

01;04

## **Влияние электрического поля на рост нанокуглеродных структур из газовой фазы**

© Ал.А. Захидов, О.А. Клименко, И.А. Попов,  
А.А. Золотухин, А.Н. Образцов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
E-mail: obraz@polly.phys.msu.ru

Поступило в Редакцию 29 ноября 2006 г.

С целью определения величины электрического поля у поверхности подложки в процессе роста углеродных наноструктур построена математическая модель плазмы газового разряда постоянного тока. Численное решение полученных уравнений производится с учетом граничных условий и параметров, определенных из эксперимента. Сравнение полученных решений с экспериментальными данными показывает адекватность построенной математической модели, в рамках которой получены распределения величины электрического поля, а также концентрации электронов и ионов в области, примыкающей к поверхности подложки. Произведенная оценка показывает, что при достижении нанокуглеродными структурами критического размера около 30 nm величина электрического поля у поверхности оказывается достаточной для возникновения их направленного роста вдоль поля.

PACS: 52.65.Kj, 52.77.Dq, 81.15.Jj

Различные наноструктурированные углеродные материалы привлекают значительный интерес в связи с их необычными свойствами и перспективами практического использования. Как правило, формирование таких материалов происходит в газовой фазе, активированной

тем или иным способом. При этом одной из важнейших проблем является разработка методов получения нанокристаллических структур с заданными геометрическими характеристиками и пространственным упорядочением (см., например, [1]). В наших недавних публикациях была показана возможность получения пленок, состоящих из пластинчатых наноразмерных кристаллитов графита [2,3]. Важной особенностью этих пленок, получаемых из газовой фазы, активированной разрядом постоянного тока, является наличие преимущественной ориентации кристаллитов (и соответственно составляющих их атомных слоев графена) перпендикулярно поверхности подложки. Такая ориентация определяет важные свойства и возможность применения нанокристаллических пленок в вакуумной и оптоэлектронике [2,4]. Оптимизация свойств пленок для конкретных применений требует определения взаимосвязи их геометрических характеристик с параметрами используемого плазменно-химического процесса. В данной работе с целью выявления факторов, влияющих на ориентированный рост нанокристаллитов, анализируются распределение электрического поля и концентрации ионов у поверхности подложки.

Для расчета указанных величин использовались двухжидкостная гидродинамическая модель [5], а также экспериментальные данные о параметрах процесса. В рамках используемой модели было произведено численное решение следующей системы дифференциальных уравнений [5]:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div} j_e = n_e v_{ion} - \gamma n_e n_i - \beta n_e^2 n_i, & (1) \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} + \operatorname{div} j_i = n_e v_{ion} - \gamma n_e n_i - \beta n_e^2 n_i, & (2) \\ \nabla E = 4\pi e(n_i - n_e), & (3) \\ j_e = -D_e \nabla n_e - n_e \mu_e E, & (4) \\ j_i = -D_i \nabla n_i + n_i \mu_i E. & (5) \end{cases}$$

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),  $v_{ion}$  — 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. Прежде всего, учитывая, что рост нанографитных пленок происходит в метанводородной газовой смеси, содержащей только около 5% метана, все расчеты проводились для газового разряда в чистом водороде. Мы также полагаем, что распределение ионов по энергиям подчиняется статистике Больцмана. Следовательно, коэффициенты диффузии и подвижности ионов связаны между собой соотношениями Эйнштейна [5]:

$$\mu_i = \frac{eD_i}{kT_i}, \quad (6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Коэффициент диффузии ионов можно оценить по формуле [6]:

$$D_i = \frac{3}{16} \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_a} \right)^{1/2} \frac{(2\pi kT_i)^{1/2}}{n_a \Omega}, \quad (7)$$

где  $m_i$  — масса иона,  $m_a$  — масса нейтральной молекулы и  $\Omega$  — зависящий от температуры ионов интеграл столкновений, который для водорода может быть определен по формуле [7]:

$$\Omega(\text{cm}^2) = (61.15 - 12.44 \lg T_i + 0.633(\lg T_i)^2) \cdot 10^{-16}. \quad (8)$$

