

12

Структурное состояние и механические свойства нанокристаллических пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле

© С.К. Брантов, С.И. Божко, И.А. Рыжкин,
И.М. Шмытько, В.И. Орлов

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл.
E-mail: brantov@issp.ac.ru

Поступило в Редакцию 19 июня 2012 г.

Описан способ синтеза углеродных пленок при пиролизе метана в электрическом поле на монокристаллических подложках кремния. Выполнены расчеты развиваемых давления и температуры при бомбардировании подложки ионами углерода C^{-4} в процессе пиролиза, значения которых составляют $P \sim 1.3$ ГПа, $T \sim 2300$ К соответственно. В результате возникают центры образования зародышей для роста кристаллической пленки.

Измерения микротвердости полученных пленок углерода показывают, что она достигает 60–80% от твердости природного алмаза.

Проведено исследование структурного состояния полученного материала методами дифракции рентгеновских лучей, электронной и атомно-силовой микроскопии. Показано, что синтезированные пленки представляют собой композиционный материал, в углеродной матрице которого содержатся выделения другой фазы наноразмерного уровня.

В последнее время активно развиваются многочисленные методы получения алмазов и алмазоподобных пленок углерода путем пиролиза углеводородов и изучения их физических свойств. В частности, в журналах „CARBON“ и „Diamond & Related Materials“ опубликовано больше 100 статей по этому направлению. При этом схемы выращивания пленок [1–4] довольно сложны как в аппаратном, так и в методическом отношении. Наиболее близкими к рассматриваемому в данной работе способу получения алмазоподобных пленок являются способы BEN (bias-enhanced-nucleation) и BEG (bias-enhanced-growth) [4]. По сути, это один способ: на стадии BEN проводят образование плотно

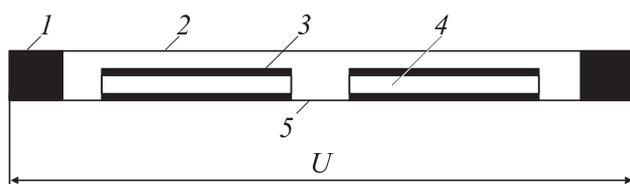


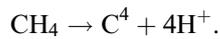
Рис. 1. Принципиальная схема получения пленок композиционного углеродного материала на поверхности подложек: 1 — прокладка из графита, 2 — верхняя углеродная пластина, 3 — растущая пленка, 4 — подложка кремния, 5 — нижняя углеродная пластина. U — напряжение электропитания.

размещенных по поверхности подложки зародышей алмазной фазы при относительно низких значениях потенциала смещения и плотности тока, на следующей стадии эти значения увеличивают и в течение большего периода времени выращивают кристаллы со столбчатой структурой.

В данной работе исследовалась возможность получения CVD-пленок углерода при пиролизе метана в электрическом поле с использованием простой реакционной ячейки. Задачами работы являлись оценка работоспособности предложенной схемы синтеза, а также краткая характеристика структуры и микротвердости пленок, определяющих их прикладное значение.

Принципиальная схема устройства для осаждения углерода на подложку приведена на рис. 1 [5]. Подложки 4 из монокристаллического кремния помещаются в узком зазоре между двумя горизонтальными пластинами 2 и 5 из гибкой углеродной фольги, разделенными графитовыми прокладками 1. Величина зазора между пластинами составляет < 1 мм. Камера с устройством откачивается до 10^{-2} Торр, затем на пластины подается переменное напряжение, не превышающее 15 В, в результате чего по пластинами пропускаются параллельные токи, что приводит к нагреву подложек до температуры 1270–1420 К. За счет падения напряжения на прокладках 1 между верхней и нижней пластинами возникает разность потенциалов, достигающая ~ 7 В, что соответствует напряженности электрического поля между пластинами на уровне $\sim 10^{-2}$ В/μм. Затем в реакционную камеру подается метан под давлением ~ 20 –30 Торр. Вследствие высокой температуры CVD-ячейки и отсутствия вблизи ее элементов прогретой тепловой изоляции

распад молекул метана протекает в одну стадию:



Под действием электрического поля ионы углерода и атомы водорода перемещаются в противоположных направлениях, приводя к нанесению слоев углерода 3 на подложки 2.

