

06

## Получение и диагностирование планарных сотовых углеродных структур

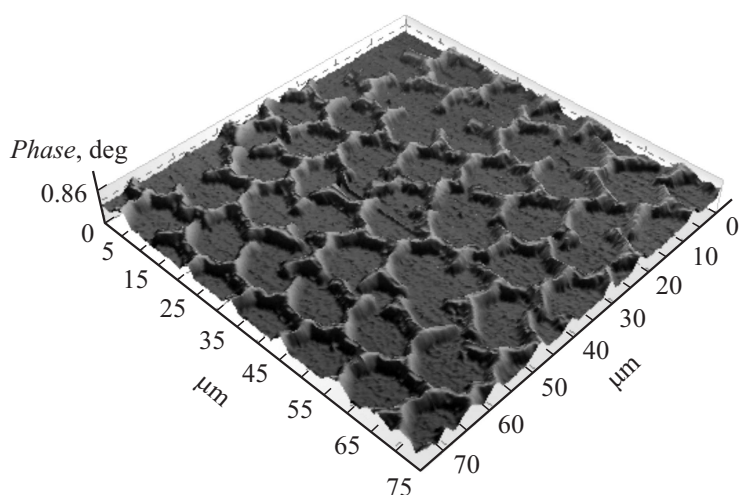
© Д.А. Усанов, А.В. Скрипаль, Р.К. Яфаров

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского  
E-mail: UsanovDA@info.sgu.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2014 г.

Получена с использованием неравновесной высокоионизованной СВЧ-плазмы низкого давления новая планарная углеродная структура, атомы углерода в которой находятся в состоянии как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -гибридизации. С использованием ближнеполевой СВЧ- и атомно-силовой микроскопии показано, что полученная углеродная структура является макроскопическим образованием сотовой архитектуры с размерами гексагональной макроячейки  $7.5\text{--}9.0\ \mu\text{m}$  и толщиной стенки у основания  $3.0\text{--}4.0\ \mu\text{m}$ . Установлено, что отличительной особенностью подобной структуры является наличие разрывов стенок гексагональных макроячеек.

Научно-технические проблемы при создании и характеризации наноструктур для применения в нанoeлектронике связаны со структурированием низкоразмерных материалов в масштабе нескольких параметров кристаллических решеток. Получение такого рода наноструктур требует разработки новых методик и технологий их создания и диагностирования. Другой подход в создании подобных структур связан с поиском и разработкой технологических процессов, протекание которых обусловлено природными особенностями самих материалов, выражающихся в создании заданных архитектурных форм с использованием явлений молекулярной самосборки и/или самоорганизации [1]. Для увеличения выхода годных микроструктур и приборов очень важно диагностировать наличие скрытых (подповерхностных) дефектов в используемых при создании устройств материалах и локализацию дефектов с возможно более высокой точностью и в короткое время. Такие возможности открываются, в частности, при использовании ближнеполевой СВЧ-микроскопии [2,3]. Область применения ближнеполевой диагностики охватывает широкий круг практических задач современной электроники, материаловедения, дефектоскопии, медицины.



**Рис. 1.** Фазоконтрастная визуализация углеродного покрытия с использованием сканирующей зондовой ближнеполевой СВЧ-микроскопии.

Целью работы являлось получение методом плазмохимического осаждения с использованием неравновесной высокоионизованной СВЧ-плазмы низкого давления планарных углеродных структур и исследование их характеристик.

