

Для цитирования:

Яфаров Р.К. Получение и свойства новых нанокпозиционных углеродных материалов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 75–80.

For citation:

Yafarov R.K. Receiving and properties of new nano composite carbon materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 75–80.

УДК 539.234

Р.К. Яфаров

Равиль Кяшшафович Яфаров (✉)

Лаборатория субмикронной электронно-ионной технологии, Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (СФ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН), ул. Зеленая, 38, Саратов, Российская Федерация, 410019

E-mail: pirpc@yandex.ru (✉)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Впервые обнаружен эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеродных пленках при осаждении из паров этанола низкого давления с использованием неравновесной высокоионизованной микроволновой плазмы. Разработана технология получения нанокпозиционных алмазографитовых покрытий с регулируемыми порогами автоэлектронной эмиссии в интервале от 5-7 до 20 В/мкм и плотностями токов свыше 100А/см². Показана возможность получения на кристаллах кремния островковых углеродных покрытий и пространственных наносистем со сверхвысокой поверхностной плотностью, а также квазизамкнутых сотовых макроячеистых структур с прозрачными в видимом спектральном диапазоне графеноподобными «окнами».

Ключевые слова: самоорганизация, углеродные наноструктуры, низкотемпературное осаждение, микроволновая плазма

UDC 539.234

R.K. Yafarov

Ravil K. Yafarov (✉)

Laboratory of Submicron Electron-Ion Technology, Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS (Saratov branch), Zelyonaya str., 38, Saratov, 410019, Russia

E-mail: pirpc@yandex.ru (✉)

RECEIVING AND PROPERTIES OF NEW NANO COMPOSITE CARBON MATERIALS

The effect of self-organization of diamond nanocrystallites in graphite and in the polymer-like carbon films was discovered for the first time at deposition from vapors of ethanol of low pressure with the use of non-equilibrium high-ionized microwave plasma. The technology of re-

ceiving nanocomposite diamond-graphite covers with adjustable thresholds of field emission in the range from 5-7 to 20 V/ μm and density of currents higher than 100A/cm² was developed. The possibility of receiving of insular carbon coverings with super high surface density on crystals of silicon as well as the quasi-closed cellular macro cell structures with transparent graphene-like "windows" in the visible spectral range was shown.

Key words: self-organization, carbon nano structures, low temperature deposition, microwave plasma

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря многообразной природе химической связи, углерод относится к уникальным материалам. Потенциал использования углерода превосходит потенциал любых других известных в природе химических элементов. Особый интерес в последние годы приобретают исследования его наноструктурных модификаций, таких как фуллерены, графен, углеродные нанотрубки и др. Эти наноструктуры обладают физико-химическими характеристиками, отличными от свойственных массиву графита и алмаза. По этим причинам круг их технологического применения обещает стать очень широким и дает основания полагать, что они сыграют одну из ключевых ролей в развитии новых технологий. Одним из перспективных методов получения новых наноструктурных и нанокпозиционных углеродных материалов является неравновесная высокоионизованная микроволновая плазма низкого давления в магнитном поле [1]. Основным ее преимуществом, по сравнению с плазмой других электрических газовых разрядов, является высокая степень ионизации и возможность управления распределением электронов по энергиям в диапазоне от 5-10 до 90-100 эВ. Это позволяет селективно активизировать состав углеродсодержащего плазмообразующего газа и создавать, таким образом, условия для получения углеродных структур с различными типами химических связей.

Целью работы было исследование возможностей получения с использованием микроволновой плазмы новых нанокпозиционных пленочных структур на основе углерода с различными типами химических связей для применения в микро- и нанoeлектронике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Плазмохимическое осаждение углеродных структур проводилось в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника на частоте 2,45 GHz [1]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составля-