Температура ионов, фигурирующая в выражениях (7) и (8), близка к температуре нейтрального газа в плазме. Однако, благодаря наличию электрического поля, средняя скорость движения ионов, а следовательно, и их кинетическая энергия, должна быть несколько выше, чем у нейтральных молекул. Это вносит поправку в ионную температуру по отношению к температуре газа  $T_g$  [8,9]:

$$T_i = T_g + \frac{1}{k} \frac{m_i + m_a}{5m_i + 3m_a} m_a (\mu_i E)^2. \quad (9)$$

Коэффициенты диффузии и подвижности электронов как функции температуры электронов ( $T_e$ ) были рассчитаны с помощью программы

BOLSIG [10], которая реализует описанный в [11] численный алгоритм решения кинетического уравнения Больцмана, для систем с известными эффективными сечениями взаимодействий. Этот подход является достаточно распространенным при рассмотрении плазмы тлеющего разряда, и соответствующие зависимости  $D_e(T_e)$  и  $\mu_e(T_e)$  в представляющем интерес диапазоне температур можно найти, например, в [8].

Для частоты ионизации было использовано выражение [5]:

$$v_{ion} = C \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}} n_a \exp(-I/kT_e), \quad (10)$$

где  $n_a$  — концентрация нейтрального газа,  $I = 15.4 \text{ eV}$  — потенциал ионизации и константа  $C = 0.59 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{eV}$ . Основным механизмом рекомбинации в двойных столкновениях в слабоионизованной плазме тлеющего разряда является диссоциативная рекомбинация, коэффициент которой был взят из работы [12]. Среди процессов тройных столкновений преобладает ударно-радиационная рекомбинация, которой соответствует коэффициент [5]:

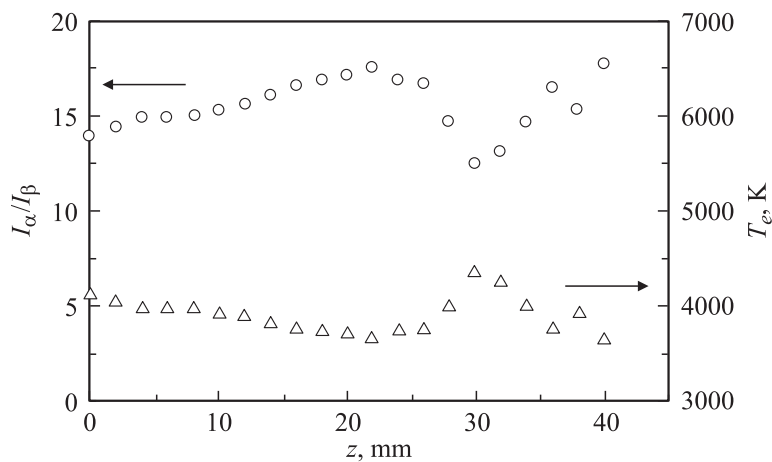
$$\beta = \frac{5.2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^6}{(T_e [10^3 \text{ K}])^{9/2} \text{ s}}. \quad (11)$$

В выражения (10) и (11), а также в зависимости  $D_e(T_e)$ ,  $\mu_e(T_e)$  и  $v_{ion}(T_e)$  в явном виде входит температура электронов, которая в плазме тлеющего разряда значительно превосходит температуру газа и ионов [5]. Температура электронов определялась нами экспериментально по отношению интенсивностей линий серии Бальмера водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  в спектре свечения плазмы. Для расчета  $T_e$  использовалась формула [5]:

$$T_e = \frac{W_\beta - W_\alpha}{kLn\left(\frac{I_\alpha g_\beta \lambda_\alpha A_\beta}{I_\beta g_\alpha \lambda_\beta A_\alpha}\right)}, \quad (12)$$

где  $I_{\alpha,\beta}$ ,  $\lambda_{\alpha,\beta}$ ,  $A_{\alpha,\beta}$ ,  $W_{\alpha,\beta}$  и  $g_{\alpha,\beta}$  — соответственно интенсивности, длины волн, вероятности переходов, энергии и статистические веса для соответствующих оптических переходов.

Типичная экспериментально измеренная зависимость отношения интенсивностей от расстояния до анода  $I_\alpha/I_\beta(z)$  приведена на рис. 1. Непосредственно вблизи анода рассчитанное по формуле (12) значение  $T_e \approx 4000 \text{ K}$ .



