

05;07

Влияние материала подложки на осаждение углеродных пленок из газовой фазы

© А.В. Тюрнина, А.А. Золотухин, А.Н. Образцов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: obraz@polly.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2006 г.

Представлены результаты сравнительного исследования углеродных пленок, полученных плазмохимическим осаждением на подложках, изготовленных из никеля и кремния. Осаждение пленок проводилось из газовой смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока. Состав и структурные характеристики пленок анализировались методами комбинационного рассеяния света и растровой электронной микроскопии. Обнаружено, что по сравнению с кремнием образование нанографитных пленок на никеле происходит при существенно более низких температурах и концентрациях метана.

PACS: 81.15.Jh

Углеродные пленочные материалы представляют интерес для различных областей науки и техники. Ранее нами было показано, что с помощью плазмохимического осаждения возможно получение поликристаллических или нанокристаллических алмазных пленок, а также пленок, состоящих из графитоподобного материала в виде углеродных нанотрубок или нанокристаллитов графита [1–3]. Последние представляют особый интерес в силу уникальности структурных свойств и возможности использования в качестве высокоэффективных холодных катодов в приборах вакуумной электроники [4] и в оптоэлектронике [5].

В указанных исследованиях в качестве подложек нами использовались стандартные кремниевые пластины и осаждение пленок проводилось при температурах около 800°C для алмаза и около 1000°C для нанографита. Однако для большинства практических применений желательное снижение температуры и использование в качестве подложек других материалов. Данная работа посвящена изучению возможности осаждения углеродных пленок на подложки, изготовленные из никеля.

Методика осаждения была подробно описана нами ранее в работах [1–3]. Используемая установка позволяет проводить осаждение на поверхность с поперечным размером до 50 mm при мощности, потребляемой на возбуждение плазмы, около 5 kW. В данной работе использовались подложки размером 10×10 mm, изготовленные из пластин кремния и никеля толщиной 0.5 mm. Для создания идентичных условий осаждение проводилось одновременно на 8 подложек, включая контрольные, изготовленные из кремния, а также образцы подложки из никеля. Предварительное исследование показало, что при использовании подложек одинакового типа свойства получаемых пленок не зависят от места их расположения. Используемые в данной работе подложки также отличались способом предварительной обработки — часть подложек (как никелевых, так и кремниевых) перед помещением в ростовую камеру механически обрабатывалась алмазным порошком (такая обработка используется обычно для увеличения скорости нуклеации при росте алмаза на кремнии), а другая часть такой обработке не подвергалась (т. е. использовался стандартный полированный кремний и листовой никель).

Полученные образцы пленок исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO SUPRA 50 PV и методом комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием для возбуждения линии 488 nm аргонового лазера и спектрометра Ramanor U-1000 (Jobin Yvon). Спектры анализировались в области, соответствующей первому порядку КРС. Проводилось также сравнительное исследование электронных эмиссионных свойств и эффекта оптического выпрямления по методикам, описанным в работах [4,5].

Ранее проведенное исследование (см. [1–3]) показало, что основными параметрами, определяющими состав получаемых пленок в используемом процессе, являются температура подложки и концентрация метана. При прочих равных условиях (давление и скорость прокачки газовой смеси, плотность тока разряда и др.) на подложках

из кремния наблюдается осаждение поликристаллического алмаза при температурах около 800°C и концентрации метана до 0.5%. При использовании в качестве подложек никеля было обнаружено, что при аналогичных условиях, по-видимому, также происходит формирование поликристаллического алмаза. Однако из-за значительного различия в коэффициентах теплового расширения (при комнатной температуре: никель 13.0; кремний 2.54; алмаз 1.0 [6]) в процессе остывания никелевой подложки происходило разрушение осажденного на ней алмаза, что наблюдалось визуально через окна в реакционной камере. В ряде случаев на таких подложках были обнаружены фрагменты материала, спектры КРС которого были идентичны спектрам алмазных пленок, выращенных при этих условиях на кремнии.

