

05;07;11

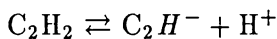
СИНТЕЗ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ УГЛЕРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© В.П.Новиков, В.П.Дымонт

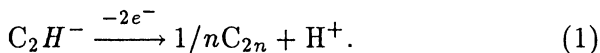
Алмазоподобные (углеродные) пленки широко используются в качестве материала полупроводниковой электроники [1], а также как износостойкие, коррозионно-стойкие, антифрикционные и оптические покрытия [2]. Практическое применение пленок стимулирует работы по совершенствованию технологий их получения. Алмазоподобные пленки получают методом пиролиза углеродсодержащих газовых смесей в плазме электрических разрядов или пламени [3]. В последнее время получил распространение метод, основанный на распылении твердых углеродсодержащих мишеней ионной бомбардировкой или лазерным пучком [4]. Все эти методы сложны в аппаратурном оформлении и неэкономичны по отношению к расходам энергии и веществ.

В данной работе предлагается принципиально новый, электрохимический метод получения алмазоподобных пленок.

В качестве базового электролита для гальванического нанесения алмазоподобных пленок нами выбран раствор ацетилена в жидком аммиаке. Выбор этой системы основан на предположении об электролитической диссоциации ацетилена в NH_3 по схеме



и возможности разряда ионов на аноде



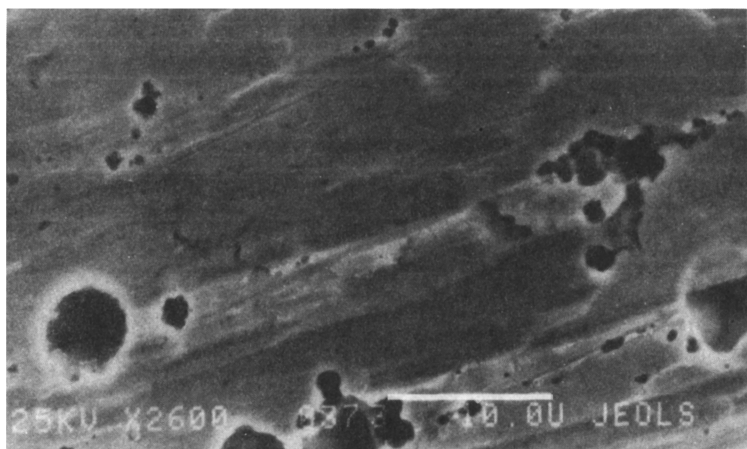
В ряде экспериментов ацетилен заменялся ацетиленидом натрия, а амиак — аминами (гидразином, диэтиламином).

Ацетилен синтезировали путем гидролиза технического ацетиленида кальция. Аммиак получали путем перегонки водного раствора аммиака марки о.с.ч. Моноацетиленид натрия синтезировали прямым взаимодействием компонентов [5].

Электрохимическую ячейку заполняли раствором ацетилена или ацетиленида натрия в жидком амиаке. К ячейке подключали источник питания в режиме стабилизации напряжения. Электролиз проводился при напряжении от 2.5



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности пленки: а — тип I, б — тип II.

до 5 В. Плотность тока составляла 10^{-3} – 10^{-5} А/см². Electroдами служили пластины фольги различных металлов площадью 1–2 см². Процесс нанесения пленки продолжался 5–20 ч. Указанные режимы позволяли получать пленки толщиной 0,5–3 мкм. Выход углерода по току в предположении протекания реакции (1) составлял $40 \pm 20\%$. Замена ацетилена моноацетиленидом натрия заметно повышала плотность тока и скорость электродного процесса. Замена аммиака аминами в электролите существенно снижала выход углерода по току ($\sim 1\%$).

В зависимости от режима электролиза на аноде образовывалась пленка одного из двух типов.

I тип — прозрачные, хрупкие. Изображение в электронном микроскопе (рис. 1, а) свидетельствует о том, что пленка гладкая и однородная по толщине. При изгибах подложки пленка растрескивалась и отслаивалась от подложки. Удельное сопротивление пленок составляло $\sim 10^8 - 10^{10}$ Ом·см.

II тип — черные, пластичные. Такие пленки имеют пластинчатую морфологию зерен (рис. 1, б). Многократный изгиб подложки с радиусом 0.1 мм не приводил к хрупкому разрушению и отслаиванию пленки. Удельное электрическое сопротивление таких пленок существенно меньше, чем прозрачных, и составляет $10^2 - 10^4$ Ом·см. Следует отметить, что пленка II типа наращивалась до толщины не более 1 мкм, после чего на ее поверхности начинала образовываться пленка I типа. Таким образом формировалась двухслойная углеродная пленка. Тип растущей пленки зависел от материала электрода, технологии его подготовки и напряжения электролиза.

Пленки всех типов, полученные как из раствора ацетилена, так и из раствора ацетилениды натрия, были инертны по отношению к сильным кислотам и щелочам и не растворялись в органических растворителях.

