

02;03;04;07

Формирование наноразмерных углеродных материалов в газоразрядной плазме

© А.А. Золотухин, А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.О. Устинов

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

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

Поступило в Редакцию 15 декабря 2002 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса формирования наноразмерных углеродных материалов из метанводородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Определен диапазон напряжений и токов разряда, обеспечивающий стабильность осаждения углеродных пленок. С помощью *in-situ* оптической эмиссионной спектроскопии газоразрядной плазмы получены данные об углеродсодержащих компонентах в активированной газовой фазе. Показано, что формирование наноалмазной и нанографитной компонент, а также углеродных нанотрубок в получаемом пленочном материале коррелирует с наличием углеродных димеров C_2 в газовой фазе. Предложен механизм безкаталитического образования углеродных нанотрубок из пластинчатых нанокристаллитов графита.

В работе представлены результаты исследования, направленного на получение данных об условиях формирования углеродных наноматериалов в ходе газофазного осаждения из метанводородной смеси, активированной разрядом постоянного тока. Подробное описание использованной установки представлено в работе [1]. Электрические параметры разряда (напряжение V и общий ток I) задавались с помощью регулируемого источника тока. Кварцевые окна в стенках реакционной камеры позволяли проводить визуальное наблюдение за газоразрядной плазмой, а также регистрацию оптических эмиссионных спектров (ОЭС) плазмы. Излучение плазмы фокусировалось на щель монохроматора таким образом, что анализу могли подвергаться различные области в межэлектродном промежутке. Указанные измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и ОЭС проводились для различных давлений газовой смеси в пределах от 10 до 150 Торг и при различных концентрациях метана в диапазоне от 0 до 25%.

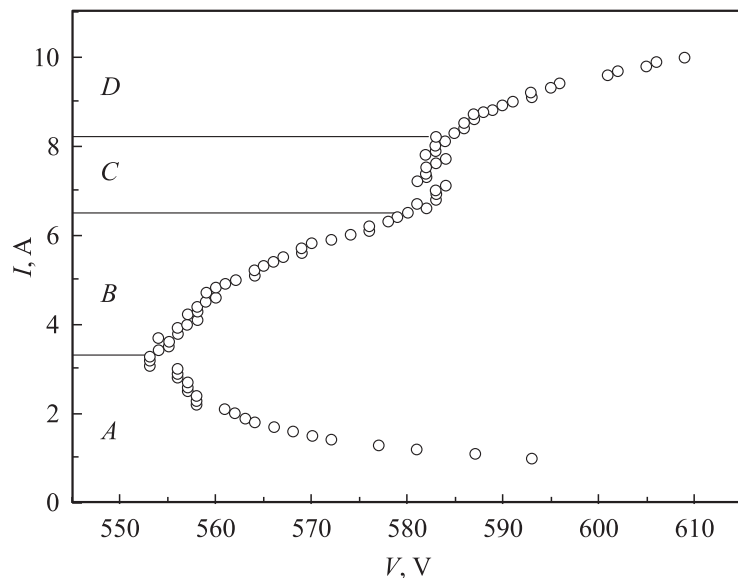


Рис. 1. ВАХ разряда постоянного тока в водородометановой газовой смеси при давлении 60 Торг и концентрации метана 2%.

На рис. 1 приведена ВАХ плазмы разряда постоянного тока при давлении газовой смеси 60 Торг и относительной концентрации метана 2%. Отчетливо видны 4 различных участка, обозначенные *A*, *B*, *C* и *D*. Визуальное наблюдение показывает, что в области низких токов (область *A*), в которой ВАХ имеет отрицательный угол наклона, область свечения тлеющего разряда занимает только часть поверхности подложки (анода). По мере увеличения напряжения разряд „растекается“ по подложке так, что плотность тока остается примерно постоянной. Отрицательный наклон ВАХ означает уменьшение общего сопротивления межэлектродного промежутка. Переход из области *A* в область *B* на ВАХ соответствует растеканию разряда по всей площади подложки (анода) и последующему увеличению сопротивления между анодом (подложкой) и катодом. Сопротивление плазменного столба в пространстве между электродами определяется конкурирующими процессами ионизации и рекомбинации носителей заряда, а также изменением их

