Самоорганизация наноалмазных кристаллитов в неравновесной СВЧ-плазме низкого давления

© Р.К. Яфаров

04:05:09:12

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники РАН, 410019 Саратов, Россия e-mail: pirpc@renet.ru

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2006 г.)

Обнаружены эффекты самоорганизации алмазных нанокристаллитов в полимероподобных углеводородных пленках, образующихся в неравновесной СВЧ-плазме паров некоторых углеродсодержащих веществ при низких температурах подложки. Исследована природа этого явления. Определены условия образования и роль углеводородной матрицы в процессе получения наноалмазных кристаллитов, способы управления их размером и концентрацией.

PACS: 52.77.-j, 81.07.-b

Введение

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий в мире возрос интерес к нано- или ультрадисперсным алмазам. Благодаря сочетанию аномально высоких значений твердости, теплопроводности, а также дисперсности, химической инертности и адсорбционной активности, обусловленной предельно высоким значением числа нескомпенсированных связей на поверхности наноалмазов, наиболее перспективным является их применение в качестве сорбентов, катализаторов, накопителей электроактивных водорода и кислорода в топливных элементах, твердых антифрикционных смазок, а также в виде наполнителей в специальных полимероалмазных композициях, керамических и резинотехнических изделиях, а также клеях и др. [1].

Современные технологии получения алмазных субмикропорошков, как правило, весьма трудоемки, связаны с использованием статических сверхбольших давлений и температур или энергии взрыва [2]. Исходным сырьем для их получения послужил углерод взрывчатых веществ, а высокое давление и температура, необходимые для образования структуры алмаза из атомов углерода, достигались в процессе самого взрыва. Короткое время взрыва определяет малый размер алмазных кристаллов.

Полученный взрывными методами алмазографитовый порошок требует проведения специальных операций химической очистки по выделению ультрадисперсных алмазов. Кроме того, такие порошки, особенно наиболее мелкие, при высушивании интенсивно агрегатируют в прочные образования, поэтому их рекомендуется сохранять в виде суспензий.

Взрывные технологии имеют ряд существенных недостатков, главный из которых — обеспечение соответствующей дорогостоящей инфраструктурой и необходимость использования взрывчатых веществ и определенных гигиенических условий. По этим причинам разработка "невзрывных" технологий синтеза наноалмазных материалов имеет важное прикладное и фундаментальное значение. Целью работы является поиск и исследование условий и механизмов синтеза наноалмазных материалов при нижких значениях давления и температуры.

Методика и результаты экспериментов

Осаждение углеродных пленочных материалов осуществлялось в плазме паров этанола в СВЧ газовом разряде на стеклянную подложку в установке, описанной в работе [3]. СВЧ-мощность, вводимая в источник плазмы, составляла 250 W. Толщину осажденных пленок определяли с использованием эллипсометрического лазерного и интерференционного микроскопов. Детальное изучение микротопографии поверхности пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ), их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3.0. Толщина пленок составляла 0.25-0.3 µm. Исследовались зависимости скорости осаждения, фазовый состав, различные электрофизические свойства углеродных пленок от температуры подложки при различных давлениях паров рабочего вещества в СВЧ-плазме.

На рис. 1 приведены зависимости скорости осаждения углеродных пленок в СВЧ-плазме от температуры подложки при различных значениях давления паров этанола. Углеродные пленки, полученные при низкой температуре подложек (от комнатной до 150-200°С) для давления паров этанола в интервале 0.01-5 Ра, представляли собой мягкий пористый материал, состоящий из скопления полимероподобных, слабо связанных между собой агрегатов. В рентгенограммах этих пленок хорошо выраженных пиков, характерных для какойлибо кристаллической фазы углерода, их электрическое сопротивление не фиксировалось. Мягкие пленки характеризовались высокой устойчивостью к физическому распылению ионами аргона энергией до 300 eV. В результате вакуумного отжига при 400°С в течение 1 h они приобретали некоторую электропроводность. Наиболее эффективно удаление этих пленок осуществлялось в



Рис. 1. Зависимости скорости осаждения углеродных пленок различного фазового состава от температуры подложки для различных давлений паров этанола в СВЧ-плазме (• — 5, ▼ — 1, ■ — 0.1, ▲ — 0.05 Ра).

