

На правах рукописи

Золотухин Алексей Александрович

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва, 2007 г.

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
А.Н. Образцов

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
В.С. Горелик

кандидат физико-математических наук, с.н.с.  
В.Г. Бабаев

Ведущая организация: Технологический институт сверхтвердых и новых  
углеродных материалов, г. Троицк

Защита диссертации состоится “ 16 ” \_\_\_\_\_ мая \_\_\_\_\_ 2007 года на заседании специализированного Совета Д 501.002.01 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2, г. Москва, Ленинские горы, конференц-зал ЦКП Физического Факультета МГУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
Д.501.002.01 при МГУ им. М.В. Ломоносова  
кандидат физико-математических наук, доцент

Т.В. Лаптинская

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена изучению механизмов формирования углеродных пленочных материалов из газовой фазы и включает проведение исследований по условиям получения, всестороннему анализу структурных и других характеристик, а также исследованию некоторых специфических свойств углеродных пленок. Материалы, изучению которых посвящена диссертация, включают алмазные поликристаллические и нанокристаллические пленки, наноструктурированные мезопористые графитные пленки, а также сверхтонкие слои высокоупорядоченного графита и слои углеродных нанотрубок. Перечисленные разновидности углеродных пленок получались осаждением из газовой фазы активированной электрическим разрядом постоянного тока. Исследования условий осаждения, соответствующих формированию различных типов углеродных пленок, проводились методом оптической эмиссионной спектроскопии газоразрядной плазмы. В рамках данной работы была проведена модернизация оборудования по осаждению пленок и создано новое для изучения эмиссионных спектров плазмы и диагностики с их помощью процесса осаждения. Структурные исследования пленок проводились методами электронной и атомно-силовой микроскопии, комбинационного рассеяния света, а также с помощью электронной дифракции. Специфические свойства наноструктурированных графитных пленок изучались методами автоэлектронной эмиссии и комбинационного рассеяния света. Интерпретация результатов экспериментальных наблюдений проводилась с помощью известных теоретических подходов, а также на основе новых предложенных в работе качественных моделей и механизмов.

**Актуальность темы.** Получение и исследование различных свойств углеродных материалов является одним из актуальных направлений современной науки. Наиболее структурно упорядоченные формы углерода в виде алмаза и графита имеют ряд уникальных свойств, делающих их незаменимыми в электронике, электротехнике и ряде других областей. Источником такого рода кристаллических углеродных материалов служат природные месторождения и искусственный синтез. В последнее время кроме

широко используемых форм углерода в виде алмаза и графита были обнаружены и ранее неизвестные его формы в виде наноразмерных структур различной топологии, среди которых наиболее известны наноалмаз, фуллерены, углеродные нанотрубки, наноконусы (нанорожки) и т.п. структуры. Хотя в литературе встречаются указания на обнаружение этих наноуглеродных материалов в объектах природного происхождения, однако наиболее обычным способом их получения является искусственный синтез.

С точки зрения практического использования в большинстве случаев углеродные материалы требуются в виде тонких пленок, нанесенных на подложку, или в виде тонкопленочных покрытий на различных деталях, изготовленных из других материалов. Создание таких пленок возможно исключительно искусственным путем и требует разработки соответствующих методов. Обычно основой таких методов является осаждение углерода из газовой фазы. Среди большого разнообразия таких методов наиболее высокий уровень структурного совершенства осаждаемого углеродного материала достигается в ходе процессов газофазного химического осаждения, сопровождающихся химической реакцией между углеродсодержащими газообразными компонентами, в результате которой происходит синтез того или другого углеродного материала. Для создания условий реализации такого рода процессов газовая среда активируется тем или иным способом. Одним из наиболее удобных способов активации газовой среды является использование электрического разряда.

В настоящее время разработано несколько типов установок и технологий для получения материалов в виде алмазных, графитных пленок, слоев углеродных нанотрубок и других углеродных материалов с различными структурными характеристиками. Однако многие детали этих процессов остаются невыясненными, что препятствует их оптимизации для получения материалов с заданными свойствами. Кроме того, развитие науки и техники требует создания материалов нового типа. Так, наряду с уже упомянутыми выше наноструктурированными формами углерода, в последнее время резко возрос интерес к изучению и использованию сверхтонких слоев графита,

состоящих из одного или нескольких атомных слоев (графенов) и имеющих высокий уровень кристаллографического упорядочения. Используемые в настоящее время методы получения таких слоев не позволяют получать надежно воспроизводимые результаты, и не приемлемы для создания практических технологий.

Решение указанных проблем представляет **актуальную задачу** для различных областей науки и техники, включая физику наноматериалов, физику газового разряда, кристаллографию, плазмохимию, оптическую спектроскопию и др., различные аспекты которых требуют своего развития для определения механизмов процессов, приводящих к формированию углеродных пленочных материалов с различными свойствами, а также взаимосвязи этих свойств с параметрами используемых процессов. Указанные соображения послужили основной мотивацией при формулировке **цели данной работы**: определение закономерностей процессов, протекающих при газофазном осаждении углеродных пленок и разработка методов получения алмазных, графитных пленок и слоев углеродных нанотрубок с различными структурными характеристиками.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **основные задачи исследований**:

- разработка новых и модернизация имеющихся установок и методов синтеза углеродных пленок различного состава и с различными структурными характеристиками с помощью газофазного химического осаждения в плазме разряда постоянного тока;
- разработка методов, обеспечивающих контроль параметров процесса осаждения углеродных пленок с помощью регистрации оптических эмиссионных спектров плазмы;
- определение корреляционных связей между различными параметрами процесса осаждения и свойствами получаемых углеродных пленок;
- построение моделей и определение физических механизмов процессов формирования углеродных материалов с различной структурой в условиях плазмы газового разряда постоянного тока;

- получение наноструктурированных углеродных пленочных материалов с различным соотношением алмазо- и графитоподобной фазы;
- получение сверхтонких графитных пленок с высокой степенью кристаллографического упорядочения и определение их структурных характеристик.

**Научная новизна результатов**, полученных в результате выполнения работы состоит в следующем:

- впервые получены пленки высокоупорядоченного графита нанометровой толщины; проведено всестороннее исследование структурных характеристик этих пленок; предложена модель их формирования, включающая в себя гетероэпитаксильный рост графита на поверхности никеля, имеющей аналогичные графиту параметры кристаллической решетки; предложен механизм формирования топологии поверхности монокристаллических графитных пленок на никелевых подложках;

- разработаны методы получения углеродных пленок с различным составом (алмазо- и графитоподобного типа) и структурными характеристиками, включая поликристаллические алмазные пленки, состоящие из кристаллитов микронного и нанометрового размера, графитные наноструктурированные пленки с ориентацией базовой кристаллографической плоскости перпендикулярно и вдоль подложки, слои углеродных нанотрубок;

- установлена взаимосвязь между составом газовой фазы и уровнем ее активации в разряде постоянного тока с характеристиками получаемых углеродных пленок; показано, что графитоподобные структуры формируются при наличии в газовой фазе димеров углерода;

- определены оптические эмиссионные спектры газоразрядной плазмы в смеси метан-водород и их зависимость от электрических параметров разряда; предложена физическая модель, описывающая газоразрядную плазму и на ее основе сделаны численные оценки величины электрического поля у поверхности подложки.

