

05.3;11;12

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК РАЗЛИЧНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА В ПЛАЗМЕ ГАЗОВОГО СВЧ-РАЗРЯДА С ЭЦР

© Н.Н.Былинкина, С.П.Муштакова,
С.Ю.Суздальцев, Р.К.Яфаров

Важнейшей задачей современной физики твердого тела является поиск эффективных путей получения новых материалов с управляемыми физико-механическими, оптическими, фото- и электрическими свойствами, которые обладали бы уникальными функциональными возможностями. Одним из таких материалов является углерод. Его особенность состоит в том, что в силу своей природы он может образовывать в различных условиях состояния с различными типами химической связи и кристаллических решеток, которым в предельных случаях соответствуют фуллерены, алмаз, графит, карбин. При получении углеродных пленок из плазмы спектр метастабильных состояний и соответствующих им свойств может быть значительно расширен. Это открывает новые возможности для создания углеродных пленочных материалов для целей микроэлектроники, механики, оптики, медицины. Целью настоящей работы являлся поиск вакуумно-плазменных условий получения пленок с различными структурными модификациями углерода.

На рис. 1 приведены типовые зависимости скорости осаждения углеродных пленок в плазме газового СВЧ-разряда с электронно-циклотронным резонансом (ЭЦР) от температуры подложки при различных давлениях паров этилового спирта. Осаждение осуществлялось на стеклянную подложку в установке, описанной в работе [1], при подаче на подложкодержатель ускоряющего потенциала -300 В. Температуру подложки измеряли в стационарном режиме градуированным термосопротивлением, укрепленным в подложкодержателе, с точностью $\pm 5^\circ$. Толщину пленок после осаждения определяли с помощью интерференционного микроскопа и эллипсометрически (± 10 нм). Время осаждения всех пленок было одинаковым и составляло 20 мин. Наиболее характерными особенностями полученных зависимостей являются следующие.

Для всех зависимостей наблюдались участки с резко различными скоростями осаждения углеродных пленок.

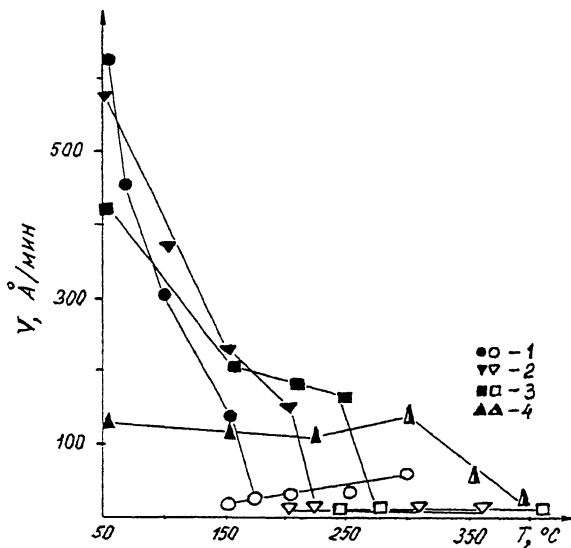


Рис. 1. Зависимости скорости осаждения углеродных пленок различного фазового состава от температуры подложки для различных давлений паров этилового спирта в ЭЦР СВЧ-плазме: 1 — 5 Па, 2 — 1 Па; 3 — 0.1 Па; 4 — 0.05 Па (●, ▼, ■, ▲ — полимерная фаза; ○, ▽, □ — алмазоподобная фаза; ▲ — графитовая фаза).

Пленки, полученные при низких температурах (от комнатных до 150–200°C, в зависимости от давления паров спирта), имели желтый цвет, не имели адгезии к подложке (были “рыхлыми”), их электрическое сопротивление не фиксировалось. Скорости осаждения этих пленок были в 80–100 раз больше, чем скорости осаждения пленок, полученных при более высоких температурах.

Установлено, что скорости быстрого осаждения желтых пленок уменьшались с увеличением температуры. Температура подложки, при которой начинается переход от быстрого осаждения пленки к медленному, и интервал температур, в котором он осуществляется, зависят от давления паров этилового спирта в плазме газового СВЧ-разряда, а именно чем выше давление, тем ниже температура начала перехода и тем более резким он является. Так, если для $P = 5$ Па начало перехода приходится на 150°C, то для $P = 0.1$ Па переход начинается при $T = 230^\circ\text{C}$, а для $P = 0.05$ Па — при $T = 270^\circ\text{C}$. Для $P = 5$ Па и $P = 1$ Па переход осуществляется в интервале температур 20–30°, а для $P = 0.05$ Па интервал этого перехода затягивается на 80–100°.