СВЧ-плазме при использовании кислородсодержащей плазмообразующей среды.

С увеличением температуры подложки скорость осаждения мягких пленок уменьшалась, а сами пленки постепенно становились твердыми и, в зависимости от давления паров этанола, светлыми (прозрачными) или темными. На рентгенограммах светлых пленок, имеющих коэффициент прозрачности 98-100% и полученных при давлении паров этанола 5-0.5 Ра, в интервале углов сканирования рентгеновских лучей $2\Theta = 51 - 60^{\circ}$ обнаруживался ряд ярковыраженных пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям d = 2.03, 2.06, 2.137, 2.111, 2.19 Å, которые характерны для фаз алмазоподобного вещества с гексагональными решетками C(20H), C(16H), C(2H) — лонсдейлит и алмаза с кубической решеткой ($d = 2.06^{\circ} \text{ Å}$) с отражением от грани (111). Эти пленки имели высокое электросопротивление (до $10^7 \,\Omega \cdot m$) и хорошую адгезию к подложке.

Для давления паров 0.05 Ра и ниже полимероподобные углеводородные пленки с увеличением температуры трансформировались в темные — графитовые — с коэффициентом прозрачности 40–70%. На типичных рентгенограммах этих пленок доминирующим был пик с межплоскостным расстоянием d = 3.36 Å, который соответствует отражению от грани (002) кристаллической фазы графита. Кроме того, наблюдавшиеся рядом с этим основным пиком более мелкие сопутствующие пики свидетельствуют, по-видимому, о существовании того же графита, но с дефектной упаковкой слоев [4]. Такие пленки имели электрическое сопротивление, характерное для графита, которое не превышало нескольких десятков $\Omega \cdot m$.

Нагрев и выдержка в вакууме твердых углеродных пленок в течение 2 h при температуре 350-400°С не влияли на их фазовый состав.

Результаты рентгеноструктурного анализа для углеродных пленок, осажденных в микроволновой плазме паров этанола при фиксированном ускоряющем потенциале на подложкодержателе — 300 V, представлены на рис. 2 в виде диаграммы полиморфных превращений. Из диаграммы следует, в частности, что минимальные температуры, при которых наблюдается появление графитовой фазы, на 50-70°C выше, чем минимальные температуры, ответственные за появление алмазоподобной фазы. (Отметим, что СВЧ-плазма с электронноциклотронным резонансом (ЭЦР) в области давлений ниже 0.1 Ра характеризуется, как известно, и более высокими степенью ионизации (5-7%) и энергией электронов.) В области давлений паров этанола от 0.05 до 0.1 Ра при температуре свыше 250°C составом полученной пленки является графит — алмазоподобная фаза (область 6 на рис. 2). В этой области давлений паров этанола с увеличением температуры вместо мягких полимероподобных углеводородных образовывались пленки, на типичных рентгенограммах которых, кроме кристаллических фаз графита, в интервале углов $2\Theta = 51-60^{\circ}$, наиболее интенсивными были рефлексы с d = 2.13 Å, принадлежащие алмазоподобной фазе С(2ОН). Детальное изучение с помощью атомносиловой микроскопии микротопографии мягких полимероподобных пленок показало, что их поверхность на микроскопическом уровне не является однородной (рис. 3). Эти пленки представляют собой гетерофазную систему, где в аморфной углеводородной матрице рассеяны кристаллические микровыступы в форме пирамид с диаметрами оснований от 0.25 до 0.5 µm и высотой от 4-5 до 100 nm (рис. 4).