длины свободного пробега (см., например, [4]). Изменение соотношения различных факторов, влияющих на сопротивление плазмы, приводит к нелинейному поведению ВАХ в области *B*. В области *C* на ВАХ (рис. 1) увеличение тока разряда, задаваемого источником питания, происходит при практически неизменном напряжении. Такое поведение, означающее значительное уменьшение сопротивления между анодом и катодом, может являться следствием дополнительной термической ионизации, приводящей к увеличению числа свободных носителей заряда. При дальнейшем увеличении тока ВАХ опять приобретает положительный наклон — область *D* на рис. 1. Однако в этой области разряд становится нестабильным и при некотором значении напряжения и тока разряда переходит в дугу. Эти значения зависят от давления газовой смеси и относительной концентрации метана. Например, при давлении 60 Торг и относительной концентрации метана 2% критическое значение тока разряда — 10 А при напряжении 620 В (рис. 1).

Таким образом, области *B* и *C* на ВАХ обладают параметрами разряда, наиболее предпочтительными для стабильного осаждения углеродных пленок. В целом описанное поведение ВАХ типично для тлеющих разрядов, например [2]. Однако важные с точки зрения механизма осаждения углеродных материалов и формирования их структуры характерные значения электрических параметров ранее были не известны.

На рис. 2 приведены ОЭС газоразрядной плазмы, зарегистрированные при тех же значениях концентрации метана для области вблизи поверхности подложки (анода) (рис. 2, *a* и *b* соответственно для концентраций 0 и 10%) и для участка на периферии светящейся области в случае 25% концентрации (рис. 2, *c*). Как следует из приведенных на рис. 2 спектров разряда в чистом водороде (спектр *a*), зарегистрированных при напряжении разряда 580 В и токе 6 А, в излучении плазмы преобладают линии рекомбинационных переходов атомарного (H_β — 486 nm и H_α — 656 nm) и молекулярного водорода (H_2 — от 550 до 650 nm). При добавлении в газовую смесь метана появляется желто-зеленая окраска области разряда, характерный спектр излучения которого (спектр *b*) содержит рекомбинационные линии радикалов СН (386 и 422 nm) и димеров C_2 (515 и 560 nm). Приведенный на рис. 2, *b* спектр получен при напряжении 650 В и токе разряда 6 А. Форма и спектральное положение линий согласуются с наблюдениями,

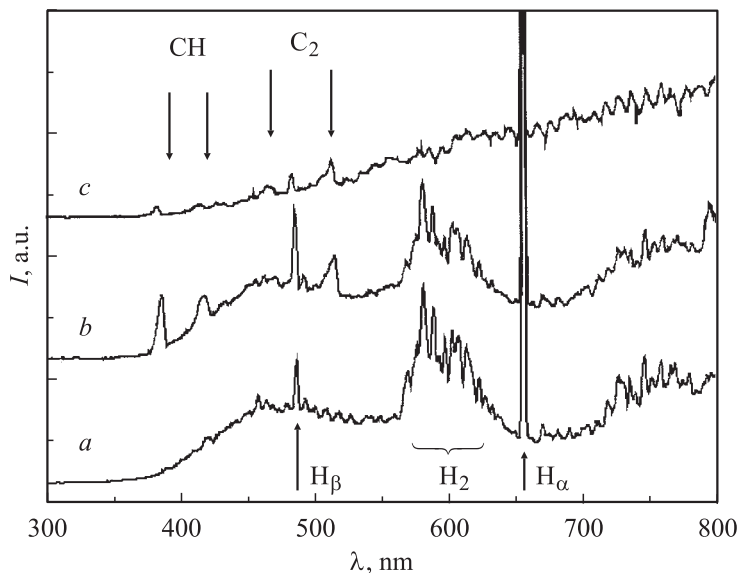


Рис. 2. ОЭС плазмы в чистом водороде (*a*), и водородометановой газовой смеси при относительной концентрации метана 10% (*b*) и 25% (*c*). Давление газовой смеси 60 Торг, напряжения между электродами 580 В (*a*), 650 В (*b*), 700 В (*c*), ток разряда 6 А.