**Рис. 1.** Зависимость отношения линий серии Бальмера и электронной температуры  $T_e$ , рассчитанной по формуле (12), от расстояния до анода. В области положительного столба (20 mm) изменения  $T_e$  не превышают измерительную погрешность.

Важно отметить, что одним из условий для использования формулы (12) является бальмановская заселенность энергетических уровней, что строго выполняется только в состоянии термодинамического равновесия. Однако в условиях, приближенных к термодинамическому равновесию, как, например, в плазме тлеющего разряда, данная формула также может служить для оценки температуры электронов. В дальнейшем будет показана справедливость данного предположения.

Температура газа  $T_g$  вблизи анода оценивалась по температуре подложки, которая определялась экспериментально с помощью оптического пирометра и составила около 1100 K.

Для решения уравнений (1)–(5) необходимо дополнить их граничными условиями. Граничные условия для потоков электронов и ионов на аноде, аналогично [13], были выбраны в виде:

$$(j_e \cdot n) = (\mu_e n_e E n) + \frac{1}{2} v_{th,e} n_e, \quad (13)$$

$$(j_i \cdot n) = (\mu_i n_i E n) + \frac{1}{2} v_{th,i} n_i, \quad (14)$$

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

В связи с тем, что осаждение наноуглеродных пленок происходит на подложке, расположенной на поверхности анода, и толщина пленок имеет порядок нескольких микрон [2–4], второй набор граничных условий был выбран непосредственно в плазме в области положительного столба (согласно рис. 1, граничные условия были выбраны на расстоянии 1 см от анода). В этой области концентрации электронов и ионов, напряженности электрического поля, а также температуры электронов практически не зависят от координаты вдоль нормали к поверхности подложки-анода. Таким образом, граничные условия имеют следующий вид:

$$n_e = n_i = n_0, \quad (15)$$

$$E_0 = \frac{j}{n_0(\mu_e + \mu_i)}, \quad (16)$$

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

Определение величины  $n_0$  происходило путем последовательного самосогласованного решения уравнений (1)–(5) с граничными условиями (13)–(16). На первой итерации в качестве начального значения для  $n_0(0)$  использовалась формула Саха [5]:

$$n_0(0) = n_0^{Saha} = \left( n_a \frac{2g_i}{g_a} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi m k T_e}{h^2} \right)^{3/4} \exp \left( -\frac{I}{2kT_e} \right), \quad (17)$$

где  $g_{a(i)}$  — статистические веса молекулы. Сформулированная в таком виде численная задача сходилась к единственному решению, однако это решение обладало физически неправильным значением в области положительного столба:  $\nabla n_e \neq 0$ ,  $\nabla n_i \neq 0$ . На последующих шагах выбиралось новое значение  $n_0(t+1) = n_0(t)(1+K)$ , где значение  $K = -0.1 \nabla n_e$ . Полученная итерационная последовательность сходилась с точностью 1% за несколько десятков итераций.

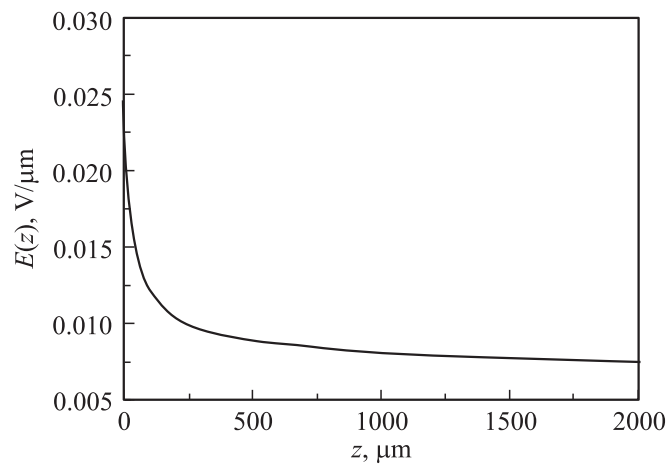
Решение уравнений (1)–(5) с граничными условиями (13)–(16) в рамках описанной самосогласованной процедуры производилось методом конечных разностей в пакете FemLab 3.0 [14] для одномерного случая. Результатом вычислений по описанной процедуре было получение соотношения:  $n_0 = 1.2 n_0^{Saha}$ . Таким образом, можно утверждать, что сформулированное нами ранее предположение о близости плазмы к состоянию термодинамического равновесия справедливо.