**Практическая ценность работы** заключается в разработке эффективных методов получения углеродных пленок с различными характеристиками,

определении взаимосвязи параметров процесса осаждения углеродных пленок в активированной разрядом постоянного тока газовой смеси водорода и метана с составом и структурными характеристиками получаемых пленок; создании установки и методики для анализа состава и параметров активированной газовой смеси с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии; создании методик безкаталитического роста углеродных нанотрубок, формирования нанокристаллических графитных пленок и получения сверхтонких высокоупорядоченных слоев графита.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработаны методы получения высокоупорядоченных графитных пленок нанометровой толщины, алмазных и графитных поликристаллических пленок с контролируемым размером и ориентацией составляющих их кристаллитов, а также слоев углеродных нанотрубок посредством осаждения из газовой смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока.

2. Установлена взаимосвязь параметров процесса осаждения со структурными характеристиками и составом осаждаемых углеродных пленок. Показано, что получение материала графитного типа (нанографитные пленки и углеродные нанотрубки) происходит при наличии в плазме димеров  $C_2$ .

3. Предложена теоретическая модель, описывающая состояние плазмы в процессе осаждения углеродных пленок и с помощью этой модели проведены численные оценки распределения величины электрического поля у поверхности подложки. Предложена качественная модель, описывающая формирование наноструктурированных графитных материалов из активированной разрядом постоянного тока смеси метана и водорода.

Представленные в диссертации результаты прошли апробацию на научных конференциях и семинарах: International Topical Meeting on Field Electron Emission From Carbon Materials, 2001 - Moscow (Russia); Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2002, 2004, 2005 - Москва; 15<sup>th</sup> International Vacuum Microelectronics Conference & 48<sup>th</sup> International Field Emission Symposium, 2002 – Lyon (France); European Congress and Exhibition on Advanced Materials and

Processes (EUROMAT), 2002, 2003, 2004 – Lausanne (Switzerland); Nano and Giga Challenges in Microelectronics research and Opportunities in Russia. Symposium and Summer School, 2002 – Moscow (Russia); European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide “DIAMOND” 2002 – Granada (Spain), 2004 – Riva Del Garda, Trentino (Italy), 2005 – Toulouse (France); Annual Conference Of Doctoral Students “WDS”, 2003 - Prague, (Czech Republic); Seventh Applied Diamond Conference/Third Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2003) 2003 – Tsukuba (Japan); ICHMS’2003, Sudak, Crimea, (Ukraine); 20<sup>th</sup> General Conference Condensed Matter Division EPS, 2004, Prague (Czech Republic); Международная научно-практическая конференция “Нанотехнологии – производству 2004”, Фрязино; 7<sup>th</sup> Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters”, 2005, St Petersburg, (Russia); ICNDST&ADC 2006 Joint Conference, Research Triangle Park, North Carolina (USA); 4<sup>th</sup> Forum on New Materials, 2006, Acireale, Sicily (Italy); Northern Optics 2006, Bergen (Norway); Российско-украинский семинар “Нанофизика и Наноэлектроника”, 2006 г., Санкт-Петербург.

**Достоверность** полученных и представленных в диссертации результатов подтверждается использованием апробированных и обоснованных методов, теоретических представлений, тщательностью проведенных измерений, согласием экспериментальных результатов, полученных независимыми методами исследований, работоспособностью созданных установок и разработанных методик, а также общим согласием с результатами других исследователей.

**Личный вклад.** Результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

**Публикации.** По материалам исследований, представленных в диссертации опубликовано 10 статей в реферируемых научных журналах. Список статей приводится в конце автореферата.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех

глав, заключения. Общий объём работы 161 страница. Диссертация содержит 86 рисунков, 3 таблицы и список цитируемой литературы из 107 наименований.

### **Содержание работы.**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы основные цели работы, показаны научная новизна, практическая ценность и апробация результатов работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** содержит анализ литературных данных по тематике исследования. Рассмотрены вопросы взаимосвязи свойств активированной газовой фазы и структурно-морфологических особенностей и некоторых других свойств углеродных материалов, получаемых методом плазмохимического осаждения. Приводятся некоторые наиболее общие сведения об углеродных материалах, рассматриваются причины различия физических свойств углеродных материалов с алмазным и графитным типом кристаллической решетки, обсуждается уникальность свойств различных политипов углерода. В частности, подробно рассматриваются недавно открытые новые формы углерода – фуллерены, углеродные нанотрубки, наноконусы и т.п., вызвавшие большой интерес благодаря своим особым свойствам и возможности использования в нанотехнологии. Так, благодаря своей специфической форме, нанотрубки обладают рядом уникальных физических свойств, представляющих интерес для фундаментальных научных исследований и для их применения в различных областях, включая электронику и электротехнику, создание новых конструкционных материалов, химию и т.д. Одним из перспективных направлений использования нанотрубок и нанографитных пленок может служить создание на их основе холодных катодов для вакуумной электроники.

На основе анализа литературных данных проводится рассмотрение различных методов осаждения углеродных материалов из газовой фазы, описываются наиболее часто употребляемые модификации метода газозаимного химического осаждения с активацией газовой фазы тем, или иным способом. Подробно рассматривается метод оптической эмиссионной спектроскопии

(ОЭС) газоразрядной плазмы, как основной метод изучения особенностей процесса осаждения углеродных пленок. Проводится критический анализ литературных данных по ОЭС для различных модификаций плазмохимического осаждения углерода. Отмечается, что, несмотря на многочисленные литературные данные по ОЭС углеводородной плазмы для различных типов разряда, их подавляющее большинство относится к процессам плазмохимического осаждения, использующим для возбуждения газовой фазы способы, отличные от использовавшегося в данной работе тлеющего разряда постоянного тока. Кроме того, состояние плазмы существенно зависит от условий ее возбуждения, поэтому результаты ОЭС для различных модификации метода газофазного химического осаждения могут существенно различаться даже при использовании аналогичных способов активации газовой фазы. Тем не менее, анализ литературных данных показывает, что в подавляющем большинстве случаев в спектрах углеводородной плазмы регистрируются линии, соответствующие относительно небольшому количеству соединений. Наиболее типичными из них являются соединения  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{CN}$ , атомарный и молекулярный водород.

В первой главе также анализируются литературные данные о комбинационном рассеянии света (КРС) в углеродных материалах. Данный метод является одним из самых информативных и удобных при изучении углеродных материалов.

