (в) А

ликованных ранее работах (см., например, [7, 8]).

Интенсивности линий атомарного и молекулярного водорода оставались практически постоянными для всех исследованных областей плазменного столба, в то время как интенсивности линий соединений углерода (СН и С₂) значительно возрастали вблизи поверхности подложки по сравнению с периферийной областью разряда. Наличие указанных углеродных соединений в плазме регистрировалось при концентрациях метана от 0.5 % до 25 %. При содержании метана в газовой смеси выше 15 % на периферии плазменного столба наблюдалось интенсивное оранжево-желтое свечение. На рис. 3в показана фотография разряда, полученная при относительной концентрации метана 25 %, напряжении 850 В и токе разряда 5 А. На этом рисунке стрелкой отмечена область плазмы, эмиссионный спектр которой представлен на рис. 4в. Относительно невысокая интенсивность отдельных спектральных линий и плавно возрастающая с ростом длины волны интенсивность сплошного бесструктурного излучения указывают на то, что причиной появления оранжево-желтого свечения является, по-видимому, наличие разогретого до высокой температуры вещества в конденсированном состоянии. Таким веществом, скорее всего, является углеродная сажа, получаемая в результате конденсации углерода непосредственно в газовой фазе. Такая конденсация возможна при

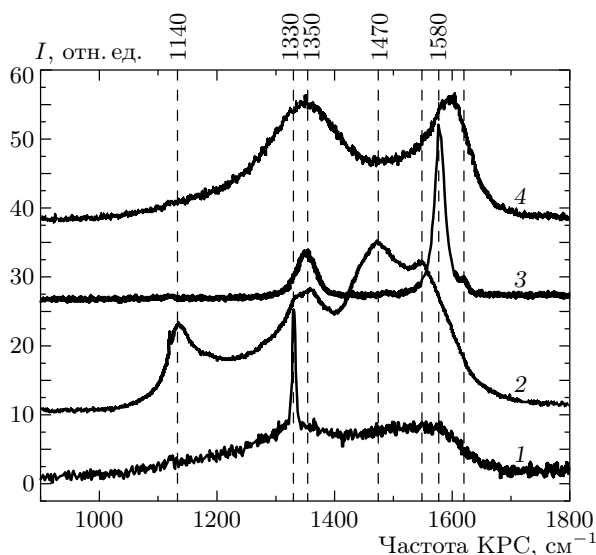


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) углеродных материалов, полученных методом газофазного осаждения. Приведены спектры поликристаллической (1), нанокристаллической (2) алмазных пленок, а также нанографитной пленки (3) и сажеподобного материала (4). Слабый сигнал в спектрах около 1120 см^{-1} — артефакт, вносимый люминесцентными лампами освещения

высоких концентрациях метана вследствие перенасыщения углеродом сравнительно холодных областей плазмы [9].

Для иллюстрации различия углеродных материалов, осаждаемых при различных условиях, на рис. 5 приведены типичные спектры комбинационного рассеяния для поликристаллической алмазной пленки (спектр 1), нанокристаллического алмаза (спектр 2), графитоподобного nC-материала (спектр 3) и сажеподобного материала (спектр 4). В указанных спектрах присутствуют линии 1140 и 1470 см^{-1} , характерные для алмазных нанокристаллов размером менее 2 нм , линия 1330 см^{-1} , соответствующая «обычному» алмазу с существенно большими размерами кристаллитов [5]. Линии комбинационного рассеяния 1350 см^{-1} и в области 1580 см^{-1} (от 1550 до 1620 см^{-1}) соответствуют различным формам разупорядоченного графита. Следует отметить, что поскольку линия 1580 см^{-1} также характерна и для многослойных углеродных нанотрубок [10], методика КРС не позволяет однозначно определить тип nC-компонент, входящих в состав таких пленок.

