

04;05;09;12

Формирование неалмазной фазы углерода в плазме микроволнового газового разряда с электронным циклотронным резонансом

© С.А. Карасев, С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров

Институт радиотехники и электроники РАН
(Саратовское отделение)

Поступило в Редакцию 21 марта 2000 г.

Изучены особенности процессов зарождения и роста неалмазной фазы углерода в микроволновой плазме различных ацетиленсодержащих газовых сред.

Синтез углеродных пленок в плазме газового разряда низкого давления является одним из перспективных процессов получения материалов углеродной электроники, необходимых для создания приборов и устройств с экстремальными условиями эксплуатации. Это обусловлено тем, что в силу своей природы углерод может образовывать материалы с различным типом химической связи и широким спектром электрофизических свойств, которым в предельных случаях соответствуют аллотропные модификации: графит, алмаз, фуллерены, карбин и др. Причем при синтезе любой из аллотропных фаз, в частности нанокристаллического алмаза, материала, интересного в связи с его уникальными эмиссионными свойствами, процесс сопровождается, как правило, ростом графитоподобной фазы, который часто является лимитирующей стадией [1,2]. Поэтому во всех случаях непременно должны соблюдаться оптимальные кинетические условия образования заданной аллотропной фазы углерода и предотвращения образования его графитоподобной модификации. В связи с этим исследование процессов роста графита при низких давлениях и температурах, как одной из наиболее стабильных модификаций углерода, является одной из актуальных задач синтеза углеродных материалов с заданными электрофизическими свойствами. Целью настоящей работы являлось изучение процессов зарождения и

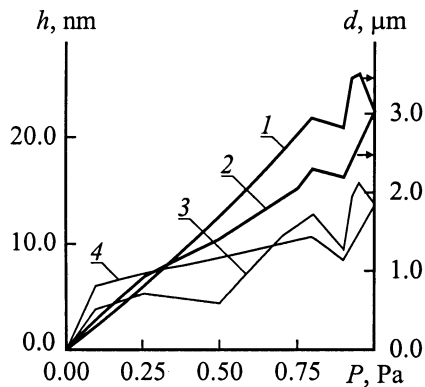


Рис. 1. Зависимости толщины (1, 2) и средних размеров микрокристаллитов (3, 4) на поверхности неалмазных углеродных пленок, осажденных в плазме микроволнового газового разряда, от парциального давления ацетилена в смеси с аргоном (1, 3) и азотом (2, 4).

роста неалмазных углеродных покрытий в различных ацетиленсодержащих газовых средах, активированных электрическим разрядом.

Осаждение пленок осуществлялось в плазме микроволнового газового разряда с электронным циклотронным резонансом на стеклянную подложку в установке, описанной в работе [3]. Температура подложки составляла 250°C . Время осаждения во всех случаях было одинаковым и составляло 20 минут. Толщину осажденных пленок определяли с использованием эллипсометрического лазерного и интерференционного микроскопов. Детальное изучение микротопографии поверхности пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа, их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3,0.

На рис. 1, 2 приведены зависимости толщин пленок и средних высот микрокристаллитов на их поверхности от парциального давления ацетилена в различных газовых смесях. Можно видеть различия в их характере изменения для инертных (Ar , N_2) и активных по отношению к углероду газовых добавок (O_2 , H_2O). Синтез углеродной пленки в смесях ацетилена с инертными газами начинался при самых малых его концентрациях, в то время как в смесях с активными газами образование

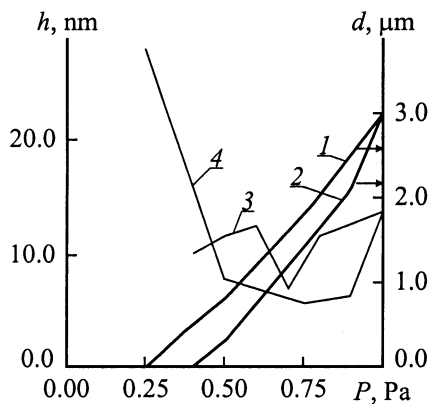


Рис. 2. Зависимости толщины (1, 2) и средних размеров микрокристаллитов (3, 4) на поверхности неалмазных углеродных пленок, осажденных в плазме микроволнового газового разряда, от парциального давления ацетилена в смеси с парами воды (1, 4) и кислородом (2, 3).