Рис. 2. Диаграмма полиморфных превращений в углеродных пленках, осажденных из паров этанола в СВЧ-плазме давления: *1* — полимер; *2* — графит; *3* — алмазоподобная фаза; *4* — полимер-графит; *5* — полимер-алмазоподобная фаза; *6* — графит-алмазоподобная фаза.

Журнал технической физики, 2007, том 77, вып. 1



Рис. 3. АСМ-изображение микротопографии углеродной полимероподобной пленки с включениями алмазоподобных микрокристаллитов, осажденной в СВЧ-плазме (P = 1 Ра, $T = 50^{\circ}$ С). Масштаб: $X:1, Y:4, Z:0.01 \, \mu$ m.



Рис. 4. АСМ-изображение алмазоподобного микрокристаллита в полимерной углеводородной матрице. Масштаб: *X*:0.1, *Y*:0.1, *Z*:0.01 µm.

На рис. 5 приведены зависимости концентрации кристаллитов размером более 50 nm на поверхности полимероподобной пленки от температуры подложки для различных значений давления паров этанола в СВЧплазме. Можно видеть, что в области низких температур данные зависимости хорошо коррелируют с зависимостями скорости осаждения углеродных пленок (рис. 1). При этом концентрации кристаллитов, так же как и скорости осаждения, практически линейно уменьшались с ростом температуры от $1.0 \cdot 10^8$ до $1.0 \cdot 10^5$ cm⁻². Скорости уменьшения концентраций и температура, названная нами критической, при которой еще фиксировались отдельные кристаллиты, зависели от давления паров рабочего вещества. Критическая температура для различных давлений паров этанола составляла от 250 до 150°C и соответствовала температурам, при которых заканчивался переход от осаждения кристаллитов в полимероподобных мягких пленках к сплошным твердым пленкам. При этих значениях температуры на макроскопическом уровне при визуальном осмотре пленки содержали сначала одновременно участки желтого и прозрачного (или темного) пространства, которые затем, по мере повышения температуры подложки, переходили в сплошные светлые (или темные). Из приведенных на рис. 5 зависимостей следует также, что количество крупных кристаллитов (размером более 50 nm) с увеличением температуры подложки сокращается. Это противоречит гетерогенной теории зародышеобразования, согласно которой с увеличением температуры подложки размер зерна конденсирующейся пленки должен увеличиваться [5].

Изучение размеров и распределения кристаллитов в объеме углеводородной матрицы осуществлялось методом их экстракции за счет удаления углеводородной компоненты в СВЧ-плазме осушенного воздуха. Контролировались толщина удаленного слоя, а также с помощью анализа данных со сканирующего АСМ изменения размеров и поверхностной концентрации кристаллитов в оставшейся матрице.

На рис. 6 приведены зависимости высоты экстрагированных микрокристаллитов от толщины удаленного углеводородного слоя (h) в воздушной плазме при давлении 0.05 и 1 Ра и потенциалах на подложкодержателе "+" и "-" 300 V для пленок с исходной толщиной 1.2 и 0.4 µm. Можно видеть, что максимальная высота кристаллитов, экстрагированных при P = 0.05 Ра, в тонких пленках в 1.5 раза больше, чем в толстых и достигает 120 nm. При увеличении давления до 1 Ра их высота уменьшается. Влияние знака потенциала подложкодержателя на размер кристаллитов при этом исчезает. Это обусловлено уменьшением степени ионизации плазмы с увеличением давления газа. Поэтому изменение знака потенциала на подложкодержателе при P = 1 Ра практически не влияет на вид частиц, поступающих на пленку в процессе ее травления. Уменьшение ионной составляющей (ионов кислорода) приводит, по-видимому, к уменьшению селективности травления микрокристаллической и углеводородной фаз и, как следствие, к уменьшению размеров экстрагированных кристаллитов. Большое различие в размерах экстрагированных кристаллитов и толщины удаленного слоя матрицы свидетельствует о том, что кристаллиты при их формировании в процессе осаждения углеводородной матрицы хаотично возникают,



Рис. 5. Зависимости концентрации нанокластеров размером более 50 nm на поверхности углеродной пленки от температуры подложки для различных давлений паров этанола в плазме: *1* — 0.05; *2* — 0.1; *3* — 5; *4* — 1 Ра.