выполненными для метанводородной плазмы в опубликованных ранее работах (см., например, [3]).

Интенсивности линий атомарного и молекулярного водорода оставались практически постоянными для всех исследованных областей плазменного столба, в то время как интенсивности линий соединений углерода (CH и C₂) значительно возрастали вблизи поверхности подложки по сравнению с периферийной областью разряда. При содержании метана в газовой смеси выше 15% на периферии плазменного столба наблюдалось интенсивное оранжево-желтое свечение. Эмиссионный спектр, полученный для такого периферийного участка плазмы при относительной концентрации метана 25%, напряжении 700 В и токе разряда 6 А, представлен на рис. 2, *c*. Относительно невысокая интенсивность отдельных спектральных линий и плавно возрастающая с ростом

длины волны интенсивность бесструктурного излучения указывают на то, что причиной появления оранжево-желтого свечения является, по-видимому, наличие разогретого до высокой температуры вещества в конденсированном состоянии. Таким веществом, скорее всего, является углеродная сажа, получаемая в результате конденсации углерода из газовой фазы. Такая конденсация возможна при высоких концентрациях метана вследствие перенасыщения углеродом сравнительно холодных областей плазмы [3].

Ранее было показано, что концентрация метана является определяющим фактором для получения углеродных пленок с различными составом и структурными характеристиками (см., например, [1,2]). Поликристаллические алмазные пленки могут быть получены при концентрациях метана от 0.1 до 2%. При концентрации метана от 2 до 5% происходит рост так называемых нанокристаллических алмазных пленок. Рост графитоподобного материала, состоящего из углеродных нанотрубок и нанокристаллитов графита, возможен при концентрации метана 5–10%. При концентрациях метана выше 15% происходит осаждение разупорядоченных сажеподобных углеродных материалов. Кроме того, высокое содержание метана в газовой фазе ведет к нестабильности процесса осаждения вследствие спонтанного перехода разряда в дуговой режим. Указанные наблюдения позволяют установить условия получения различных форм углеродных пленок и границы изменения параметров, обеспечивающие стабильность процесса осаждения.

Обнаруживаемые по ОЭС димеры углерода могут играть решающую роль в процессе роста нанокристаллического алмаза (см., например, [5]). При осаждении на поверхность подложки димеров C_2 наиболее выгодным с энергетической точки зрения является формирование кластеров в виде линейных цепочек атомов с ацетиленоподобными связями. Теоретические расчеты показывают, что после достижения некоторого критического размера такие кластеры способны преобразовываться в плоские графитоподобные слои атомов углерода, ориентированные перпендикулярно подложке [5]. При некотором размере возможно самопроизвольное (или под действием факторов, определяемых процессом осаждения) сворачивание графитных слоев и формирование таким образом объектов, аналогичных углеродным нанотрубкам, или создание зародышей для их последующего роста [2]. Такой процесс не требует участия каких-либо катализаторов, в отличие от

других способов, используемых для получения углеродных нанотрубок (см., например, [2,6]).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена взаимосвязь параметров активированной метанводородной смеси с фазовым составом и структурными характеристиками осаждаемых из нее углеродных пленок. Определены границы параметров газового разряда, обеспечивающие стабильность процесса осаждения. Обнаружено наличие в газовой фазе димеров углерода C_2 и предложен механизм формирования наноструктурированных форм углерода.

Работа была выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант № 01–254.

Список литературы

- [1] Павловский Ю.И., Образцов А.Н. // Приборы и техника экспериментов. 1998. № 1. С. 152–156.
- [2] Obraztsov A.N., Volkov A.P., Nagovitsyn K.S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 357.
- [3] Spitsyn B.V. Handbook of Diamond and Crystal Growth. V. 3 / Ed. by D.T.J. Hurtle, 1994. Elsevier Science. P. 403–456.
- [4] Райзер Ю.П. // Физика газового разряда. М.: Наука, Физматлит, 1992. С. 536.
- [5] Gruen D.M. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1999. V. 21. P. 211.
- [6] Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // УФН. 1997. V. 167. P. 751.