пленки начиналось только при превышении некоторых минимальных (критических) парциальных его давлений. Они составляли в смеси с парами воды не менее 0.25 Pa (25%), а в смеси с кислородом более 0.4 Pa или 40% при общем давлении 1 Pa. От природы и объема газовых добавок к ацетилену существенно зависит морфология поверхности графитоподобной фазы (рис. 3), но не зависит характер изменения толщин (скорости кристаллизации) пленок. В обоих типах смеси с увеличением парциального давления C_2H_2 наблюдается практически линейный рост толщин углеродной пленки с зависящими от природы добавки коэффициентами пропорциональности. Их значения были равными 5, 4, 3.7, 2.9 для кислорода, паров воды, аргона и азота соответственно. Исключение составляют процессы синтеза с небольшими добавками аргона (5–7%), при которых рост пленки и микрокристаллитов происходят даже более интенсивно, чем в чистом ацетилене.

Другой общей особенностью зависимостей, приведенных на рис. 1 и 2, является наличие всплеска средних размеров микрокристаллитов в начале кривых осаждения — при минимальных концентрациях ацетилена в смесях с различными примесными добавками. Наибольшие

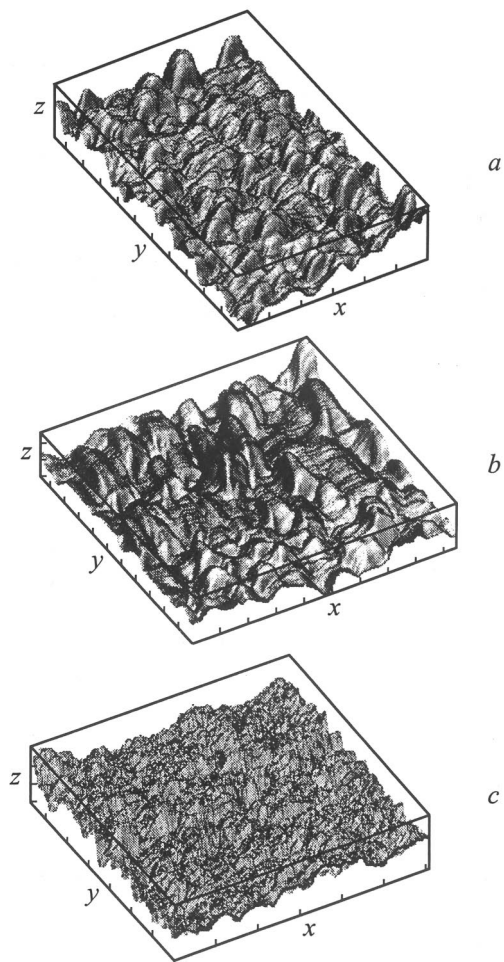


Рис. 3. ССМ-изображения поверхности неалмазных углеродных пленок, полученных в плазме микроволнового газового разряда с ЭЦР ацетилена (*a*) (масштаб $X: 1 \mu\text{m}$ $Y: 1 \mu\text{m}$ $Z: 10 \text{nm}$) и его смесях: *b* — (25% C_2H_2 + 75% H_2O) (масштаб $X: 1 \mu\text{m}$ $Y: 1 \mu\text{m}$ $Z: 10 \text{nm}$); *c* — (10% C_2H_2 + 90% Ar) (масштаб $X: 1 \mu\text{m}$ $Y: 1 \mu\text{m}$ $Z: 1 \text{nm}$).

размеры микрокристаллитов, достигавшие 30–40 nm, наблюдались в смеси ацетилена с парами (рис. 3, *b*). При этом толщина пленки еще не фиксировалась. То есть при малых потоках частиц рабочего вещества из газовой фазы и соответственно малых частотах зародышеобразования, неалмазный углерод осаждался преимущественно в виде отдельных микрообразований (микровыступов). Размер микровыступов начинал резко уменьшаться до 5–6 nm вместе с ростом толщин пленки при содержаниях ацетилена в газовой смеси с парами воды более 25%. В смесях ацетилена с другой активной примесной добавкой — кислородом — размер микрокристаллитов при нефиксируемой толщине графитовой пленки составлял 10–12 nm. Подобный характер начала роста графитовых пленок на стекле наблюдался также в смесях ацетилена с инертными газами, но в значительно меньшей степени.