**Вторая глава** диссертации посвящена описанию экспериментальных методик, использовавшихся в работе для получения углеродных пленок различной морфологии и фазового состава, диагностики процесса их осаждения и для исследования их структурно-морфологических и некоторых других свойств. В данной работе для получения углеродных пленок использовались методики и оборудование по газофазному осаждению из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Ранее полученные результаты, а также исследования, проведенные в данной работе показали, что варьирование параметров процесса осаждения позволяет получать на одной установке углеродные пленки, различающиеся составом (от чистого алмаза до

графита) и структурными характеристиками (от микро- до нанокристаллического алмаза, от аморфной сажи до высокоупорядоченных наноразмерных кристаллитов графита или углеродных нанотрубок). В ходе данной работы была проведена техническая модернизация установки, а также разработаны новые методики осаждения, позволившие получать высокоупорядоченные тонкие графитные пленки монокристаллического графита.

Также во второй главе содержится описание созданной в ходе работы установки для исследования спектров оптического излучения активированной газовой среды (плазмы). Данная установка использовалась для диагностики процессов плазмохимического осаждения углеродных пленок.

Кроме этого, в данной главе приводится краткое описание других методов, использовавшихся в работе для исследования свойств получаемых углеродных пленок. Эти исследования проводились на стандартном оборудовании, включая:

- спектрометр КРС Ramanor U1000 фирмы Jobin Yvon (Физический факультет МГУ);
- растровый электронный микроскоп (РЭМ) LEO Supra 50 VP (совместно с А.В. Гаршевым - Факультет наук о материалах МГУ);
- РЭМ JEOL JSM 6700F (Национальный Университет Сингапура);
- просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) LEO 912 AB Omega (совместно с С.С. Абрамчуком - Физический факультет МГУ);
- ПЭМ высокого разрешения с автоэмиссионным катодом Jeol JEM 2010F (совместно с Л. Бингхаем - Национальный Университет Сингапура);
- атомно-силовой микроскоп (АСМ) Nanoscope IIIA (совместно с Ву Жихонгом (Wu Jihong) и Жанг Йонгпингом (Zhang Yongping) - Национальный Университет Сингапура).
- сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) MULTISCAN LAB Omicron (совместно с Ху Хай (Xu Hai) - Национальный Университет Сингапура);
- СТМ Sigma Scan GPI-300 (совместно с К.Н. Ельцовым и Б.В. Андрюшечкиным - ИОФ РАН);

Дополнительным источником информации о свойствах углеродных пленок служили исследования автоэлектронной эмиссии. При этом сравнивались общий вид вольтамперных зависимостей, пороговые поля, распределение эмиссионных центров, стабильность эмиссии и другие параметры, обусловленные свойствами углеродных материалов. Автоэмиссионные свойства углеродных пленок изучались методом автоэмиссионной сканирующей зондовой микроскопии (SAFEM). Исследования проводились совместно с О. Грёнингом (O. Gröning) на оригинальной установке разработанной О. Грёнингом и Л.О. Нилсоном (Lars-Ola Nilsson) в Институте Физики Фрибургского Университета, Швейцария.

В **третьей главе** представлены оригинальные результаты по исследованию механизма формирования углеродных пленок в ходе плазмохимического осаждения.

В **первом параграфе** приведено описание результатов исследований, направленных на определение условий стабильности тлеющего разряда постоянного тока в условиях метан-водородной газовой смеси. Основным результатом данного исследования является получение вольтамперных характеристик (ВАХ) тлеющего разряда и установление электрических параметров разряда, (диапазоны токов и напряжений при различных давлениях и составе газовой смеси) наиболее оптимальных для осаждения углеродных материалов. Было обнаружено, что наиболее стабильные условия осаждения соответствуют давлению 80-100 Торр, при этом концентрация метана может варьироваться в широких пределах от 0 до 10%. При концентрации метана свыше 15% наблюдался спонтанный переход тлеющего разряда в дуговой. Исследование углеродных пленок, полученных в ходе данных экспериментов методами КРС и РЭМ позволило установить диапазоны основных параметров процесса осаждения, соответствующих формированию углеродных материалов различных типов (представлены в таблице 1).

Таблица 1.

Параметры, соответствующие формированию различных типов углеродных пленок

Тип материала углеродной пленки	Температура подложки в процессе роста	Концентрация метана, %	Давление газа, Торр
алмазный	850-900	0.5-2	60-90
наноалмазный	900-1000	2-5	60-100
графитоподобный	1000-1100	5-10	60-100
сажеподобный	1100-1250	свыше 15	50-100

Во **втором параграфе** рассматривается влияние материала подложек и предварительной обработки поверхности на свойства осаждаемых углеродных пленок. Представлены результаты экспериментов по осаждению на никелевые и кремниевые подложки с предварительной механической обработкой микронным алмазным порошком и без обработки. Проведенные исследования показали, что дополнительная обработка поверхности подложек приводит к существенному увеличению скорости формирования углеродных пленок в случае использования кремниевых подложек. Однако при прочих равных условиях формирование наноструктурированного графитного материала на никелевых подложках происходит при более низких температурах и концентрациях метана, чем на кремниевых.

В **третьем параграфе** рассматривается взаимосвязь оптических эмиссионных спектров (ОЭС) газоразрядной плазмы и свойств углеродных материалов, осаждаемых из газовой фазы.

На рис.1 представлен характерный вид ОЭС плазмы, полученный в при концентрации метана 6%. В спектре хорошо различимы линии свечения атомарного водорода  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  (656,2 и 486,1 нм соответственно) широкая полоса молекулярного водорода 550-650 нм, а также линии излучения соответствующие соединениям CN 389,7 и 422 нм, а также димерам  $C_2$  516,5 нм. Изучение небольших спектральных диапазонов прибором с высоким спектральным разрешением и чувствительностью позволило также обнаружить и идентифицировать линии  $H_{\gamma}$  атомарного водорода 434,0 нм и соединения CN 431,1 нм (рис. 2).

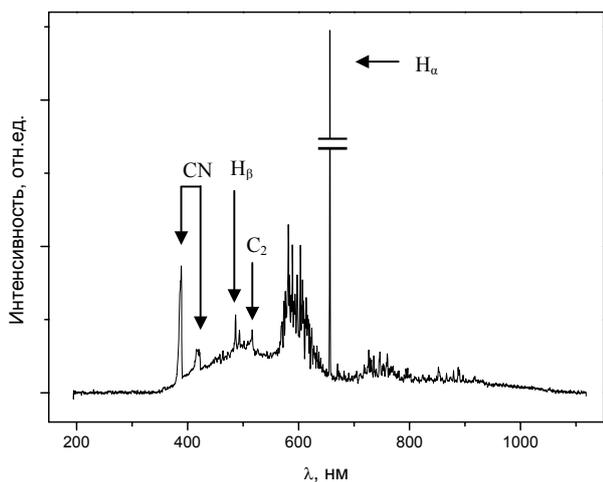


Рис.1. Характерный вид ОЭС газоразрядной плазмы.