Анализ экспериментальных результатов, полученных с помощью КРС, а также с помощью

электронной, туннельной сканирующей и атомно-силовой микроскопии, катодолуминесценции и других методик, позволяет утверждать, что при давлении газовой смеси около 80 Торр и концентрации метана $0.1\text{--}2\%$ (в зависимости от температуры подложки) происходит осаждение поликристаллических алмазных пленок. Увеличение концентрации метана до $2\text{--}5\%$ приводит к формированию нанокристаллического алмаза. Образование графитоподобного nC-материала, состоящего из углеродных нанотрубок и нанокристаллитов графита, наблюдается при концентрациях метана в диапазоне $5\text{--}10\%$. Превышение концентрации метана, равной 15% , приводит к образованию разупорядоченного сажеподобного углерода. Кроме того, как отмечалось выше, превышение такой концентрации оказывает негативное влияние на стабильность процесса осаждения пленок из-за перегрева подложки.

Сравнительное исследование пленок, полученных при различных концентрациях метана, и оптических эмиссионных спектров плазмы однозначно указывает на существование корреляции между наличием димеров C_2 в активированной газовой фазе и формированием таких нанокристаллических материалов, как наноалмаз, нанокристаллический графит, а также углеродные нанотрубки. Определяющая роль димеров C_2 в процессе формирования наноалмазных материалов отмечалась ранее (см., например, [11]). При этом было показано, что наиболее выгодным с энергетической точки зрения является формирование кластеров из димеров C_2 в виде линейных цепочек атомов с ацетиленоподобными связями (карбиновые структуры). После достижения некоторого критического размера такие кластеры способны преобразовываться в плоские графитоподобные слои атомов углерода, ориентированные перпендикулярно подложке. Такие слои могут сформировать пластинчатые кристаллиты графита, состоящие из нескольких атомных слоев, или при достижении некоторых критических размеров самопроизвольно (или под действием факторов, определяемых процессом осаждения) сворачиваться, формируя, таким образом, объекты, аналогичные углеродным нанотрубкам, или создавая зародыши для их последующего роста. Такой процесс не требует участия каких-либо катализаторов, в отличие от других методов, используемых для получения углеродных нанотрубок [2, 10].

Такая модель безкаталитического формирования nC-материалов согласуется с данными, полученными с помощью растровой электронной микроскопии

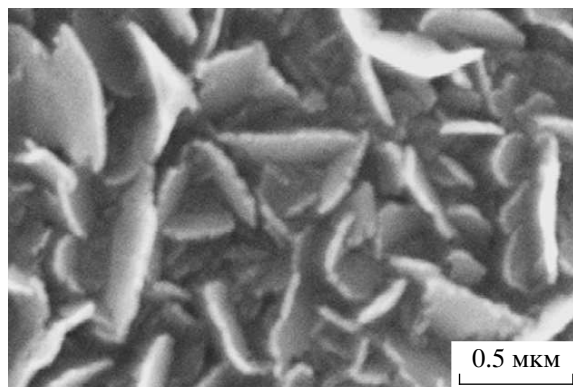


Рис. 6. Изображение фрагментов нанографитных пленок, сделанное с помощью РЭМ после 15 мин осаждения

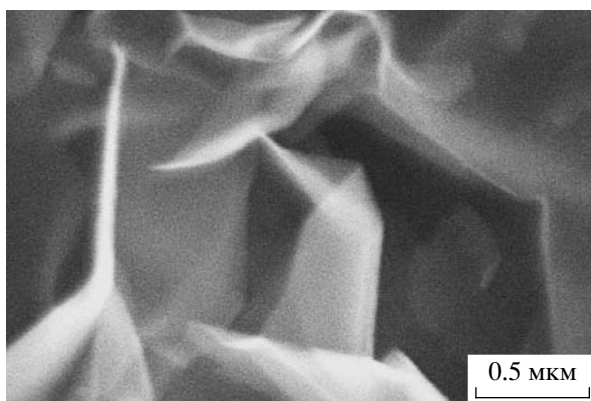


Рис. 7. Изображение фрагментов нанографитных пленок, сделанное с помощью РЭМ после 60 мин осаждения. Нижележащие части конически-свернутых фрагментов видны сквозь вышележащие, что указывает на очень малую толщину листовых нанографитных образований