В температурном диапазоне $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$ и при концентрациях метана от 1 до 4% на кремнии осаждались алмазные пленки, состоящие из кристаллитов с характерным размером около 2 нм. Характерной особенностью таких наноалмазных пленок является наличие в спектрах КРС наряду с линиями, соответствующими „обычному“ алмазу (1330 cm^{-1}) и графиту (1350 и 1580 cm^{-1}), присутствуют также и линии на частотах 1140 и 1470 cm^{-1} , аналогичных тем, которые отмечаются в спектре КРС трансполиацетилена [7]. Наличие таких линий в спектре является следствием существенного увеличения доли атомов, находящихся на поверхности кристаллитов при уменьшении их размеров до 2–3 нм. На рис. 1 представлены КРС спектры, полученные для пленок, выращенных на кремниевых подложках с предварительной обработкой алмазным порошком и без нее. Обработка осуществлялась механическим натиранием подложек микронным алмазным порошком до получения однородной шероховатой поверхности. Это позволяет существенно увеличить степень нуклеации алмаза и ускорить скорость роста алмазной пленки на начальной стадии (до образования сплошной пленки). При этом интенсивность линий, соответствующих графитоподобной и наноалмазной фазам, заметно выше для пленок, осажденных на обработанную алмазным порошком поверхность, что свидетельствует об их относительно большей структурной дефектности по сравнению с пленками, выращенными на стандартном полированном кремнии.

Спектры КРС пленок, выращенных при тех же условиях на никелевых подложках, радикально отличаются от тех, которые были получены на кремнии (см. рис. 1). Основными в этих спектрах

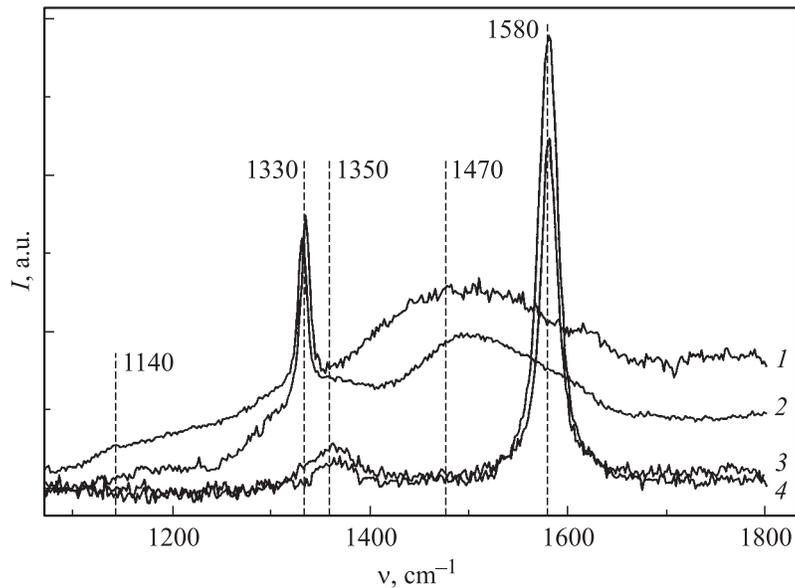


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света (зависимости интенсивности КРС от частоты — $I(\nu)$) для углеродных пленок, полученных при идентичных условиях плазмохимического осаждения на подложки из кремния (кривые 1,2) и никеля (кривые 3,4), обработывавшихся алмазным порошком (кривые 1,3) и без такой обработки (кривые 2,4).