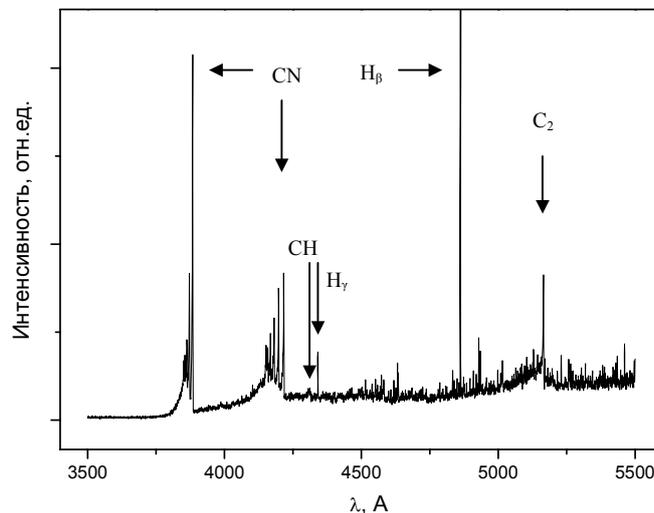


Рис.2. Фрагмент ОЭС плазмы, полученный с высоким разрешением

Радикал  $C_2$  представляет интерес для данного исследования, являясь, по литературным данным, «строительным элементом» при формировании  $sp^2$  фазы углерода. В литературе также встречаются многочисленные упоминания о радикалах  $CH$  как о компоненте, ответственном за формирование  $sp^3$  фазы углерода. В нашем случае интенсивность линии  $CH$  в спектре плазмы всегда оставалась крайне низкой, что может быть обусловлено как незначительной концентрацией данного соединения, так и слабой эффективностью его рекомбинационного излучения.

Таким образом, именно соединения  $C_2$  и  $CN$  по всей, видимости, играют решающую роль в формировании из углеродных пленок различного типа из газовой фазы. Проведенные исследования также показали, что с увеличением концентрации метана отношение интенсивностей линий соединений  $C_2$  и  $CN$  растет. Поскольку при увеличении концентрации метана результаты КРС и РЭМ показывают преимущественное формирование  $sp^2$  углерода, то можно предположить определяющую роль димеров  $C_2$  в формировании углеродных материалов с графитоподобным типом структуры.

В данном параграфе также описаны результаты по изучению влияния примеси азота на морфологию и структурные характеристики углеродных пленок. В результате анализа спектров, полученных в процессах без добавления азота, было обнаружено наличие радикалов  $CN$  в плазме тлеющего разряда, что свидетельствует о наличии неконтролируемой примеси азота. Это, по всей

видимости, является следствием недостаточной герметизации использовавшейся реакционной камеры. Данное обстоятельство послужило дополнительной мотивацией к изучению влияния роли азота на процесс осаждения, а также к попытке оценить объем неконтролируемого присутствия азота в камере. Проведенный анализ показал, что при концентрации азота 1% в поступающей газовой смеси происходит увеличение интенсивностей линий соединений CN в несколько раз. Подобный результат позволяет утверждать, что неконтролируемая концентрация азота в камере составляет величину существенно менее 1%.

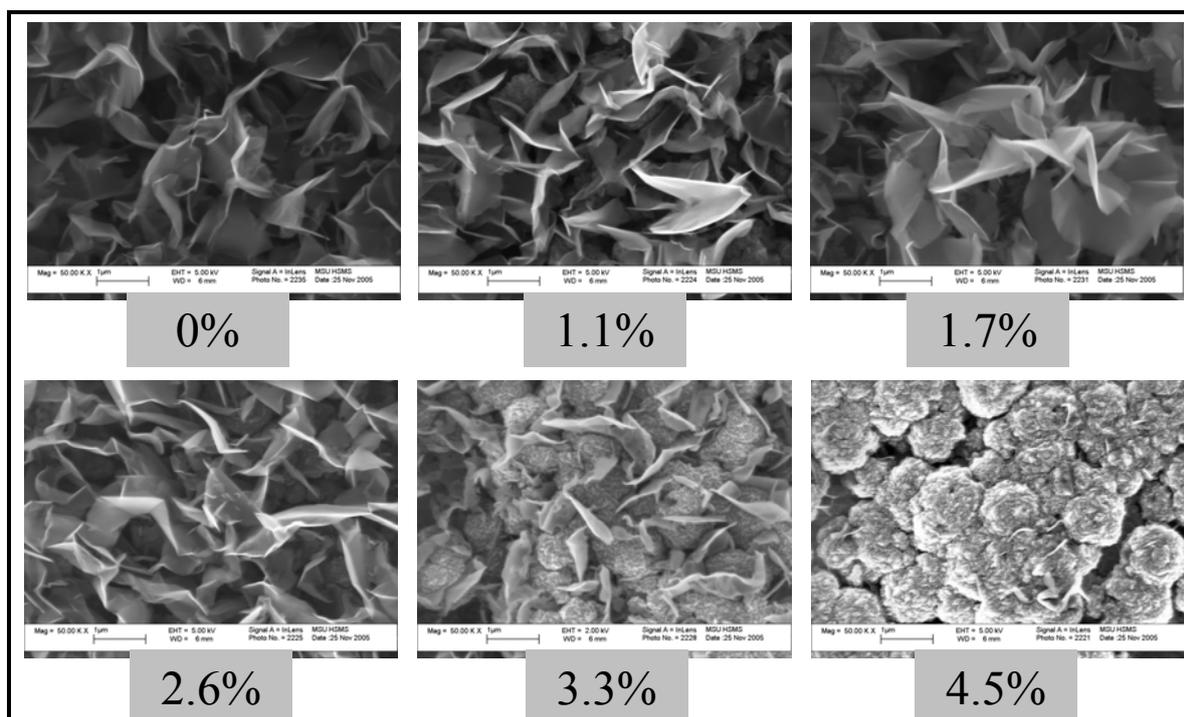


Рис. 3. Изображения РЭМ углеродных пленок полученные для углеродных пленок, выращенных в  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  плазме с добавлением азота. Цифры под фотографиями соответствуют концентрации азота.

Изучение ОЭС газоразрядной плазмы при варьировании концентрации азота от 0 до 6% показывает, что добавление даже 1% азота приводит к резкому уменьшению отношения интенсивностей  $\text{C}_2/\text{CN}$ . При дальнейшем увеличении концентрации азота указанное отношение падает более монотонно. Данные РЭМ, приведенные на рис. 3, демонстрируют изменение морфологии поверхности пленок при увеличении концентрации азота газовой смеси. При этом данные КРС показывают также изменение фазового состава пленок с графитоподобного на алмазоподобный. Таким образом, добавление азота в

$\text{CH}_4/\text{H}_2$  смесь в ходе плазмохимического осаждения ведет к резкому снижению интенсивности линии  $\text{C}_2$  и увеличению интенсивности линии  $\text{CN}$ , что может являться следствием изменения концентрации соответствующих компонент в активированной газовой фазе. Изменение фазового состава получаемых пленок может быть объяснено снижением концентрации радикалов  $\text{C}_2$  в плазме, что снижает скорость образования графитоподобной фазы на подложке. Внедрение атомов  $\text{N}$  в осаждаемый материал может приводить к дефектам в структуре кристаллической решетке графита, в результате чего становится невозможным образование структур сравнительно большого размера (таких, как листы графена), что приводит к преимущественному образованию наноалмазных гранул.