На рис. 2 приведены типичные рентгенограммы пленок, полученных по методике, описанной в [1], в диапазонах углов сканирования рентгеновских лучей $2\theta = 51\text{--}60^\circ$ и

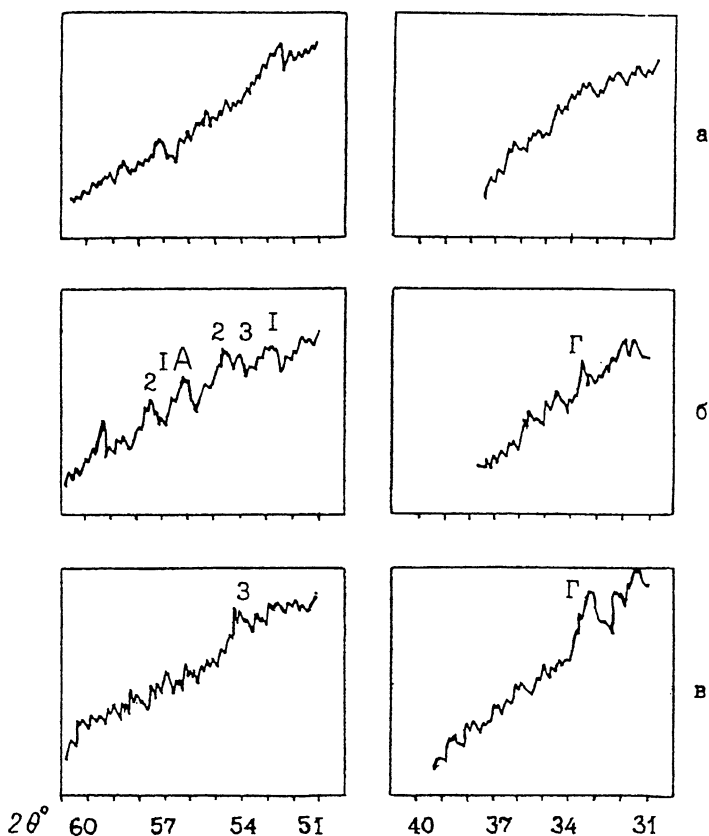


Рис. 2. Типичные рентгенограммы углеродных пленок различного фазового состава: а — полимерных; б — алмазоподобных; в — графитовых.

$2\theta = 31-40^\circ$, которым отвечают межплоскостные расстояния соответственно фаз алмаза и алмазоподобных веществ и фазы кристаллического графита. Некоторые кристаллографические параметры различных модификаций углерода, рефлексы которых обнаружены при анализе полученных пленок, а также номера соответствующих карточек (подразделов) по картотеке JCPDS [2] приведены в таблице.

В типичных рентгенограммах желтых пленок (рис. 2, а), полученных при низких температурах подложек, хорошо выраженных пиков, характерных для какой-либо кристаллической фазы углерода, выявлено не было.

Обозначение	Название фазы	Число атомов на ячейку	Параметры решетки, А		Тип решетки	Номер карточки
			<i>a</i>	<i>c</i>		
А	С (алмаз)	8	3.5667	—	кубич.	6—0675
1	С ₂ Н Lonsdaleite	4	2.52	4.12	гекс.	19—268
2	С ₁₆ Н	16	2.5221	16.4743	гекс.	26—1075
3	С ₂ ОН	20	2.5221	20.5929	гекс.	26—1081
Г	С (графит)	4	2.463	6.714	гекс.	23—64

Рентгенофазовый анализ углеродных пленок, полученных при превышении температуры начала резкого замедления скорости их роста, показал различные результаты, которые зависели от давления паров спирта в плазме газового СВЧ-разряда.

На рентгенограммах пленок (рис. 2, б), полученных при давлениях паров спирта от 5 до 0.1 Па, в интервале углов $2\theta = 51-60^\circ$ обнаруживается ряд ярко выраженных пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям $d = 2.03$; 2.06; 2.137; 2.111; 2.19 АА, которые характерны для фаз алмазоподобного вещества с гексагональными решетками С(2ОН), С(16Н), С(2Н) — лонсдейлит и алмаза с кубической решеткой ($d = 2.06$ А) с отражением от грани (111). На рентгенограммах этих же пленок, полученных в интервале брэгговских углов $2\theta = 31-40^\circ$, фиксировался также небольшой пик с межплоскостным расстоянием $d = 3.36$ А, который соответствует кристаллической фазе графита. Пленки, полученные в этих режимах, были прозрачными, имели высокое сопротивление (до 10^7 Ом·м) и хорошую адгезию к подложке.

Переход от желтых (полимерных) пленок к прозрачным алмазоподобным с повышением температуры подложки (при всех остальных фиксированных параметрах процесса) осуществлялся, как уже отмечалось, в достаточно узком интервале температур (рис. 1). Однако трансформация желтых пленок в прозрачные осуществлялась в этом интервале постепенно. Визуально пленки содержали сначала одновременно участки желтого и прозрачного пространства, соответствующие полимерным или алмазоподобным образованиям, которые затем переходили в сплошные прозрачные. При дальнейшем повышении температуры подложки в пленках, полученных при этих давлениях, наблюдалось увеличение мелкокристаллической фазы графита. Эти пленки приобретали темный цвет и более высокую, чем прозрачные пленки, электропроводность.