ли 250 W и 875 Gs. Величина магнитного поля обеспечивала выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. Осаждение осуществлялось на кварцевые и поликорковые подложки с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении от 0,05 Па до 1,0 Па. Подложки в экспериментах нагревались до температуры 300±10 °С. Исследования углеродных структур осуществлялись с использованием зондовых методов атомно-силовой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света (КРС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных исследований определены области режимов, обеспечивающих как раздельное получение углеродных пленочных структур заданной аллотропной модификации (алмазные и графитовые), так и нанокристаллических структур, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях. Установлено, что область давлений этанола ниже 0,05 Па и температур выше 300 °С являются благоприятными для образования графитовой фазы. Алмазные микрокристаллические пленки могут быть получены при температурах не ниже 250-300 °С и давлениях паров этанола не ниже 0,08-0,1 Па. При температурах до 200 °С осаждаются углеводородные пленки. Об этом свидетельствуют типичные рентгенограммы этих пленок, которые не имеют хорошо выраженных пиков, характерных для какой-либо кристаллической фазы углерода. Однако изучение с помощью атомно-силовой микроскопии их микро топографии показало, что они представляют собой гетерофазную систему, где в аморфной матрице рассеяны микрокристаллиты в форме пирамид с диаметрами оснований от 0,05 до 0,1 мкм и высотой от 0,02 до 0,15 мкм (рис. 1). За счет изменения режимов осаждения достигалось управление размерами и поверхностной плотностью кристаллитов, соответственно, от 4 до 100 нм и от 5·10⁶ до 1,4·10⁸ см⁻².

При температурах подложек выше 200 °С в области давлений паров этанола между конденсацией в СВЧ плазме алмазных и графитовых пленочных структур наблюдалось осаждение наноконпозиционных углеродных покрытий, представляющих собой графитовую матрицу с включениями алмазоподобных нанокристаллитов (рис. 2). Их размер и концентрация зависят от режима осаждения. Рентгеноструктурные исследования показали присутствие в полученных углеродных покрытиях включений мелкокристаллической фазы графита (002), алмазоподобной фазы кубической ориентации (111) и гексагональных решеток трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(20H) и др.). Исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа «МИРА-II» образцов, полученных в режимах СВЧ плазмы с положительным смещением, показали наличие интенсивной катодoluminesценции в видимом спектральном диапазоне. Как известно, это свидетельствует о том, что кроме атомов углерода в состоянии sp^2 гибридизации, как в графите и графене, в структуре находятся также атомы углерода в состоянии sp^3 гибридизации, как в алмазе или метане. Эти результаты подтверждены данными КРС.

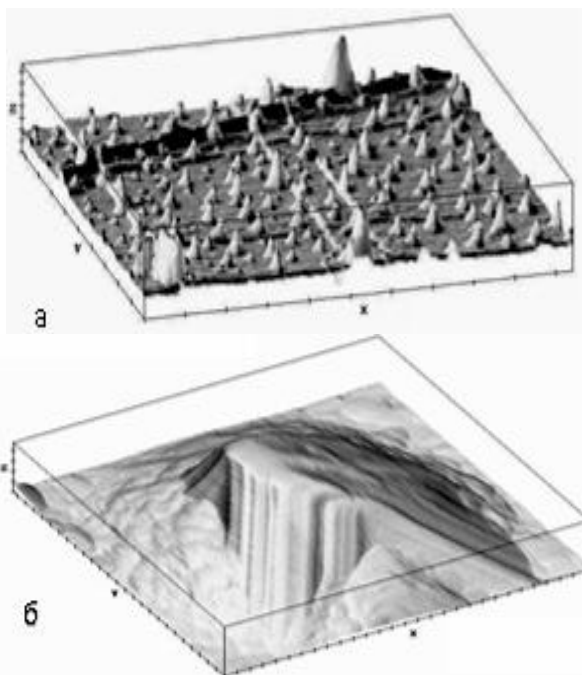


Рис. 1. АСМ изображение наноконпозиционной алмазоуглеводородной матрицы (а) (масштаб: X:1 мкм, Y:1 мкм, Z:0,1 мкм) и наноалмазного кристаллита в ней (б) (масштаб: X:0,1 мкм, Y:0,1 мкм, Z:0,01 мкм)

Fig. 1. AFM image of a nano composite diamond-hydrocarbon matrix (a) (scale: X-1 micron, Y-1 micron, Z-0.1 micron) and nano diamond crystallite in her (scale: X-0.1 micron, Y-0.1 micron, Z-0.01 micron)