Осаждение углеродных покрытий проводилось в вакуумной установке с использованием ионно-плазменного СВЧ-источника на частоте 2.45 GHz [4]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля имели значения соответственно 250 W и 875 Gs (0.0875 T). Осаждение осуществлялось на стеклянные подложки с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении 0.05 Pa. Это обеспечивало выполнение условий существования электронного циклотронного резонанса. Степень ионизации СВЧ-плазмы определялась по токовой характеристике с использованием двухзондового метода [5] и составляла около 5%, что более чем на 2 порядка превышает степень ионизации плазмы в режиме постоянного тока или ВЧ-разряда. Подложки в экспериментах нагревались до температуры  $300 \pm 10^\circ\text{C}$ . Исследования углеродных пленочных покрытий осуществлялись с использованием зондовых методов атомно-силовой, электронной и ближнеполевой СВЧ-

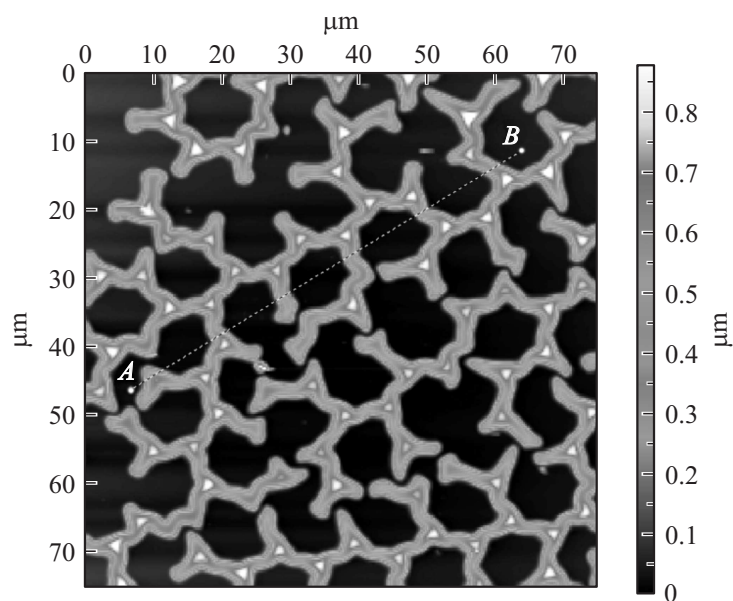
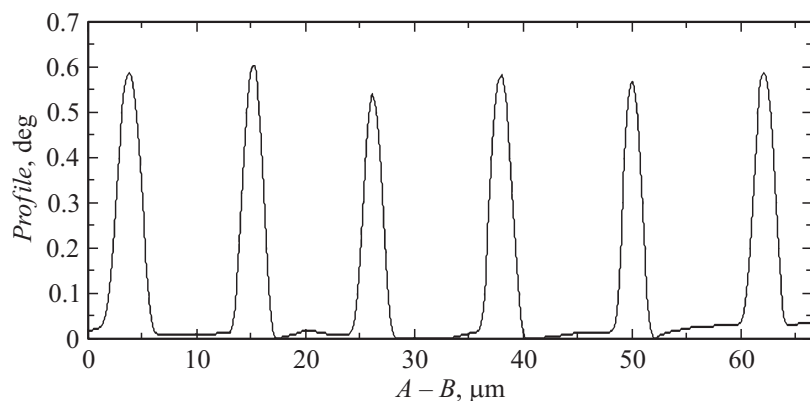


Рис. 2. АСМ-изображение углеродного покрытия.

микроскопии, а также метода комбинационного рассеяния света (КРС). Для получения спектров КРС использовалось излучение лазера с длиной волны 473 nm при времени позиционирования 35 ms.

На рис. 1 и 2 приведены изображения осажденных в микроволновой плазме паров этанола самоструктурированных углеродных пленочных покрытий, полученных с использованием сканирующих зондовой ближнеполевой СВЧ-микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) соответственно. Результаты анализа изображений ближнеполевой СВЧ-микроскопии показали, что углеродные покрытия представляют собой планарные макроячейки гексагональной конфигурации, напоминающие по форме ячейки в монослоях графита и образующие на стекле в совокупности сотовую структуру с прозрачными в видимом диапазоне „окнами“. АСМ-изображения этих же планарных пленочных структур, полученных с использованием сканирующего зондового атомно-силового микроскопа AFM5600 Agilent Technologies, показали, что