В четвертом параграфе рассматривается возможность ориентирующего влияния электрического поля на процесс формирования нанографитных пленок. Мотивацией данного исследования послужило обнаружение беспорядочной ориентации углеродных наноструктур в случае экранирования поверхности подложки от действия электрического поля с помощью металлической маски (рис.4).

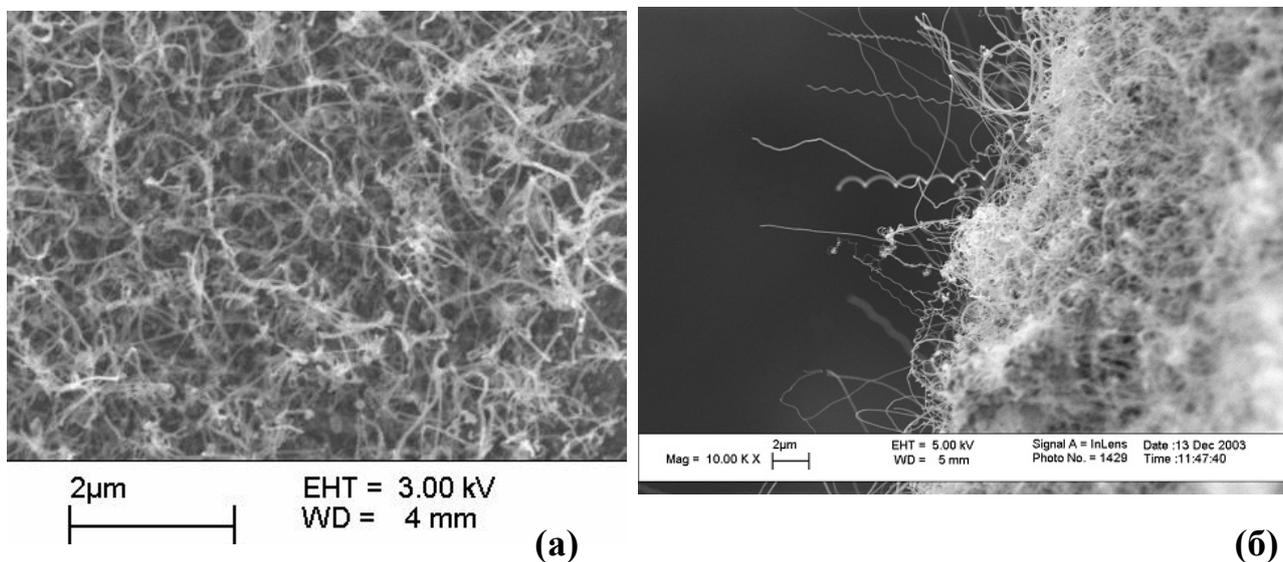


Рис. 4. Ориентация углеродных нанотрубок в случае экранирования поверхности подложки от действия электрического поля с помощью металлической маски (а) и без экранирования (б).

С целью выявления факторов, влияющих на ориентированный рост наноструктур, было проанализировано распределение электрического поля и концентрации ионов у поверхности подложки. Для расчета указанных величин использовалась двухжидкостная гидродинамическая модель, а также экспериментальные данные о параметрах процесса осаждения. В рамках используемой модели было произведено численное решение следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div} j_e = n_e \nu_{ion} - \gamma n_e n_i - \beta n_e^2 n_i, \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} + \operatorname{div} j_i = n_e \nu_{ion} - \gamma n_e n_i - \beta n_e^2 n_i, \\ \nabla E = 4\pi e(n_i - n_e), \\ j_e = -D_e \nabla n_e - n_e \mu_e E, \\ j_i = -D_i \nabla n_i + n_i \mu_i E. \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \operatorname{div} j_i = n_e \nu_{ion} - \gamma n_e n_i - \beta n_e^2 n_i, \quad (2)$$

$$\nabla E = 4\pi e(n_i - n_e), \quad (3)$$

$$j_e = -D_e \nabla n_e - n_e \mu_e E, \quad (4)$$

$$j_i = -D_i \nabla n_i + n_i \mu_i E. \quad (5)$$

Здесь  $n_e(n_i)$ ,  $j_e(j_i)$ ,  $D_e(D_i)$  и  $\mu_e(\mu_i)$  соответственно концентрация, поток, коэффициент диффузии и подвижность электронов (положительных ионов),  $\nu_{ion}$  – частота ионизации,  $\gamma$  – коэффициент рекомбинации в двойных столкновениях,  $\beta$  – коэффициент рекомбинации в тройных столкновениях,  $E$  – напряженность электрического поля,  $e$  – заряд электрона. Уравнения (1) и (2) являются условиями непрерывности для концентраций электронов и ионов, выражение (3) – уравнением Пуассона, а уравнения (4) и (5) определяют потоки электронов и ионов.

Для решения системы уравнений (1-5) был принят ряд упрощающих положений. Уравнения (1-5) дополнялись граничными условиями. На аноде граничные условия были выбраны в виде следующих выражений для потоков электронов и ионов:

$$(j_e \cdot n) = (\mu_e n_e E \cdot n) + \frac{1}{2} \nu_{th,e} n_e, \quad (6)$$

$$(j_i \cdot n) = (\mu_i n_i E \cdot n) + \frac{1}{2} \nu_{th,i} n_i, \quad (7)$$

где  $n$  - единичный вектор нормали,  $v_{th,e(i)} = \sqrt{\frac{8kT_{e(i)}}{\pi m}}$ .

В связи с тем, что осаждение нанокarbonных пленок происходит на подложке, расположенной на поверхности анода, и толщина пленок имеет порядок нескольких микрон, второй набор граничных условий был выбран непосредственно в плазме в области положительного столба. Таким образом, граничные условия имеют следующий вид:

$$n_e = n_i = n_0, \quad (8)$$

$$E_0 = \frac{j}{n_0(\mu_e + \mu_i)}, \quad (9)$$

где  $n_0$  – равновесная концентрация зарядов в положительном столбе, а  $j$  – экспериментально контролируемая плотность тока в плазме.

Решение уравнений (1-5) с граничными условиями (6-9) производилось методом конечных разностей в пакете FemLab 3.0 для одномерного случая. Полученная в результате численного решения уравнений (1-5) зависимость величины напряженности электрического поля от расстояния до анода  $E(z)$  представлена на рис. 5. На рис. 6 приведены зависимости  $n_e(z)$  и  $n_i(z)$ . Для наглядности указанные зависимости показаны в области непосредственно вблизи анода, т.к. при удалении от анода они выходят на постоянные значения.