6



Рис. 6. Зависимости высоты кристаллитов от толщины стравленного слоя углеводородной матрицы при различных режимах и исходной толщине слоев: I - d = 1.2, U = -300, P = 0.05; 2 - 0.4, -300, 0.05; 3 - 0.4, +300, 0.05; $4 - 0.4 \,\mu$ m, +300 V, 1 Pa.



Рис. 7. Зависимости поверхностной концентрации нанокристаллитов от толщины стравленного слоя углеводородной матрицы при различной исходной толщине слоя (напряжение на подложкодержателе — 300 V, P = 1 Pa): 1 - d = 1.2, $2 - 0.4 \,\mu$ m.

растут до определенных размеров, а затем "замуровываются" в ней, а не пронизывают ее [6]. Из экспериментов просматривается сильное влияние подложки: чем ближе слой углеводородной матрицы к твердой подложке, тем меньше размеры образующихся в нем кристаллитов. С увеличением толщины углеводородного слоя размер кристаллитов увеличивается. Однако при большой толщине матрицы их размер вновь уменьшается, о чем свидетельствует меньший размер кристаллитов в углеводородной пленке толщиной $1.2 \,\mu$ m, по сравнению с такой же пленкой толщиной $0.4 \,\mu$ m.

Величина и характер изменения поверхностной концентрации экстрагированных микрокристаллитов также зависят от режима удаления и исходной толщины пленки (рис. 7). В приповерхностных слоях тонких пленок она, как правило, имеет бо́льшую величину и может достигать $1.0 \cdot 10^8$ cm⁻². В слоях, близких к твердой подложке, концентрация кристаллитов меньше. В толстых пленках концентрация и размер микрокристаллитов в зависимости от глубины стравленного слоя изменяются мало.

Обсуждение результатов

Образование нанокомпозитных углеродных материалов в СВЧ-плазме согласуется с известными данными [7], согласно которым при конденсации углеводородного пара из газовой фазы, активированной электрическим разрядом, на холодной подложке формируется аморфный слой. Его свойства резко отличаются от свойств графита и скорее приближаются к свойствам алмаза, который, как известно, метастабилен при низких давлениях. Метастабильность алмаза является следствием того, что преобладающими при его образовании являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики. Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах образование алмазной фазы обусловлено тем, что процесс конденсации при использовании СВЧ-плазмы происходит так же, как и при детонационном синтезе наноалмазов в неравновесных условиях. Ее применение в диапазоне давлений паров этанола от 0.05 до 5 Ра позволяет создавать сверхбольшие пересыщения при термоударе на холодной подложке ионов и возбужденных атомов углерода с широким энергетическим спектром. При этом вероятность зарождения наноалмаза возрастает, поскольку энергия образования его относительно простой кристаллической решетки гораздо ниже энергии образования сложной гексагональной решетки графита. Кроме того, известно, что прочность межатомных связей в кристалле графита значительно превышает прочность связей в алмазе. По этим причинам, в частности, в построенной на рис. 2 диаграмме полиморфных превращений, обусловленной кинетическими факторами, образование графитовой фазы, обладающей слоевым механизмом роста (область 2), происходит при более энергоемких условиях: высоких температурах подложки, энергии электронов и степени активации плазмы, но при более низких давлениях паров и пересыщениях. В переходной области между осаждениями алмаза и графита (область 6 на рис. 2) пленки представляют собой гетерофазную систему, где в аморфной углеграфитовой матрице распределены кристаллиты алмаза, мелкокристаллического графита и других кристаллических модификаций углерода.