**Рис. 3.** Профиль АСМ-изображения углеродного покрытия вдоль прямой  $A-B$  на рис. 2.

размер отдельной гексагональной макроячейки сотовой структуры составляет  $7.5-9.0 \mu\text{m}$ , что в несколько десятков тысяч раз превышает размер аналогичной по форме гексагональной ячейки в монослое графита ( $a \approx 0.142 \text{ nm}$ ,  $d \approx 0.246 \text{ nm}$ ). Стенки, разделяющие макроячейки, имеют в сечении вид треугольника с радиусом закругления  $\sim 100-400 \text{ nm}$ , высотой около  $0.6 \mu\text{m}$  и толщиной основания  $3.0-4.0 \mu\text{m}$  (рис. 3). Отличительной особенностью подобных сотовых планарных структур является наличие разрывов в стенках гексагональных ячеек (замкнутые гексагональные ячейки отсутствуют). Разрывы стенок в ячейках могут составлять от нескольких нанометров до единиц микрометров.

Исследования полученных образцов методами электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе „МИРА-П“ показали в полученных образцах наличие интенсивной катодолюминесценции в видимом спектральном диапазоне. Как известно, это свидетельствует о том, что атомы углерода в полученной структуре находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, как в алмазе или метане [6,7]. Эти результаты коррелируют с данными комбинационного рассеяния света (КРС). Для полученных углеродных покрытий характерным являлось наличие двухпикового спектра: достаточно сильной и узкой линии в области  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , которая подтверждает присутствие атомов углерода в со-

стоянии  $sp^3$ -гибридизации (структура алмаза), и второго, более слабого пика в области  $1580\text{ см}^{-1}$ , который обусловлен присутствием атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией валентных связей в форме графита, как кристаллического, так и аморфного [8,9].

Поскольку при использовании метода плазмохимического осаждения с использованием неравновесной высокоионизованной СВЧ-плазмы низкого давления рабочим веществом является этанол, то при разложении этанола в плазме газового СВЧ-разряда образуется водород, который хемосорбируется на поверхности растущей пленки в виде групп С–Н. Такие пленки являются аморфными гидрогенизированными пленками ( $a\text{-C:H}$ ) и содержат кроме атомов углерода, находящихся в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -валентном состоянии гибридации, также связанный водород в виде групп С–Н.

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой в работах [10,11], графитовые атомные кластеры с  $sp^2$ -валентным состоянием распределены внутри  $sp^3$ -напряженно-связанной жесткой сетки — матрицы, в которой доминируют смешанные связи и которая определяет туннельный барьер между ними. Размер углеводородных кластеров с  $sp^2$ -валентным состоянием может изменяться от 4 до 100 nm в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения. Уменьшение содержания в пленках  $a\text{-C:H}$  слабосвязанного водорода в виде групп СН способствует образованию двойных связей  $\text{C}=\text{C}$  и увеличению размера  $\pi$ -связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Присутствие в структуре пленок групп СН в  $sp^3$ -состоянии, напротив, способствует уменьшению размеров  $\pi$ -связанных кластеров и локализации их  $\pi$ -электронов в результате повышения туннельного барьера между ними. С уменьшением содержания групп СН в  $sp^3$ -состоянии, плотность упаковки структуры пленок  $a\text{-C:H}$  повышается.

В соответствие с этими представлениями и полученными спектрами КРС углеродных образцов с сотовыми макроячейками отсутствие полосы  $1250\text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС, полученных в СВЧ-плазме паров этанола пленок  $a\text{-C:H}$ , обусловленной колебаниями связей  $\text{C}-\text{C}$  в узлах разветвления структуры, делает пик в области  $1330\text{ см}^{-1}$  более узким и сильным по сравнению с пиком в области  $1580\text{ см}^{-1}$ , который указывает на присутствие в пленках атомов углерода  $sp^2$ -состояний. Такая трансформация пиков свидетельствует об увеличении размера ячейки  $sp^3$ -связанной матрицы и протяженности  $sp^2$ -кластеров, распределенных

внутри этой матрицы, и уменьшении содержания групп СН в  $sp^3$ -состоянии [8]. Это, в свою очередь, должно способствовать увеличению размеров  $\pi$ -связанных углеводородных кластеров и локализации их системы сопряжения.