(РЭМ). На рис. 6 и рис. 7 приведены изображения углеродных структур после осаждения, соответственно, в течение 15 и 60 мин. Хорошо видно увеличение характерных размеров углеродных образований, а также значительная модификация их формы с увеличением времени осаждения. Структуры, представляющие собой плоские пластинчатые нанокристаллиты графита, ориентированные, в основном, перпендикулярно к поверхности подложки (рис. 6), могут видоизменяться в конически-закрученные образования (рис. 7). По данным исследований с помощью КРС, электронной микроскопии, дифракции, оже-электронной спектроскопии [5] материал пленки и данных микроструктур пред-

ставляет собой хорошо упорядоченный графит. Тот факт, что внутренняя часть свернутого листового элемента на рис. 7 видна сквозь его внешний слой, указывает на незначительную толщину этого слоя, так как для вторичных электронов, создающих РЭМ-изображение, прозрачным может быть слой графита, состоящий только из нескольких слоев атомов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена взаимосвязь между параметрами газового разряда в метан-водородной смеси, фазовым составом и структурными характеристиками осаждаемых из нее углеродных пленок. Определены границы изменения параметров тлеющего разряда, обеспечивающие стабильность процесса осаждения. Тонкопленочные углеродные материалы с различными характеристиками и содержанием алмазоподобной и графитоподобной компонент были получены при осаждении с плотностями тока разряда от 0.2 до 0.5 А/см². В ходе осаждения изучались ОЭС плазмы разряда, был зарегистрирован факт наличия соединений углерода СН и С₂ в газовой фазе вблизи поверхности подложки. Обнаружена корреляция наличия в газовой фазе димеров углерода С₂ с формированием углеродных наноструктурированных материалов (наноалмаз, углеродные нанотрубки, нанокристаллиты графита). Предложен механизм формирования пленочных материалов, состоящих из графитоподобных форм наноструктурированного углерода. Зарегистрирован факт непосредственной конденсации углерода в газовой фазе в периферийных областях плазмы при концентрациях метана свыше 15 %.

Работа была выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 01-254).

ЛИТЕРАТУРА

1. J.-M. Bonard, H. Kind, Th. Stöckli, and L.-O. Nilsson, *Sol. St. Electr.* **45**, 893 (2001).
2. А. В. Елецкий, *УФН* **172**, 401 (2002).
3. А. Н. Образцов, А. П. Волков, А. И. Боронин, С. В. Коцеев, *ЖЭТФ* **120**, 970 (2001).
4. А. N. Obraztsov, A. P. Volkov, K. S. Nagovitsyn, K. Nishimura, K. Morisawa, Y. Nakano, and A. Hiraki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 357 (2002).

5. А. Н. Образцов, А. П. Волков, И. Ю. Павловский, Письма в ЖЭТФ **68**, 56 (1998).
6. A. N. Obraztsov, I. Yu. Pavlovsky, A. P. Volkov, A. S. Petrov, V. I. Petrov, E. V. Rakova, and V. V. Roddatis, *Diam. and Rel. Mat.* **8**, 814 (1999).
7. F. Zhang, Y. Zhang, Y. Yang, G. Chen, and X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1467 (1990).
8. T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, and L. Stals, *Thin Sol. Films* **290-291**, 143 (1996).
9. B. V. Spitsyn, in *Handbook of Diamond and Crystal Growth*, ed. by D. T. J. Hurtle, Elsevier Science (1994), Vol. 3, p. 403.
10. *Carbon Nanotubes*, ed. by M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Springer (2000).
11. D. M. Gruen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21**, 211 (1999).