При низкой температуре подложки одновременно с наноуглеродной кристаллической фазой конденсируются продукты неполного разложения этанола, а также моле-

кулярных продуктов вторичных реакций, протекающих в СВЧ углеводородной плазме паров исходного рабочего вещества (область 1 на рис. 2). Результаты (рис. 3–7) свидетельствуют о том, что эти процессы не являются не зависимыми друг от друга. Так, благодаря осаждению мягких полимероподобных пленок процесс образования наноуглеродной кристаллической фазы перестает быть гетерогенным — с увеличением температуры подложки размер и концентрация кристаллитов в углеводородной матрице уменьшаются. То же происходит и при уменьшении толщины слоя углеводородной пленки. Причиной этого в обоих случаях является уменьшение пересыщения активированной углеводородной компоненты, ответственной за образование наноуглеродных кристаллитов. Поэтому концентрация кристаллитов при минимальной температуре процесса 50°С является для всех давлений рабочего вещества в плазме наибольшей (рис. 5). С увеличением температуры подложки замедляется осаждение углеводородной пленки, что объясняется возрастанием вероятности отражения частиц газовой фазы от подложки. Причем это имеет место для частиц, образующих как углеводородную матрицу, так и наноуглеродные кристаллиты в ней. Поэтому в очень тонких и прилегающих к твердой подложке слоях углеводородной матрицы размер и концентрация кристаллитов очень низкие.

С увеличением толщины осажденной углеводородной матрицы процессы обратного рассеяния активированных атомов углерода в газовую фазу, ответственных за образование кристаллитов уменьшаются. Это может быть обусловлено упругим рассеянием отраженных от твердой подложки активированных атомов углерода на нейтральных атомах углерода и водорода, входящих в структуру углеводородной матрицы. В этих случаях слои углеводородной пленки являются накопителями активированных углеродных атомов. В результате этого в углеводородной пленке увеличивается их концентрация и степень пересыщения, и, как следствие, образуются кристаллиты с большими размерами и плотностью распределения. При достаточно большой толщине углеводородной матрицы (возможно, из-за рекомбинационных процессов в результате возрастания траекторного пробега активированных плазмой углеродных атомов до твердой отражающей подложки) темп нарастания и степень пересыщения активной углеродной компоненты вновь уменьшается. Таким образом, осуществляется регулирующая роль углеводородной матрицы в процессе образования наноуглеродных кристаллитов. Этим определяется, по-видимому, и оптимальная толщина углеводородной пленки, при которой концентрация и размер кристаллитов имеют максимальные значения.

Следует отметить, что данная модель образования наноуглеродных кристаллитов внутри углеводородной матрицы не является гетерогенной. В частности, протеканию описанных "накопительных" процессов внутри углеводородной пленки способствует ее мягкая наутинообразная структура в виде наноразмерной каркасной матрицы, на С-С-связях которой поддерживаются образующиеся наноуглеродные кристаллиты. Анализ других возможных моделей образования нанокристаллитов внутри углеводородной матрицы, например, прорастающих от твердой подложки, "замуровывающихся" и вновь возникающих на поверхности образующейся углеводородной матрицы и др., показывает их неадекватность имеющимся экспериментальным данным.

Установленные значения критических температур, при которых заканчивался переход от осаждения кристаллитов в полимероподобных мягких пленках к сплошным твердым пленкам (рис. 1, 5), соответствуют значениям, выше которых атомы молекулярного потока, формирующие углеводородную пленку, полностью отражаются от подложки. Увеличение давления паров рабочего вещества приводит к тому, что атомы, испаряющиеся с подложки, захватываются частицами молекулярного потока и вновь осаждаются на нее. Поэтому критическая температура, при которой еще наблюдается образование наноуглеродных кристаллитов, а также максимальная их концентрация, тем больше, чем выше давление пара и плотность потока падающих на подложку частиц. Исключением является зависимость концентрации кристаллитов от температуры для давления паров 1 Ра, при котором, по-видимому, реализуются оптимальные кинетические условия зарождения и роста нанокристаллической фазы в углеводородной матрице. Этот режим, как следует из экспериментов, характеризуется наибольшей критической температурой и самой высокой плотностью нанокристаллитов, хотя общая тенденция изменения концентрации от температуры остается прежней.