Согласно полученным экспериментальным данным, при определенных соотношениях размеров кластеров атомов углерода в пленках  $a$ -С:Н, находящихся в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -валентном состоянии гибридизации, регулирование которых осуществляется количеством связанного углерода в растущей пленке, при определенных толщинах этих пленок возможно формирование наблюдаемой сотовой макроячейистой структуры из различных ветвящихся цепей, которые вместе с другими подобными им ветвящимися цепями образуют квазизамкнутую сотовую углеродную гексагональную макроструктуру. Линейные размеры подобных цепей могут достигать  $100 \mu\text{m}$ . Движущей силой данного процесса является минимизация свободной энергии системы за счет установления равновесия между внутренними сжимающими напряжениями, обусловленными присутствием групп атомов углерода в  $sp^3$ -валентном состоянии гибридизации и образованием сильных двойных связей С=С, которое сопровождается увеличением размера  $\pi$ -связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Эти процессы позволяют реализовать новый низкотемпературный ( $200\text{--}300^\circ\text{C}$ ) метод плазмохимического осаждения углеродных покрытий, представляющих собой планарную сотовую структуру с гексагональными макроячейками на подложках из стекла и кремния. Используемая температура синтеза при этом в 2–3 раза ниже, чем в методе CVD (химическое парофазное осаждение), и совместима с процессами полупроводниковой электроники. Другим достоинством метода является возможность получения покрытий непосредственно на диэлектрических подложках. Это позволяет получать покрытия на таких подложках, как стекло, пластики и т. д.

Таким образом, впервые получена методом плазмохимического осаждения с использованием неравновесной высокоионизованной СВЧ-плазмы низкого давления и исследована с помощью сканирующей зондовой ближнеполевой СВЧ- и атомно-силовой микроскопии новая планарная углеродная структура, атомы углерода в которой находятся в состоянии как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -гибридизации. Показано, что полученная углеродная структура является макроскопическим образованием сотовой архитектуры с микронными размерами гексагональной макроячейки.

Проведенные исследования продемонстрировали высокую чувствительность методики ближнеполевого СВЧ-зондирования к изменению параметров морфологии исследуемых планарных структур, которая сравнима с чувствительностью зондовой атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 1376 и 1575).

## Список литературы

- [1] *Нанотехнологии* в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. 448 с.
- [2] *Усанов Д.А.* Ближнеполевая сканирующая СВЧ-микроскопия и области ее применения. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2010. 100 с.
- [3] *Usanov D.A., Nikitov S.A., Skripal A.V., Abramov A.V., Bogolubov A.S., Korotin B.N., Feklistov V.B., Ponomarev D.V., Frolov A.P.* // Proceedings of the 41th European Microwave Conference. 9–14 October 2011. Manchester, UK. P. 210–213.
- [4] *Яфаров Р.К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
- [5] *Чен Ф.* // Диагностика плазмы / Под ред. Р. Халдстоуна и С. Леонарда. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. С. 94–164.
- [6] *Алмазы* в электронной технике. Сб. ст. / Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
- [7] *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 11. С. 89–95.
- [8] *Коншина Е.А.* // ФТП. 1999. Т. 33. В. 4. С. 469–475.
- [9] *Пул Ч.П., Оуэнс Ф.Дж.* Нанотехнологии / Пер. с англ. под ред. Ю.И. Головина. 2-е изд., доп. М.: Техносфера, 2005. 334 с.
- [10] *Robertson J.* // Adv. Phys. 1986. V. 35. N 4. P. 317–374.
- [11] *Robertson J.* // Surf. Coat. Technol. 1992. V. 50. P. 185–203.