Согласно современным представлениям обнаруженный эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеводородных матрицах обусловлен следующим. Микроволновая плазма в диапазоне давлений паров этанола от 0,01 до 0,5 Па за счет изменения частоты столкновений и вводимой мощности позволяет генерировать широкий энергетический спектр свободных электронов. В результате их неупругих столкновений с молекулами плазмообразующего газа формируются ионы и атомы углерода различных степеней возбуждения, которые в результате термоударов на холодной подложке и локальных пересыщений образуют зародыши новой фазы той или иной аллотропной модификации. При этом вероятность зарождения наноалмазов возрастает, поскольку преобладающими при их образовании являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики. При низких температурах подложек, одновременно с нанокристаллической углеродной фазой, могут конденсироваться продукты неполного разложения паров этанола, а также молекулярные продукты вторичных реакций, протекающих в углеводородной плазме исходного рабочего вещества, образуя при этом нанокондитные алмазо-углеводородные структуры.

Важный прикладной интерес имеют исследования по получению композиционных наноалмазографитовых структур (рис. 2). Было установлено экспериментально и затем обосновано с использованием кластерной модели структуры аморфного углерода влияние режима осаждения алмазографитовых пленочных структур в плазме паров этанола на их автоэмиссионные характеристики.

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном, графитовые атомные кластеры с sp^2 валентным состоянием распределены внутри sp^3 - напряженно-связанной жесткой сетки – диэлектрической матрицы, в которой доминируют смешанные связи и которая определяет туннельный барьер между ними. Размеры углеводородных кластеров с sp^2 валентным состоянием могут изменяться от 4 до 100 нм в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения. Уменьшение содержания в *a*-C:H пленках слабосвязанного водорода в виде СН-групп способствует образованию двойных C=C связей и увеличению размера π -связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Присутствие в структуре пленок СН-групп в sp^3 -состоянии, напротив, способствует

уменьшению размеров π -связанных кластеров и локализации их π -электронов в результате повышения туннельного барьера между ними.

При нулевом и/или отрицательном смещении на подложкодержателе в процессах плазмохимического синтеза в углеродных структурах увеличивается содержание связанного водорода в виде моногидридных и дигидридных связей. Активное поступление водорода в процессе роста препятствует термодинамически равновесному процессу конденсации графитовой фазы и усиливает влияние кинетических факторов, которые способствуют образованию фаз со смешанными связями. В спектрах КРС этих пленок наблюдается появление достаточно широкой полосы в области 1330 см^{-1} , что свидетельствует о большом разбросе образующихся π -связанных кластеров по размерам. При положительных смещениях поступление ионизированного водорода в пленку уменьшается, и процесс роста углеродной пленки протекает в более термодинамически равновесных условиях с образованием больших по размерам π -связанных кластеров и более тонкой алмазоподобной сетки. В спектрах КРС этот факт выражается в том, что полоса в области 1330 см^{-1} становится более узкой и сильной. Трансформация полосы в области 1330 см^{-1} , по сравнению с той же полосой в КРС спектре углеродных пленок, полученных при отрицательных смещениях, происходит за счет отсутствия полосы 1250 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями C–C связей в узлах разветвления структуры. Такая трансформация КРС пиков свидетельствует о более однородных и больших по размерам π -связанных углеводородных кластерах, а также об уменьшении разветвленности структуры и лучшей локализации их системы сопряжения. В результате этого за счет повышения прозрачности потенциальных барьеров, как между π -связанными кластерами в объеме, так и на поверхности углеродной структуры, уменьшается порог электрического поля, после приложения которого пленки начинают эмитировать электроны до 5-7 В/мкм [2]. Это в 4-6 раз лучше по сравнению с $a\text{-C:H}$ пленками, полученными другими способами. Уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии позволяет увеличить запас электрической прочности синтезированных пленочных алмазграфитовых структур и получить за счет этого ленточные источники холодных электронов с плотностью автоэмиссионного тока в импульсе более 100 А/см^2 .