Появление максимума концентрации наноуглеродных кристаллитов при 300°C для давления ниже 0.1 Ра объясняется теми же кинетическими факторами, но уже в условиях преимущественного осаждения графита.

Как известно, в связи с особенностями кристаллической решетки у графита преобладающим является слоевой механизм роста, а у алмаза — нормальный [8]. Поэтому снижение температуры подложки при сохранении плотности потока частиц на поверхность, уменьшая подвижность поверхностных атомов, или улучшая условия прилипания активированных частиц плазмы, ухудшает условия для формирования графитовой структуры. Снижение температуры, естественно, приводит к снижению степени кристалличности конденсата и к сосуществованию в нем межатомных связей с различным типом гибридизации атомных орбиталей. Поэтому следует ожидать, что для всех давлений паров рабочего вещества в СВЧ-плазме, включая давления, при которызхв при высоких температурах наблюдалось осаждение графитоподобных пленок (область 2 на рис. 2), с уменьшением температуры подложки в углеводородной матрице наноуглеродные кристаллиты будут иметь преимущественно алмазоподобную микроструктуру.

Заключение

1. Определены области кинетических преимуществ при получении пленочных углеродных материалов различных аллотропных модификаций в неравновесной СВЧ-плазме паров этанола низкого давления.

2. На основе обнаруженных эффектов самоорганизации и полиморфных превращений, обусловленных кинетическими факторами, получены нанокомпозитные алмазно-графитовые и алмазно-углеводородные материалы с регулируемыми концентрацией и размерами вертикально связанных наноалмазных кристаллитов от 4–5 до 100 nm в гетерофазной матрице.

3. Установлено существование "охлаждающего" эффекта для атомов и ионов углерода, поступающих из плазмы в углеводородную (паутинообразную) мягкую пленку. "Охлаждение" осуществляется за счет хаотичных квазиупругих столкновений с атомами полимероподобного материала пленки, препятствующих выходу из нее.

4. Алмазообразование внутри углеводородных пленок осуществляется по гомогенному механизму (аналог капиллярной конденсации в порах).

По сравнению с существующими методами синтеза наноалмазов данная технология получения наноалмазных пленочных материалов в неравновесной СВЧплазме совместима с технологическими процессами микроэлектронного производства. При этом обеспечивается возможность управления размерами и распределением концентрации наноалмазов в объемной матрице, позволяя создавать структуры с заданными градиентными свойствами. Благодаря погруженности наноалмазов в каркасную углеводородную матрицу имеются широкие возможности для непосредственного их нанесения на любые подложки и детали, а также для модификации и управления поверхностными свойствами наноалмазов при использовании в качестве накопителя газовой массы в топливных элементах. Наноалмазные кристаллиты в полимерной матрице представляют собой новый и весьма перспективный исходный материал для получения объемных аккумуляторов водорода. В отличие от детонационных наноалмазов, погруженность наноалмазов в уникальную по своим функциональным свойствам углеводородную матрицу исключает возможность их агрегатирования в прочные образования, которые в случае сухих порошкообразных наноалмазов нуждаются в дополнительной подготовке сухого продукта при изготовлении паст путем механического дробления.

Список литературы

- [1] Витязь П.А. // ФТП. 2004. Т. 46. No 4. С. 591–597.
- [2] Даниленко В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. 272 с.
- [3] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 6. С. 43–47.

- [4] Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 1998.
 Т. 24. Вып. 4. С. 25–29.
- [5] Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Пер. с англ. М.: Сов. радио. 1977. Т. 2. 768 с.
- [6] Алехин А.А., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 15. С. 73–77.
- [7] Руденко А.П., Кулакова И.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 6. С. 523–532.
- [8] Алмазы в электронной технике: Сб. ст. / Под ред. В.Б. Кваскова. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.

84