Дальнейший характер изменения размеров микрокристаллитов с ростом парциального давления C_2H_2 также зависел от природы примесной добавки. Для активных примесных добавок наблюдались минимумы размеров микрокристаллитов, которые располагались между начальными стадиями осаждения пленок при соответствующих минимальных парциальных давлениях ацетилена и осаждением графитовой пленки в чистом ацетиле. Наиболее неоднородный рост, который выражался в наибольших средних размерах неалмазных микрообразований на поверхности пленки, наблюдался в чистом ацетиле (рис. 3, *a*) и его смесях с кислородом. Размер микрокристаллитов в зависимости от парциального давления кислорода изменялся от 12–14 до 40 nm. Наиболее гладкими были пленки, полученные в смеси ацетилена с парами воды. Размер микрокристаллитов при этом составлял от 3 до 7 nm.

Средний размер неоднородностей монотонно уменьшался одновременно с уменьшением толщины пленки при увеличении содержания в смеси инертных газовых добавок. Медленно растущие пленки оказывались более гладкими. Наиболее малые размеры нанокристаллитов обнаружены на поверхности углеродных пленок, которые осажены в смеси (90% Ar + 10% C_2H_2) (рис. 3, *c*). Их размер приближался к 3 nm и примерно в 2 раза был меньше кристаллитов, полученных в смеси (90% N_2 + 10% C_2H_2). Возможно, это связано с лучшим "полирующим" воздействием ионов аргона, обладающих большей массой и лучшей эффективностью ионного распыления по сравнению с ионами азота. Это подтверждается сравнением средних высот нанокристаллитов на

поверхности углеродных пленок, полученных при других одинаковых парциальных давлениях инертных газовых добавок к ацетилену. Так, из рис. 1 можно видеть, что кривая средних размеров микрокристаллитов, полученных в смеси ацетилена с аргоном, располагается ниже, чем соответствующая кривая для смеси ацетилена с азотом, масса иона которого меньше массы иона аргона. Это свидетельствует о том, что при содержании в ацетилене инертных примесных добавок более 30–40% рост нанокристаллитов неалмазной фазы лимитируется одновременным их физическим распылением ионами этих газовых добавок.

Анализ рентгенограмм образцов углеродных пленок, полученных в плазме ацетилена с исследованными примесными добавками, показал, что они практически не содержат алмазоподобных фаз (исключением является фаза C(2ОН). Основным их содержанием являются мелкокристаллический графит (002) как с нормальной, так и с дефектной упаковкой слоев [4].

Выводы

1. Скорость роста неалмазного углерода в плазме микроволнового газового разряда смеси ацетилена с различными активными и неактивными примесными добавками пропорциональна парциальному давлению ацетилена. Коэффициент пропорциональности зависит от вида газа. Для неактивных по отношению к углероду газов коэффициент пропорциональности тем больше, чем больше масса их ионов.

2. Синтез углеродных пленок в смесях ацетилена с активными газами возможен только при превышении некоторых критических парциальных его давлений, которые составляют для паров воды не менее 0.25 Pa (25% в смеси $C_2H_2 + H_2O$), а в смеси с кислородом более 0.4 Pa или 40% при общем давлении 1 Pa.

3. Малые добавки аргона (от 5 до 20%) за счет активации гетерогенных процессов на подложке способны существенно интенсифицировать рост графита и его микрообразований на поверхности роста. Толщина слоя и размер микрообразований на поверхности при этом выше, чем при осаждении графита в чистом ацетилене.

4. При содержании в ацетилене инертных примесных добавок более 30–40% рост нанокристаллитов неалмазной фазы из плазмы лимитируется одновременным их физическим распылением ионами этих газовых добавок.

5. Зависимости синтезированных в плазме толщин пленки и размеров микрокристаллитов неалмазного углерода от парциального давления ацетилена в смеси с инертными газовыми добавками коррелируют между собой. При синтезировании в смеси ацетилена с активными по отношению к углероду газовыми добавками такая корреляция между ними отсутствует.

6. Из-за ухудшения условий зародышеобразования в смесях ацетилена с активными газовыми добавками синтез неалмазной фазы углерода осуществляется в виде островковых микрообразований, достигающих при критических концентрациях ацетилена в соответствующей активной примесной добавке наибольших размеров.

Список литературы

- [1] Руденко А.П., Кулакова И.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 6. С. 523–547.
- [2] Суздальцев С.Ю., Сысуев С.В., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 4. С. 25–31.
- [3] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 6. С. 43–47.
- [4] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 185.