Исследования микроволнового синтеза углеродных покрытий из паров этанола показали,

что при определенных условиях проведения процессов возможно получение кроме сплошных алмазграфитовых, также квазизамкнутых сотовых макроячейстых структур, состоящих из различных ветвящихся цепей, которые образуют макроструктуру с прозрачными в видимом спектральном диапазоне графеноподобными «окнами» (рис. 3). Линейные размеры цепей могут достигать 100 мкм. АСМ изображения этих планарных пленочных структур, полученных с использованием сканирующего зондового атомно-силового микроскопа AFM5600 Agilent Technologies, показали, что размер отдельной гексагональной макроячейки сотовой структуры на стекле составляет 7,5-9,0 мкм. Это в несколько десятков тысяч раз превышает размер аналогичной по форме гексагональной ячейки в монослое графита ($a \approx 0,142\text{ нм}$, $d \approx 0,246\text{ нм}$). Стенки, разделяющие макроячейки, имеют в сечении вид треугольника с радиусом закругления $\sim 100\text{-}400\text{ нм}$, высотой около 0,6 мкм и толщиной основания 3,0-4,0 мкм. Отличительной особенностью сотовых планарных структур является наличие разрывов в стенках гексагональных ячеек, которые могут составлять от нескольких нанометров до единиц микрометров.

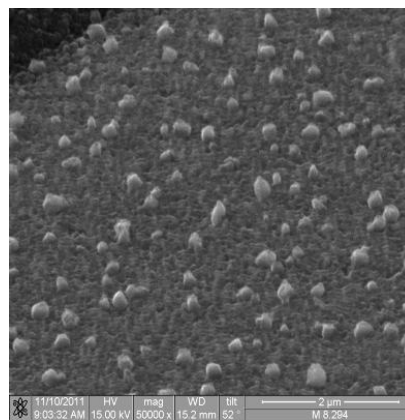


Рис.2. СЭМ изображение нанокompозитной алмазграфитовой пленочной структуры
Fig. 2. SEM image of nano composite diamond - graphite film structure

Движущей силой процесса образования подобных ячеистых структур является минимизация свободной энергии упруго напряженной алмазграфитовой системы при установлении равновесия между внутренними сжимающими напряжениями, обусловленными присутствием групп атомов углерода в sp^3 валентном состоянии гибридизации, которые являются узлами сложных разветвлений, и растягивающими напряжениями, возникающими при образовании сильных двой-

ных С=C связей, которыми сопровождаются увеличение размеров π -связанных кластеров, характерных для графитовых структур. При определенных соотношениях размеров кластеров в a -C:H структурах атомов углерода, находящихся в sp^3 и sp^2 валентных состояниях гибридизации, это позволяет реализовать низкотемпературный (200–300 °С) метод плазмохимического осаждения планарных сотовых графеноподобных сверхструктур на подложках из стекла, кремния, других материалах диэлектрических подложек.

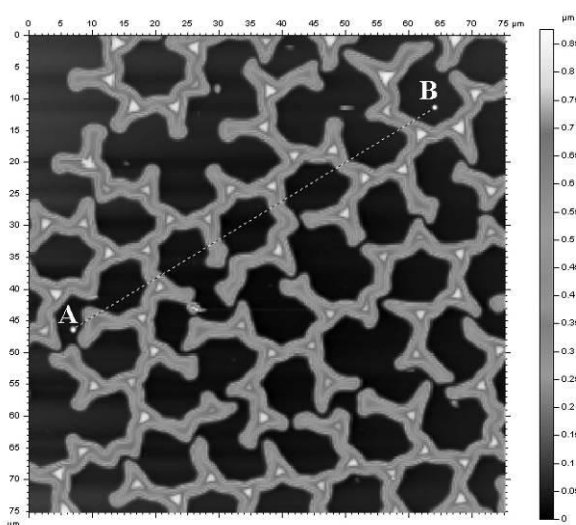


Рис. 3. АСМ изображение самоструктурированного алмазо-графитового пленочного покрытия

Fig. 3. AFM image of the self-structured diamond - graphite film covering

Подобные ячеистые структуры могут быть использованы для создания прозрачных электродов в производстве плоскочелюстных экранов и солнечных батарей взамен оксида индия, легированного оловом (ИТО).