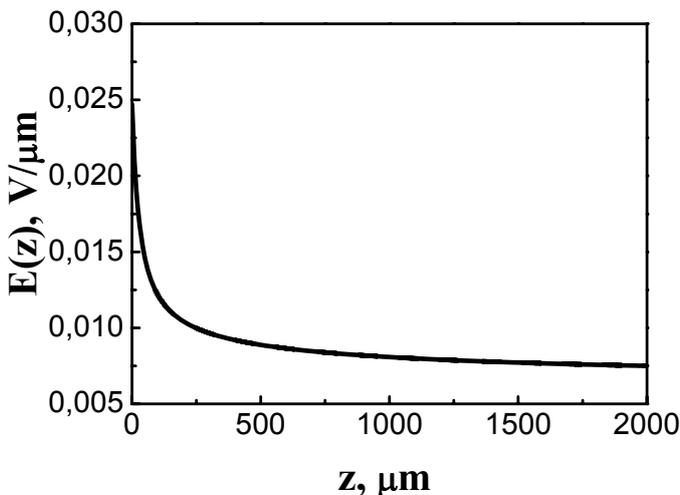


Рис. 5. Зависимость величины напряженности электрического  $E$  поля от расстояния до анода.

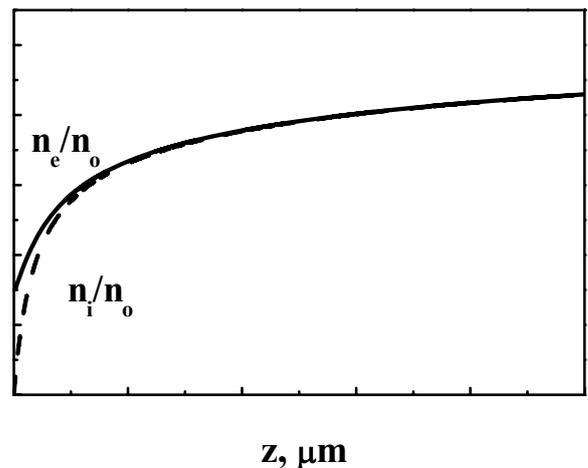


Рис. 6. Изменение концентраций ионов (пунктир) и электронов (сплошная линия) от расстояния до анода.

Из рис. 5 видно, что расстояние, на котором происходит существенное

падение поля, составляет порядка 100  $\mu\text{m}$ . При этом поле вблизи анода примерно в 3.5 раза больше поля в положительном столбе и составляет около 0.024  $\text{V}/\mu\text{m}$ . В пределах этой области происходит также основное изменение концентрации электронов и ионов (см. рис. 6). В рассмотренном одномерном случае поверхность анода предполагается плоской, что, вообще говоря, неверно для подложки с растущей на ее поверхности наноуглеродной пленкой. При достаточной высоте формирующихся на поверхности пластинчатых кристаллитов графита электрическое поле будет концентрироваться на их вершинах. Соответствующее усиление напряженности электрического поля можно оценить, как  $E_{loc}=L/r \cdot E$ , где  $L$  – высота, а  $r$  – радиус вершины наноуглеродного образования. Анализ литературных данных показывает, что в условиях аналогичных рассматриваемым, при напряженности поля  $E > 0.07 \text{ V}/\mu\text{m}$  происходит ориентированный рост углеродных нанотрубок. Это позволяет предположить, что ориентирующее влияние поля возможно для наноуглеродных образований (нанокристаллитов графита или углеродных нанотрубок) при достижении ими достаточно большой высоты относительно подложки. В то же время на начальной стадии роста величина поля явно недостаточна для придания зародышам нанографитных кристаллитов определенной ориентации. Сравнение экспериментальных данных и результатов вычислений с литературными данными позволяет оценить критическую длину наноуглеродных образований, после превышения которой возможно ориентирующее действие электрического поля: для  $r=10 \text{ nm}$  критическая длина составляет  $L_{cr} \approx 30 \text{ nm}$ . По мере достижения критического размера частью образующихся нанографитных структур будет происходить перераспределение электрического поля, в результате чего ускорится рост кристаллитов с максимальными размерами, а рост остальных зародышей будет подавляться. При этом на растущие кристаллиты будет оказываться ориентирующее воздействие со стороны электрического поля в прианодной области. Принимая во внимание, что протяженность этой области составляет около 100  $\mu\text{m}$  и существенно больше размеров получаемых кристаллитов (1-2  $\mu\text{m}$ ), это ориентирующее воздействие оказывается до окончания процесса роста

пленки. Такой самоорганизующийся процесс роста приводит к возникновению специфической структуры нанографитных пленок. Полученные результаты указывают на возможность получения нанографитных кристаллитов существенно большей длины за счет увеличения длительности процесса осаждения.

В пятом параграфе результаты, описанные в предыдущих параграфах, дополняются данными РЭМ (рис.7) и КРС о структурно-морфологических особенностях и фазовом составе наноструктурированных углеродных пленок выращенных на кремниевых подложках с различным временем осаждения от 2 до 120 минут.

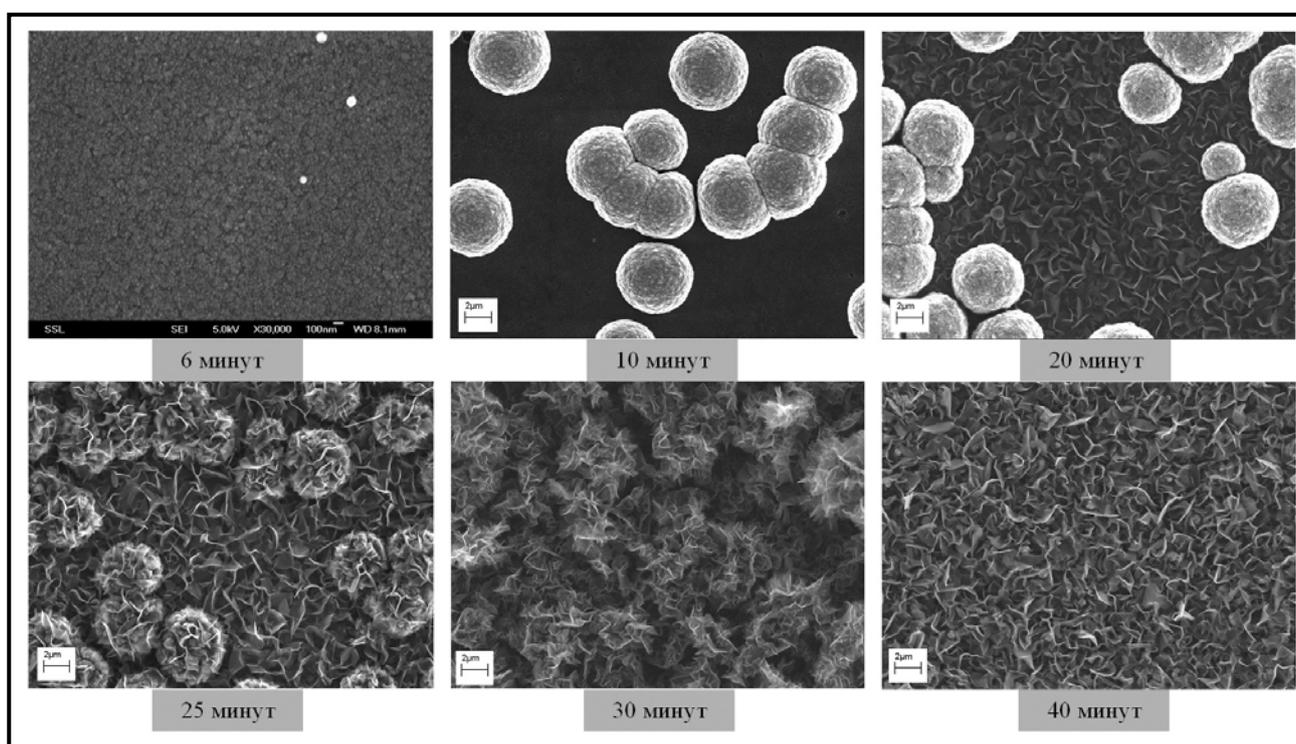


Рис. 7. Изображения углеродных пленок с различным временем осаждения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии.