Условия осаждения углерода нетрудно рассчитать. В качестве основного уравнения, описывающего процесс синтеза, выберем следующее: $ma = 4qE$, где m — масса иона углерода, a — его ускорение на разгоне между верхней пластиной и подложкой, q — заряд электрона, E — напряженность электрического поля. Отсюда получаем: ускорение a иона углерода составляет $3 \cdot 10^{11} \text{ m/s}^2$, время разгона $t = 10^{-7} \text{ s}$, приобретенная скорость $v = 2.6 \cdot 10 \text{ m/s}$, импульс иона $p = 5.2 \cdot 10^{-22} \text{ kg} \cdot \text{m/s}$. Если предположить, что торможение иона происходит на 2 межатомных расстояниях кристалла подложки, то в этом случае расчетное время торможения $t_1 = 3.1 \cdot 10^{-14} \text{ s}$, а сила торможения $F = 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ N}$. Предполагая далее, что эта сила приложена к области с радиусом порядка 5 межатомных расстояний, получаем давление $P = 1.33 \text{ GPa}$. Размер данной области выбран равным экспериментально наблюдаемому размеру нанокластеров, определенному методом рентгеновской дифракции [6].

Можно также получить оценку температуры, до которой разогревается зона, соответствующая предполагаемому размеру нанокристалла. Ион углерода в электрическом поле приобретает энергию $7.6 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Предполагая, что приобретенная энергия выделяется в синтезируемом кластере углерода, содержащем примерно 1000 атомов, получаем дополнительный по отношению к подложке нагрев около 1000 К (энергия $1.4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ соответствует температуре 1000 К).

При сравнении таких объективно измеряемых параметров процесса, как напряженность поля E и плотность j протекающего между анодом и катодом тока, обращает на себя внимание значительное различие между данными, полученными в этой работе, и опубликованными в работе [4] (в скобках): $E = 0.02 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($3.6 \text{ V}/\mu\text{m}$) и $j = 75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($325 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Оценки плотности заряженных частиц в разряде на основе известной плотности тока в нашем случае дают значения менее 10^8 cm^{-3} , что недостаточно для формирования сплошной алмазной пленки. По-видимому, результатом бомбардирования подложки ионами

углерода является создание центров зародышеобразования, а основной рост пленки протекает по другим механизмам. Размеры кластера ограничены областью, где давление и температура достаточно высоки. Мы полагаем, что именно в этих областях при оцененных условиях происходит локальный рост нанокластеров нового материала, структура которого описана ниже. Оценки плотности тока, размеров нанокластеров и скорости роста пленки (до $50 \mu\text{m/h}$) качественно согласуются с предложенной нами моделью роста.

Полученные по изложенной выше методике пленки механически отделялись от подложек и исследовались методами дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Данные по спектрам комбинационного рассеяния света на этих пленках приведены в работе [7].

На рис. 2, *a* приведены рентгеновские дифракционные спектры, полученные на углеродной пленке, порошке из этой пленки и чистом графите. В качестве подложки использовалась монокристаллическая пластина кремния диаметром 150 mm с ориентацией поверхности (001). Следует упомянуть, что после механического отделения пленок подложки могут повторно использоваться неограниченное число раз.

Особенностями дифракционного спектра от пленки являются наличие отражений только от плоскостей, параллельных плоскости пленки, значительная ширина рефлексов, смещение рефлексов в малоугловую область дифракционных углов по отношению к рефлексам чистого графита и отсутствие галообразных рефлексов, ответственных за аморфное состояние углерода.

Особенностью дифракционного спектра порошка кроме значительной ширины рефлексов и их смещения в малоугловую область углов дифракции является отсутствие отражений, ответственных за алмазную структуру. Исходя из статистики фонового рассеяния, можно уверенно говорить об ограничении концентрации возможных алмазных выделений в пределах 3–5% от общей массы графитоподобного углерода.

Как известно [7], степень совершенства структуры графитоподобных материалов определяется параметром графитизации g , характеризующим расстояние между слоями $d_{002} = 0.344(1 - g) + 0.335g$.

Если $d_{002} = 0.335 \text{ nm}$ (межплоскостное расстояние в хорошо упорядоченном графите), считается, что степень графитизации равна 1. При увеличении d_{002} степень графитизации снижается. Предельное значение $d_{002} = 0.344 \text{ nm}$, при котором $g = 0$, выбрано на основе анализа