Исследования синтеза массивов 3D углеродных наноразмерных островков с целью разработки технологии получения пространственных наносистем в кристаллическом кремнии показали, что при осаждении субмонослойных покрытий углерода на кремний из паров этанола в микроволновой плазме основными являются не классические диффузионные механизмы зародышеобразования и роста тонких пленок из газовой фазы, а адсорбционные процессы, которые интерпретируются в рамках модели адсорбции Лэнгмюра. С увеличением длительностей осаждения наблюдаются переходы от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной хемосорбции. Длительности процессов, при которых осуществляются переходы, зависят от температу-

ры подложки и смещения в процессе плазменного синтеза.

Исследования кинетики изменения морфологии поверхности с использованием сканирующего электронного микроскопа показали, что при определенных длительностях осаждения наблюдается структурирование, в результате которого из первоначально разреженного однородного массива кластеров возникают островки – домены с суб- 10 nm поперечными размерами. Синхронный скачкообразный рост поверхностных плотностей выступов на кремнии и снижение их высот на кинетических зависимостях осуществляется при переходе между механизмами адсорбции. Процесс сопровождается образованием Si-C≡ доменов, которое связано с перестройкой структуры поверхностного слоя и может быть интерпретировано как поверхностный фазовый переход. Высокоанизотропное травление кремниевых пластин ориентации (100) с углеродными островками – доменами в качестве маскирующего покрытия позволяет получать пространственные наноразмерные структуры с поверхностной плотностью до 10^{13} см⁻² [3]. При использовании свойств наноморфологии атомно-чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов различных кристаллографических ориентаций это открывает широкие возможности для создания принципиально новых квантово-размерных систем на их основе.

ВЫВОДЫ

В результате выполненных исследований с использованием неравновесной микроволновой плазмы определены условия и фундаментальные факторы, обеспечивающие низкотемпературный синтез и кинетические преимущества при получении углеродных материалов различных аллотропных модификаций, а также наноконпозиционных пленочных структур, содержащих в различных соотношениях атомы углерода в sp^3 и sp^2 валентном состоянии гибридизации, определена их роль в формировании свойств графеноподобных сверхструктур, других наноалмазокомпозитных пленочных материалов.

С использованием высокоионизированной неравновесной плазмы микроволнового газового разряда разработана низкотемпературная технология получения ультрадисперсных алмазов, которая обеспечивает возможность управления размерами и распределением концентрации наноалмазов в полимероподобной углеводородной матрице, соответственно, от 4 до 100 нм и от $5 \cdot 10^6$ до $1,4 \cdot 10^8$ см⁻².

Разработана технология плазмохимического осаждения нанокпозиционных алмазографитовых пленочных структур, которая позволяет формировать высокоэффективные эмиттерные материалы для сильноточных полевых источников электронов в микроволновой плазме паров этанола при температурах от 250 до 350 °С. Это дает возможность совместить ее с другими технологиями микроэлектронного производства. Основными областями применения полученных нанокком-

позиционных материалов являются создание на их основе элементной базы радиационно-стойкой вакуумной микроэлектроники, энергоэффективных источников белого света, плоских катодоллюминисцентных экранов и дисплеев.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №16-19-10033).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Яфаров Р.К.** Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит. 2009. 216 с.
2. **Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.** Tunnel Current in the Presence of Nanosized Film at the Cathode. 2014 Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC). Proceedings of IVESC-ICEE-2014. Saint-Petersburg, Russia. June 30 – July 04. 2014. P. 69.
3. **Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я.** Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 7. С. 280-283. DOI: 10.1134/S1063785014040130.

REFERENCES

1. **Yafarov R.K.** Physics of MW vacuum-plasma nanotechnologies. M.: Fizmathlit. 2009. 216 p. (in Russian).
2. **Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.** Tunnel Current in the Presence of Nanosized Film at the Cathode. Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC). Proceedings of IVESC-ICEE-2014. Saint-Petersburg, Russia. June 30 – July 04. 2014. P. 69.
3. **Yafarov R.K., Shanygin V.Ya.** Pis'ma v ZhTF. 2014. V. 40. N 7. P. 280–283. DOI: 10.1134/S1063785014040130 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 02.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 02.08.2016*