Полученные результаты позволяют условно выделить три стадии в процессе их формирования: (1) формирование тонкой наноалмазной пленки в первые минуты процесса осаждения; (2) последующий рост глобулоподобных наноалмазных образований; (3) формирование нанокристаллической графитоподобной пленки. Описанные в четвертом параграфе результаты позволяют утверждать, что после достижения некоторого критического размера графитоподобные кластеры способны преобразовываться в плоские

графитоподобные слои атомов углерода, ориентированные перпендикулярно подложке. При достижении ими некоторых критических размеров, такие слои могут самопроизвольно (или под действием факторов, определяемых процессом осаждения) сворачиваться, формируя, таким образом, объекты аналогичные углеродным нанотрубкам или создавая зародыши для их последующего роста.

Наконец **шестой параграф** посвящен описанию метода получения и свойств уникального углеродного материала – сверхтонких пленок высокоупорядоченного графита. Изображения такой пленки, полученные методами АСМ и РЭМ приведены на рис.8 и рис. 9, соответственно. Данные, полученные методами растровой туннельной микроскопии (отчетливо проявляется упорядоченная атомная структура) и КРС (отсутствует D-линия, характерная для дефектов кристаллической структуры графита) свидетельствуют о высокой степени упорядоченности таких пленок. Наблюдаемая с помощью АСМ и РЭМ топология поверхности таких пленок в виде относительно гладких участков (с характерным размером порядка 2 мкм), разделенных складками (высотой около 50 нм) объясняется различием коэффициентов теплового расширения (КТР) графита и никеля.

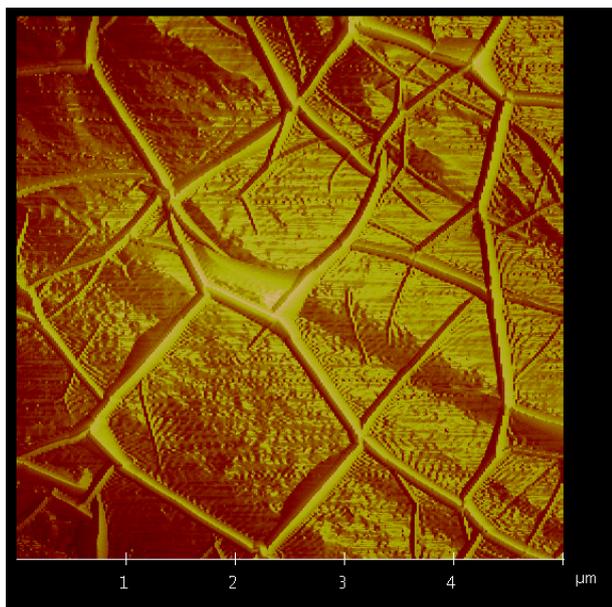


Рис. 8. АСМ изображение монокристаллической графитной пленки

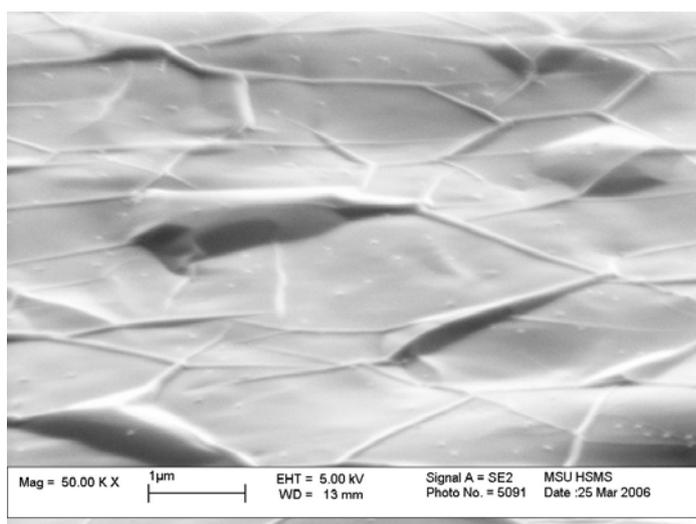


Рис. 9. РЭМ изображение монокристаллической графитной пленки

Проведенные численные оценки показывают, что в результате различия КТР при остывании образца от температуры осаждения (около 1200К) до

комнатной, разница в изменении поперечных размеров никеля и графита составляет величину примерно равную периметру складок, наблюдаемых на поверхности пленок.

В четвертой главе представлены результаты исследования некоторых уникальных свойств нанокуглеродных материалов.

Одно из таких уникальных свойств состоит в высокой эффективности автоэлектронной эмиссии из нанокграфитных пленок, состоящих из кристаллитов, ориентированных перпендикулярно подложке. Такая эмиссия представляет большой практический интерес, а также может использоваться в качестве дополнительного метода анализа структурных особенностей материала. В данной работе исследования проводились, методом автоэмиссионной сканирующей зондовой микроскопии (SAFEM). Результаты представляют собой распределение в плоскости образца величины напряжения, требуемого для достижения заданного тока автоэлектронной эмиссии  $V(x,y)$ . При этом автоэмиссионный ток через зонд и расстояние между зондом и поверхностью катода были постоянными и составляли, соответственно,  $I=20$  нА и  $d=13$  мкм.

Используя экспериментальные данные SAFEM, были рассчитаны зависимости коэффициента локального усиления поля  $\beta(x,y)$ , (см. рис. 10).