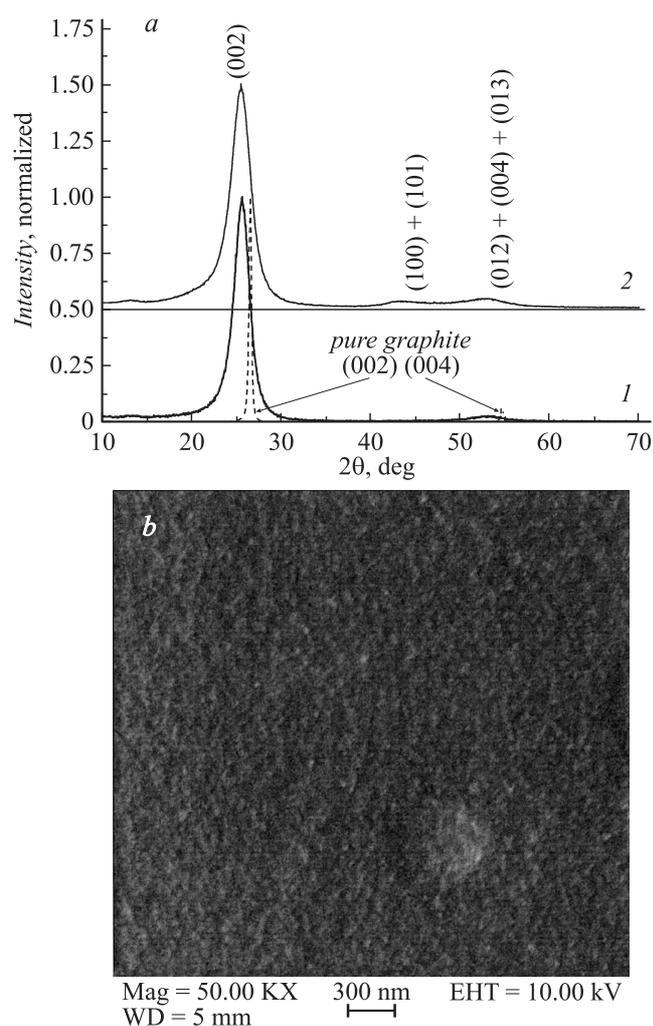


Рис. 2. *a* — рентгеновские дифракционные спектры пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле на подложке монокристаллического кремния. *1* — спектр единичной пленки; *2* — спектр порошка, полученного в результате измельчения пленок (штриховой линией выделен спектр эталонного графита). *b* — изображение поверхности пленки в сканирующем электронном микроскопе.

большого числа экспериментальных работ. Положение дифракционной линии (002) на рисунке соответствует межплоскостному расстоянию $d_{002} = 0.348 \text{ nm}$. Последнее означает, что структура полученного углерода значительно отличается от структуры графита.

Графическая обработка дифракционных спектров полученных углеродных пленок по методу Вильямсона и Холла [8] показала, что ответственными за уширение рефлексов являются как размер областей когерентного рассеяния, так и изменение параметров решетки внутри этих областей. При этом оказалось, что средний размер кристаллитов углерода в направлении оси „с“ $\langle D \rangle \approx 7 \text{ nm}$, локальное изменение параметра „с“ $\Delta c \approx \pm 0.22 \text{ \AA}$, что характеризует пленки как сильно дефектные.

Прямое изображение в просвечивающем электронном микроскопе [7] регистрирует скопления хаотически ориентированных нанокристаллов.

На рис. 2, *b* показано топографическое изображение такой пленки, полученное в сканирующем электронном микроскопе SUPRA 50V. Полученный контраст в научной литературе получил название шагренового и наблюдается при использовании различных методов синтеза пленок углерода путем пиролиза углеводородов.

На рис. 3 приведены зависимость микротвердости пленок от нагрузки (*a*) и вид отпечатков микроиндентора, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, на углеродной пленке толщиной $10 \mu\text{m}$ (*b*) и ее кремниевой подложке (*c*). Видно, что при больших нагрузках значения твердости пленки и подложки сопоставимы. Однако при нагрузках, меньших 30 g, твердость пленки резко возрастает, достигая значений порядка 70 GPa. Это свидетельствует о том, что глубина проникновения индентора при нагрузках < 30 g ниже толщины пленки и вычисляемое значение твердости приближается к твердости пленки.

Следует обратить внимание на то, что значения нагрузки на индентор для отпечатков, полученных на пленке и на подложке кремния, отличаются в 4 раза, а их размеры сопоставимы. Кроме того, на подложке кремния хорошо видны „навалы“ вокруг отпечатка, образующиеся за счет выноса материала на поверхность. В случае пленки следов пластической деформации не наблюдается. Это свидетельствует о существенном различии механизмов деформации этих материалов.