На рентгенограммах пленок (рис. 2, в), полученных при давлениях рабочего вещества 0.05 Па и ниже и температурах, вызывающих замедление скорости их роста, доминирующим был пик с межплоскостным расстоянием $d = 3.36 \text{ \AA}$, который соответствует отражению от грани (002) кристаллической фазы графита. Этот пик имел значительно большую интенсивность, чем аналогичный пик у прозрачных пленок (рис. 2, б для $2\theta = 31-40^\circ$). Пленки имели темный цвет и были более электропроводными, чем прозрачные пленки. Их электрическое сопротивление не превышало несколько десятков Ом · м. Кроме того, наблюдавшиеся у темных пленок рядом с этим основным пиком более мелкие сопутствующие пики свидетельствуют, по-видимому, о существовании того же графита, но с дефектной упаковкой слоев [4]. В интервале углов $2\theta = 51-60^\circ$ наиболее интенсивными для темных пленок были рефлексy с $d = 2.3 \text{ \AA}$, принадлежащие алмазоподобной фазе C(20H).

Нагрев и выдержка в вакууме желтых, прозрачных и темных углеродных пленок в течение двух часов при температуре 350–400°C не влияли на их фазовый состав.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности существования двух фазовых переходов в пленках углерода, осажденных при различных температурах подложек и давлениях паров рабочего вещества в плазме газового СВЧ-разряда с ЭЦР. Фазовые переходы, по-видимому, в значительной степени определяются температурой конденсации активированных частиц этилового спирта. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, согласно которым при любых давлениях паров этилового спирта в плазме газового СВЧ-разряда с ЭЦР и низких температурах подложек (до 150–200°C) образуются сначала желтые полимерные пленки, которые затем, с повышением температуры, трансформируются в алмазоподобные и/или графитовые. Уменьшение скорости осаждения желтых пленок с увеличением температуры подложки означает, что процесс быстрого осаждения таких пленок определяется поверхностными реакциями адсорбции–десорбции. Чем меньше температура подложки, тем ниже скорость десорбции адсорбированных частиц и тем выше скорость осаждения. Подтверждением преобладающей роли адсорбционно-десорбционных процессов в данном случае является также то, что наблюдаемая скорость осаждения пленок при низких температурах, а также скорость снижения ее с увеличением температуры тем выше, чем выше давление паров рабочего вещества. Это согласуется с полученными ранее данными о том, что с уменьшением давления паров в плазме газового СВЧ-разряда с ЭЦР улучшается степень диссоциации и ионизации молекул рабочего вещества. Эти процессы не только определяют скорость и глубину разложения паров

исходного вещества в плазме газового СВЧ-разряда с ЭЦР, но и улучшают соотношение между адсорбированными и десорбированными частицами за счет улучшения коэффициента прилипания активированных и заряженных частиц [3]. Поэтому темп снижения скорости осаждения пленок с уменьшением давления паров спирта уменьшается (рис. 1).

Процессы в газовой фазе для осаждения углеродных пленок имеют, по-видимому, меньшее влияние, хотя с уменьшением давления паров и возрастанием степени ионизации и энергии частиц плазмы это влияние возрастает. Так, пленки, полученные при сверхнизких давлениях в СВЧ-плазме ($P = 0.05$ Па) вообще не образовывали алмазоподобной фазы, а соответствующий фазовый переход осуществлялся от желтых полимерных пленок непосредственно к "темным" графитовым.

Анализ рентгенограмм образцов углеродных пленок, полученных в различных режимах осаждения из паров этилового спирта в плазме газового СВЧ с ЭЦР, свидетельствуют о том, что прозрачные пленки преимущественно содержат алмазоподобные фазы углерода с гексагональной решеткой трех различных структурных модификаций (ловсдейлит, C(20H) и др.), включают фазу алмаза кубической структуры с ориентацией (111), имеют небольшие включения мелкокристаллической фазы графита (002). Темные пленки практически не содержат алмазоподобных фаз (исключением является фаза C(20H)), но содержат значительно больше, чем прозрачные пленки, фазы, включающей в себя мелкокристаллический графит (002) как с нормальной, так и с дефектной упаковкой слоев [4]. Желтые пленки в связи с отсутствием какой-либо кристаллической структуры являются, по-видимому, аморфными полимерными образованиями углерода.

Список литературы

- [1] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22, В. 6. С. 43-47.
- [2] Powder Diffraction. Data Cards. Inorganic Section ICPDS Swarthmore Pennsylvania, USA. 1987.
- [3] Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1988. С. 232.
- [4] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 185.

Институт
радиотехники
и электроники РАН
Саратовский филиал

Поступило в Редакцию
29 мая 1996 г.