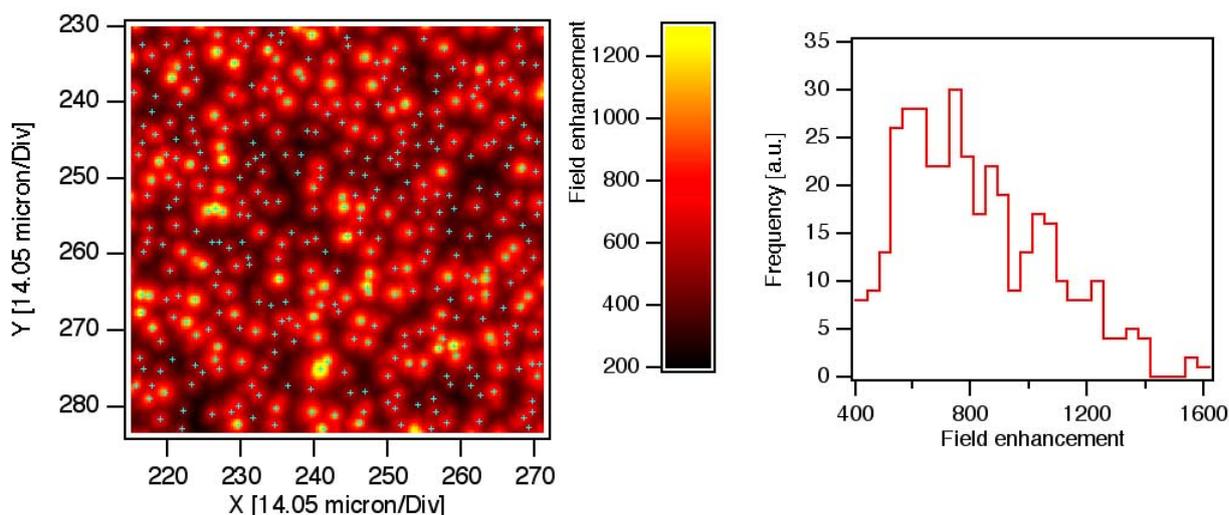


Рис. 10. Слева – зависимость  $\beta(x,y)$ , соответствующая зависимости  $V(x,y)$ . Справа – статистическое распределение  $f(\beta)$  на данном участке поверхности автоэмиссионного катода, изготовленного из нанокуглеродной пленки.

В соответствии с этими данными, автоэлектронная эмиссия происходит из эмиссионных центров, равномерно распределенных по поверхности катода. Эти эмиссионные центры могут быть идентифицированы по положению локальных максимумов функции  $\beta(x,y)$  (показаны на рис. 10 белыми крестиками). На рисунке справа показана функция распределения  $f(\beta)$  эмиссионных центров, найденных таким образом. При этом величина  $\beta$  для каждого эмиссионного центра определялась в точке максимума. Плотность эмиссионных центров для исследованных образцов, как правило, составляет  $10^5 \text{ см}^{-2}$ .

Учитывая, что данная методика несколько занижает количество эмиссионных центров, эти данные означают, что полученные графитные пленки удовлетворяют требованиям, предъявляемым для холодных катодов, на основе которых возможно построение плоских дисплеев с высокой разрешающей способностью.

Другая уникальная особенность графитных пленок, исследование которой представлено в данной главе, проявляется в комбинационном рассеянии света. В графите возможна реализация резонансного КРС, при котором в спектрах проявляется рассеяние на фононах с большими импульсами, которые обычно не участвуют в КРС. Из-за специфического электрон-фононного взаимодействия положение соответствующих линий КРС зависит от длины волны возбуждающего лазерного излучения. Также необычным является то, что КРС второго порядка на частотах, соответствующих этим фононам, оказывается более эффективным, чем КРС первого порядка. Ранее эти особенности исследовались для углеродных нанотрубок и для образцов графена, полученных расщеплением монокристаллов. В данной работе впервые был выполнен анализ этих особенностей КРС в графитных мезопористых пленках и в тонких слоях высокоупорядоченного графита. Результаты данных исследований хорошо согласуются с литературными данными и свидетельствуют о высокой степени кристаллографического упорядочения получаемых наноструктурированных форм графитных материалов.

## Основные результаты работы:

1) Создано экспериментальное оборудование, разработаны методики для получения углеродных пленок из газовой фазы, активированной разрядом постоянного тока, включающие в себя средства для анализа состава и других параметров газоразрядной плазмы с помощью оптических эмиссионных спектров.

2) Обнаружена корреляция между содержанием димеров  $C_2$  в газоразрядной плазме и формированием углеродных пленок с графитным типом структуры. Определены концентрации газовых компонент (метан и водород), оптимальные для получения углеродных пленок различного состава (алмаз, графит).

3) Определены корреляции характеристик осаждаемых углеродных пленок с параметрами плазмохимического процесса и свойствами используемых подложек.

4) Предложен механизм безкаталитического формирования углеродных нанотрубок и нанографитных пленок из газовой фазы. Получена оценка толщины прианодного слоя в плазме у поверхности подложки. Показана возможность влияния электрического поля на пространственную ориентацию наноуглеродных структур.

5) Впервые методом плазмохимического осаждения получены монокристаллические пленки графита нанометровой толщины. Предложен механизм образования таких пленок, включающий стадию гетероэпитаксиального роста графита на никеле.

6) Показано, что комбинационное рассеяние света в нанографитных пленках соответствует механизму двойного резонанса. Определены характеристики комбинационного рассеяния света для графитных пленок с различным уровнем структурного совершенства.

### Список публикаций по результатам, представленным в настоящей работе

1. A.N. Obraztsov, **A.A. Zolotukhin**, A.O. Ustinov, A.P. Volkov, Yu. Svirko, K. Jefimovs // DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD // *Diamond and Related Materials* 12 (2003), 917-920.
2. A.N. Obraztsov, **A.A. Zolotukhin**, A.O. Ustinov, A.P. Volkov, Yu.P. Svirko // Chemical vapor deposition of carbon films: in-situ plasma diagnostics // *Carbon* 41 (2003), 836-839.
3. **Золотухин А.А.**, Образцов А.Н., Волков А.П., Устинов А.О. // Формирование наноразмерных углеродных материалов в газоразрядной плазме // *Письма в ЖТФ*, 2003, том 29, вып. 9.
4. A.N. Obraztsov, **A.A. Zolotukhin**, A.O. Ustinov, A.P. Volkov, Yu. Svirko, K. Jefimovs // In situ plasma diagnostics for chemical vapor deposition of nanocarbon thin film materials // *Microelectronic Engineering* 69 (2003), 446-451.
5. **Золотухин А.А.**, Образцов А.Н., Волков А.П., Устинов А.О. // Образование наноуглеродных пленочных материалов в газоразрядной плазме // *ЖЭТФ*, Т. 124, №6, 2003, стр. 1291-1297.
6. A. Ustinov, **A. Zolotukhin**, A. Volkov, A. Obraztsov // Nano-carbon thin film deposition in plasma activated by DC discharge // *WDS'03 Proceedings of Contributed Papers, Part II*, 347-351, 2003.
7. A.N. Obraztsov, **A.A. Zolotukhin**, A.O. Ustinov and A.P. Volkov // Plasma CVD characterization of nanocarbon film growth // *Surface and Interface Analysis* 36 (2004), 481-484.
8. А.В. Тюрнина, **А.А. Золотухин**, А.Н. Образцов // Влияние материала подложки на осаждение углеродных пленок из газовой фазы // *Письма в ЖТФ*, 2006, том 32, вып.17 стр.1-5.
9. Obraztsov A.N., Groening O., **Zolotukhin A.A.**, Zakhidov Al.A., Volkov A.P., // of field emission properties with morphology and surface composition of CVD nanocarbon films // *Diamond and Related Materials*, vol. 15, 2006, pp.1044-1049.
10. Ал. А. Захидов, О.А. Клименко, И.А. Попов, **А.А. Золотухин**, А.Н. Образцов // Влияние электрического поля на рост нано-углеродных структур из газовой фазы // *Письма в ЖТФ*, 2007, том 33, вып. 14. стр. 1-9.