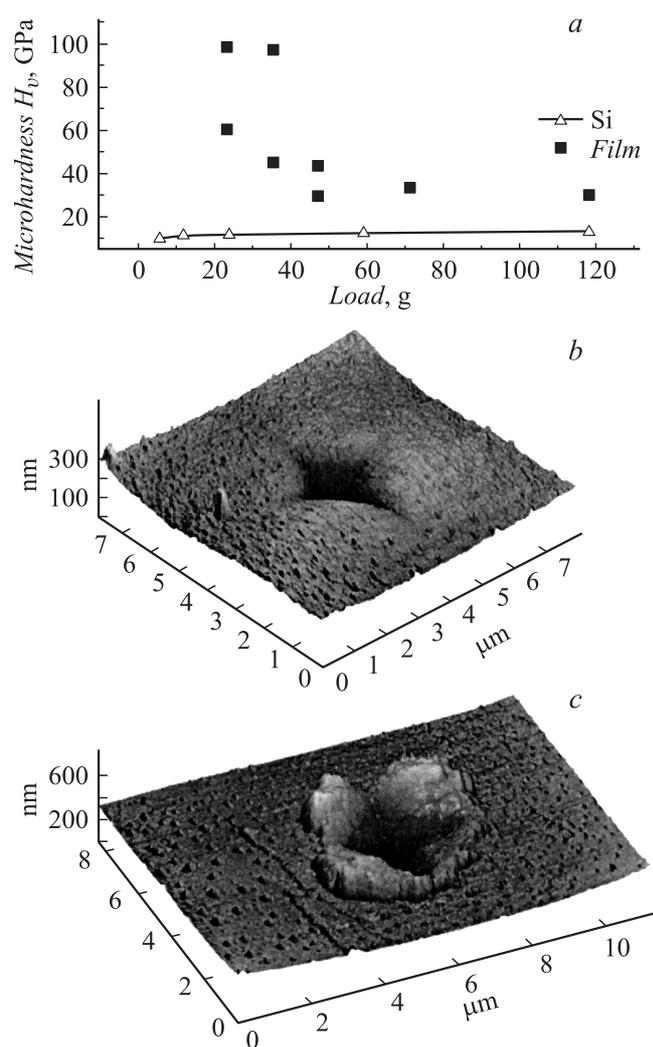


Рис. 3. Зависимости микротвердости (по Виккерсу) от нагрузки на индентор (*a*) и вид отпечатков микроиндентора, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии на углеродной пленке (нагрузка на индентор — 6 г) (*b*) и кремнии (нагрузка — 24 г) (*c*).

Приведенные данные в основном соответствуют значениям твердости, полученным на CVD алмазных пленках П. Хессом [9]. Ясно, что основной особенностью рассматриваемого материала является наличие большого числа дефектов. Эти дефекты приводят к аномальному увеличению параметра решетки в направлении оси „с“ и стратификации структуры перпендикулярно плоскости „с“ на нанопакеты толщиной ~ 7 nm.

Можно предположить, что взаимное смещение этих пакетов по нормали к пленке (вдоль оси „с“) препятствует их скольжению вдоль базисной „ $a-b$ “ плоскости, приводя к значительному увеличению механической прочности. Ситуацию можно сравнить с увеличением жесткости металлов при так называемом „наклепе“. Отличием является только тип дефектов. В металлах это дислокационные сетки, в углеродных пленках, полученных при пиролизе метана в электрическом поле, это стенки соседних нанопакетов.

Полученные данные указывают на существенные отличия структуры и свойств пленок углерода, полученных при пиролизе метана в электрическом поле, от обычных слоев пирографита.

Список литературы

- [1] *Meng Y.F., Yan C.S., Krasnicki S., Liang J., Shu H., Yu T., Steele A., Mao H.K., Hemley R.J.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2012. V. 209. N 1. P. 101–104.
- [2] *May P.W.* *Diamond Thin Films: A 21st Century Material* // *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2000. V. A. 358. P. 473–495.
- [3] *Roger J. Narayana, Ryan D. Boehma, Anirudha V. Sumanth* // *Materials today.* 2011. V. 14. N 4. P. 154–163.
- [4] *Teng K., Chen H., Tzeng G., Tang C., Cheng H., Lin J.* // *J. Appl. Phys.* 2012. 111: 053701; doi:10.1063/1.3687918 (10 pages).
- [5] *Брантов С.К.* Способ пиролитического выращивания нанокристаллических слоев графита // Патент RU № 2429315. Выдан 20.09.2011.
- [6] *Брантов С.К., Головецкий И.Я., Мазилкин А.А., Тартаковский И.И., Шмытько И.М.* // Сб. трудов II Междунар. научно-практической конференции „Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии, фармакологии и медицине“. Санкт-Петербург, 2011. Т. 3. С. 302–306.
- [7] *Franklin R.E.* // *Acta Cryst.* 1951. V. 4. P. 253–261.
- [8] *Williamson G.K., Hall W.M.* // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 22–31.
- [9] *Hess P.* // *J. Appl. Phys.* 2012; 111: 051101; doi:10.1063/1.3683544 (15 pages).