являются линии 1350 и 1580 cm^{-1} , соответствующие графитоподобному материалу. При этом линия 1580 cm^{-1} имеет относительно небольшую ширину, что свидетельствует о высокой степени кристаллографического упорядочения материала. Такие КРС спектры идентичны тем, которые наблюдались нами ранее [1–3] для пленок, полученных осаждением на кремнии при гораздо более высоких температурах и концентрациях метана ($> 1000^\circ\text{C}$ и $> 6\%$ соответственно). Электронная микроскопия (РЭМ) также показала, что морфология полученных на никеле пленок аналогична нанографитному материалу, осаждавшемуся на кремнии. Типичное РЭМ изображение одной из таких пленок, полученных на никелевой подложке при указанных выше условиях, представлено на

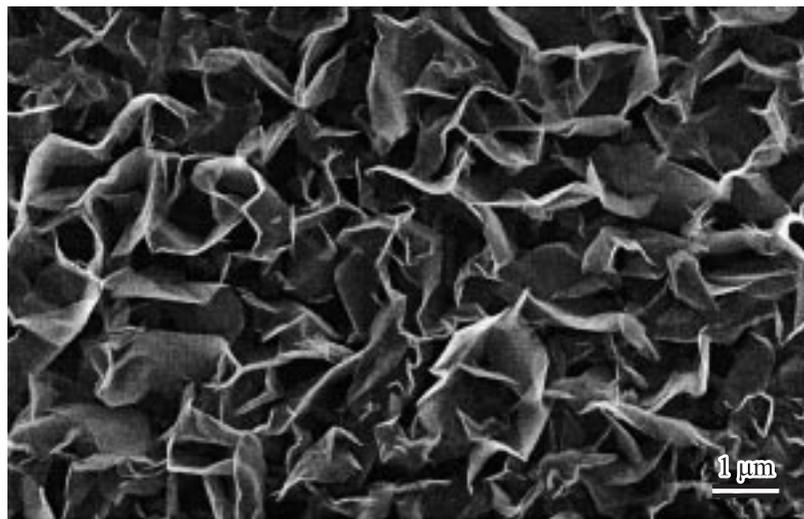


Рис. 2. РЭМ изображение, полученное для нанографитной пленки, осаждавшейся на никелевой подложке при температуре 900°C и концентрации метана 4%.

рис. 2. Как видно из этого рисунка, нанографитные пленки состоят из пластинчатых кристаллитов, имеющих толщину менее порядка нескольких нанометров и размеры в других направлениях около $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Кристаллиты имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно поверхности подложки. Гладкая поверхность кристаллитов является следствием того, что составляющие их атомные слои графена ориентированы вдоль боковых (протяженных) граней, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Необходимо отметить, что обработка поверхности никелевых подложек алмазным порошком приводила лишь к незначительному увеличению скорости осаждения нанографитных пленок, что проявлялось в несколько большей интенсивности линий КРС (рис. 1). При этом морфология пленок была практически одинаковой для обоих случаев. Аналогичная морфология и КРС спектры наблюдались также для пленок, осаждавшихся на никеле при более высоких температурах (до 1050°C)

и концентрациях метана (до 10%), т.е. при стандартных условиях, соответствующих формированию нанографита на кремнии [1–3].

Таким образом, в данной работе было показано, что при прочих равных условиях формирование наноструктурированного графитного материала на никеле происходит при более низких температурах и концентрациях метана, чем на кремнии. Снижение температуры и использование в качестве подложек никеля позволяют существенно усовершенствовать практическое применение нанографитных пленок. При этом для никеля не требуется какой-либо дополнительной обработки, что позволяет использовать в качестве подложек относительно тонкие слои металла, нанесенные на диэлектрик (кварц, керамика и т.п.).

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 04-84-297) и CRDF (проект № 5067).

Авторы благодарны А.В. Гаршеву за проведенное РЭМ исследование.

Список литературы

- [1] *Obraztsov A.N., Zolotukhin A.A., Ustinov A.O. et al. // Carbon. 2003. V. 41. P. 836–839.*
- [2] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Волков А.П. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. С. 58–63.*
- [3] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О. и др. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 1291–1297.*
- [4] *Obraztsov A.N., Volkov A.P., Zakhidov A.A. et al. // Appl. Surf. Science. 2003. V. 215. P. 214–221.*
- [5] *Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 4854–4856.*
- [6] *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 223.*
- [7] *Lopez-Rios T., Sandre E., Leclercq et al. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 4935–4938.*