Полученные пленки исследовали методом электронной дифракции по схеме скользящего пучка, а также с помощью комбинационного рассеяния света на спетрофотоме-

Значения межплоскостных расстояний электролитически осажденной углеродной пленки, рассчитанные по электронной дифрактограмме, в сравнении с соответствующими значениями для кубического алмаза ($a = 0.3566$ нм)

Пленка		Алмаз	
Интенсивн.	d , нм	d , нм	$h^2 + K^2 + l^2$
о.с.	0.240	0.251	2
с.	0.201	0.206	3
сл.	0.174	0.178	4
с.	0.141	0.143	6
с.	0.121	0.126	8
о.сл.	0.117	0.118	9
сл.	0.104	0.107	12
ум.сл.	0.092	0.095	14
ум.сл.	0.089	0.089	16
ум.сл.	0.082	0.081	19

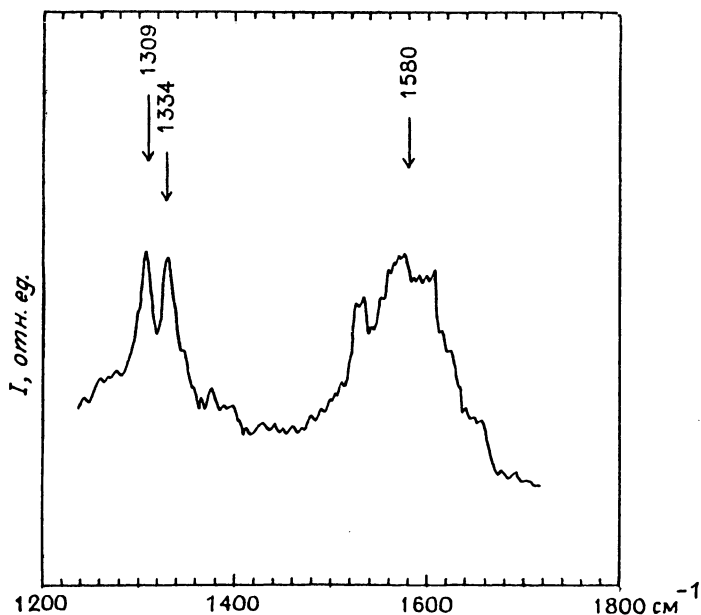


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света пленки типа I.

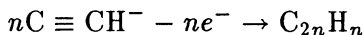
тре RAMALOG 4 фирмы SPEX (длина волны возбуждения $\lambda = 514.5$ и 488 нм).

Электронные дифрактограммы пленок типа I представляли собой систему узких колец, что свидетельствует о высокой степени их кристалличности. Межплоскостные расстояния соответствовали межплоскостным расстояниям кубической модификации алмаза (см. таблицу).

Типичный для полученных пленок спектр комбинационного рассеяния света приведен на рис. 2. Наблюдается узкая (~ 15 см $^{-1}$) полоса, соответствующая алмазной фазе 1334 см $^{-1}$, а также широкая полоса с максимумом при 1580 см $^{-1}$, характерная для аморфного углерода.

Исходя из приведенных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что нами электрохимическим методом получены поликристаллические алмазоподобные пленки.

Электрохимическое окисление ацетиленид-иона на аноде



обеспечивает в простейшем варианте образование гидрогенизированного углерода с содержанием водорода 33.3 ат.%. Как известно, гидрогенизированный до такой степени углерод может существовать только в аморфном состоянии [5].

Образование высококристаллической пленки косвенно свидетельствует о низком (< 7 ат.%) содержании водорода и, следовательно, о наличии механизма дегидрирования при росте кристаллической углеродной фазы.

Принципиально важным является вопрос о преимущественном росте алмазоподобной пленки при условиях, термодинамически более выгодных для роста фазы графита. Рассматривая этот вопрос, необходимо принять во внимание то обстоятельство, что электролиз является существенно неравновесным процессом. Согласно правилу ступеней Освальда, при синтезе в неравновесных условиях образование фаз начинается с наименее стабильной из них. Отметим еще два условия, благоприятствующих росту фазы алмаза в данном эксперименте:

— возможность захвата растущей пленкой водорода и азота, стабилизирующих SP^3 -конфигурацию углерода [6];

— низкие температуры синтеза, сближающие термодинамические потенциалы фаз алмаза и графита.

Таким образом, в работе установлена возможность получения углеродных, в том числе алмазоподобных, пленок электрохимическим методом. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с существующим. Отметим некоторые из них:

1. Аппаратурная простота и экономичность по отношению к расходу энергии и материалов.

2. Простота осуществления легирования и модификации структуры пленки за счет варьирования состава электролита и плотности тока.

3. Низкая температура протекания процесса (-55°C) при высокой степени его неравновесности создает благоприятные условия зарождения новых метастабильных форм углерода.

Список литературы

- [1] Hoover D.S., Lynn S.-Y., Gard D. // Solid State Technol. 1991. V. 34. N 2. P. 89-92.
- [2] Tsai H.-C., Bogy D.B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. N 6. P. 3287-3312.
- [3] Bachmann P.K., Leers D., Lidtin H. // Diamond and Related Materials. 1991. V. 1. N 1. P. 1-12.
- [4] Mc Kenzie D.R., Muller D. et al. // Diamond and Related Materials. 1991. V. 1. N 1. P. 51-59.
- [5] Коттон, Уилкинсон Дж. // Современная неорганическая химия. М., Мир. 1969. 494 с.
- [6] Angus J., Jansen F. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1988. V. 6. N 3. P. 1778-1782.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АНБ

Поступило в Редакцию
22 января 1996 г.