Полученная в результате численного решения уравнений (1)–(5) зависимость величины напряженности электрического поля от расстояния

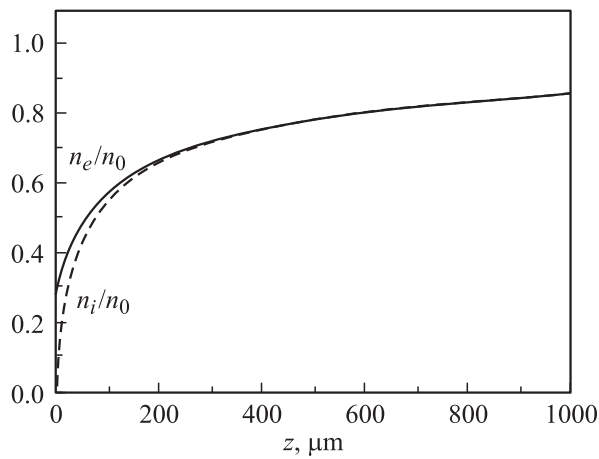
до анода  $E(z)$  представлена на рис. 2. На рис. 3 приведены зависимости  $n_e(z)$  и  $n_i(z)$ . Для наглядности указанные зависимости показаны в области непосредственно вблизи анода, так как при удалении от анода они выходят на постоянные значения. При расчете использовались экспериментальные данные: давление  $P = 96 \text{ Torr}$ , температура газа  $T_g = 1100 \text{ K}$  и плотность тока разряда  $j = 0.178 \text{ A/cm}^2$ .

Из рис. 2 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. 3).

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  $E_{loc} = L/rE$ , где  $L$  — высота, а  $r$  — радиус вершины наноуглеродного образования [2]. В работе [15] было показано, 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 наших экспериментальных данных и результатов вычислений с данными работы [15] 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



**Рис. 2.** Зависимость величины напряженности  $E$  электрического поля от расстояния до анода.



**Рис. 3.** Изменение концентраций ионов (пунктир) и электронов (сплошная линия) от расстояния до анода.



получаемых кристаллитов ( $1-2\ \mu\text{m}$ ) [2–4], это ориентирующее воздействие оказывается до окончания процесса роста пленки. Такой самоорганизующийся процесс роста приводит к возникновению специфической структуры нанографитных пленок [2–4]. Полученные результаты указывают на возможность получения нанографитных кристаллитов существенно большей длины за счет увеличения длительности процесса осаждения.

Работа выполнена при частичной поддержке INTAS (грант 04-84-297).

## Список литературы

- [1] *Fan S., Chapline M.G., Franklin N.R., Tomblor Th.W., Cassell A.M., Dai H.* // Science. 1999. V. 283. P. 512–514.
- [2] *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // ЖТФ. 2001. Т. 127. С. 89–95.
- [3] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Волков А.П., Устинов А.О.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 124. С. 58–63.
- [4] *Мухеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. С. 88–94.
- [5] *Райзер Ю.П.* // Физика газового разряда. М.: Наука, 1992. 535 с.
- [6] *Mason E.A., McDaniel E.W.* // Transport Properties of Ions in Gas. New York: John Wiley & Sons, 1988. 560 p.
- [7] *Mason E.A., Vanderslice J.T.* // Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 497–504.
- [8] *Hagelaar G.J.M., De Hoog F.J., Kroesen G.M.W.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 1452–1461.
- [9] *Ellis H.W., Pai R.Y., McDaniel E.W., Mason A., Viehland L.A.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1976. V. 17. P. 177–210.
- [10] *BOLSIG Boltzmann solver for the SIGLO-series 1.0* // CPA. Toulouse & Kinema Software, 1996.
- [11] *Pitchford L.C., O'Neil S.V., Rumble J.R.* // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 294–307.
- [12] *Van Der Donk P., Yousif F.B., Mitchell J.B.A., Hickman A.P.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 42–45.
- [13] *Hagelaar G.J.M., de Hoog F.J., Kroesen G.M.W.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 1452–1490.
- [14] *FEMLAB reference manual.* COMSOL AB. Stockholm, 2004.
- [15] *Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesingle N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J., Milne W.I.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 5308–5317.