

УДК 539.234

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОЙ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ

© 2013 г. В. И. Перекрестов, В. М. Латышев, А. С. Корнющенко, Т. А. Давиденко

*Сумской государственный университет
Украина, 40007, Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2*

Поступила в редакцию 08.10.2012 г.
После доработки 11.02.2013 г.

Представлены результаты исследования эволюции структурно-морфологических характеристик конденсатов углерода в процессе их наращивания при помощи накопительной системы плазма–конденсат, позволяющей проводить технологический процесс при малых (<0.1) относительных пересыщениях осаждаемых паров. Как показали электронно-микроскопические исследования, на начальном этапе формирования конденсата происходит образование слабо связанных графитоподобных аморфных сфер. Дальнейшее наращивание конденсата приводит к формированию ростовой поверхности, имеющей куполообразные выступающие части, на которых в последующем происходит зарождение наноразмерных волокон. На заключительном этапе на поверхности волокон зарождаются новые сферы, что приводит к существенному их утолщению, слиянию и образованию слоев с развитой поверхностью.

DOI: 10.7868/S0032816213060086

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно много разновидностей полиморфных, аллотропных или молекулярных форм углерода, большинство из которых обладают уникальными свойствами [1–3]. Это вызывает неослабевающий интерес к синтезу той или иной структурной формы углерода. Обычно в качестве углеродных нанообъектов выступают фуллерены, различные виды углеродных нановолокон, в том числе и нанотрубки [4], а также углеродные сферы [5]. Разнообразные пористые материалы, созданные на основе углеродных нанокластеров, представляют интерес с точки зрения практического использования в литиевых батареях, топливных элементах, для складирования водорода, в медицине и т.д. [6–8].

Основные технологические подходы, связанные с синтезом нанообъектов углерода, базируются на химических методах и плазменно-дуговом испарении [9–11]. Однако, несмотря на большое разнообразие способов получения углеродных конденсатов [12, 13], до настоящего времени нет четких представлений о том, какие термодинамические параметры конденсации могут привести к формированию той или иной структурной формы. В частности, можно отметить, что независимо от разновидности технологий можно получать примерно одинаковые молекулярные формы углерода, что указывает на схожие термодинамические условия конденсации. Кроме того, до сих пор слабо изучена прекурсорная роль структурно-мор-

фологических характеристик ростовой графитоподобной поверхности при формировании углеродных нановолокон в отсутствие частиц катализатора.

Цель предлагаемой работы состоит в изучении эволюции структурно-морфологических форм углерода в процессе его конденсации в условиях малых стационарных пересыщений при магнетронном распылении. Неизменные во времени малые пересыщения осаждаемых паров являются, согласно нашему предположению, основой большинства технологий, применяемых для получения наноструктур углерода.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения конденсатов углерода использовалась накопительная система плазма–конденсат (н.с.п.к.), которая представляла собой магнетронный распылитель на постоянном токе, совмещенный с полым катодом. На рис. 1 представлена схема осесимметричной н.с.п.к. Волокна углерода получали при конденсации вещества на подложку 7, расположенную внутри полого катода 8. Кинетика наращивания конденсатов углерода в значительной мере определялась переносом массы распыленного вещества от зоны эрозии 4 до подложки 7.

При повышенных давлениях рабочего газа (~ 6 – 10 Па) длина свободного пробега распыленных атомов составляла ~ 8 – 10 мм [14], что суще-

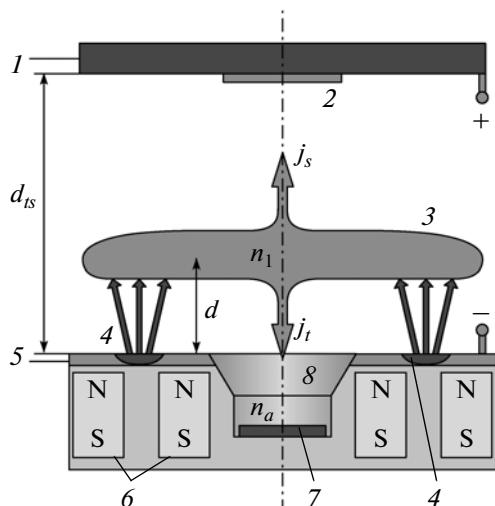


Рис. 1. Схема накопительной системы плазма-конденсат. 1 – анод; 2 – подложка, расположенная на аноде; 3 – зона окончательного перехода распыленных атомов в термализованное состояние; 4 – зона эрозии; 5 – графитовая мишень; 6 – магнитная система; 7 – подложка, расположенная в полем катоде; 8 – полый катод.

ственно меньше расстояния мишень-анод d_{ts} (в нашем случае $d_{ts} = 150$ мм, см. рис. 1). Распыленные атомы за счет обмена энергией с атомами рабочего газа термализуются, энергия атомов усредняется, и разогретая ими среда приходит в движение [14]. Область пространства, где происходит окончательная термализация распыленных атомов (зона 3 на рис. 1), по своей сути является источником этих атомов, которые начинают двигаться диффузионно [15]. Следует отметить, что в данном случае переход распыленных атомов к диффузионному движению стимулируется большей массой атомов рабочего газа (Ar) по сравнению с массой атомов углерода [16]. В стационарном режиме работы распылительной системы скорости осаждения атомов на подложку 2 на аноде 1 и на подложку 7, расположенную в полем катоде 8, пропорциональны потокам распыленного вещества, направленным в сторону мишени (j_t) и анода (j_s) (см. рис. 1). В эксперименте нами использовались относительно малые мощности разряда ($P_w \approx 45$ Вт). Для этого случая, согласно [14]:

$$j_s \approx J_n \frac{d}{d_{ts}}; \quad (1)$$

$$j_t \approx -J_n \left(1 - \frac{d}{d_{ts}}\right), \quad (2)$$

где J_n – скорость распыления; d – длина термализации распыленных атомов; d_{ts} – расстояние мишень-анод.

В работе [15] нами показано, что полная термализация распыленных атомов наблюдается при

четырёх взаимодействиях с атомами аргона. Следовательно, при относительно больших давлениях рабочего газа и малых мощностях разряда будет выполняться условие $d \ll d_{ts}$, что, согласно (1) и (2), приводит к выполнению неравенства $j_t \gg j_s$. Этот вывод в полной мере подтверждается экспериментально. Так, нами установлено, что при малых мощностях разряда (~ 45 Вт) и повышенных давлениях рабочего газа (~ 10 Па) скорость конденсации распыленного углерода на подложки, размещенные на аноде, пренебрежимо мала. Принимая во внимание слабую зависимость скорости распыления мишени от давления рабочего газа, можно утверждать, что вещество после распыления накапливается в области полого катода 8. Это неизбежно приведет к конденсации распыленных атомов в области подложки 7, даже в том случае, когда на поверхность конденсации воздействует плазма. Необходимо также отметить, что плотность плазмы при малых мощностях магнетронного разряда обычно составляет $\sim 10^{10}$ см $^{-3}$ [17], а в области полого катода плотность плазмы за счет осцилляций электронов повышается примерно на порядок [18, 19].

Изменение во времени суммарной концентрации атомов и ионов углерода n_a вблизи подложки 7 можно представить в виде:

$$\dot{n}_a = -D(n_a - n_1)/\Delta l_1 - J_c, \quad (3)$$

где n_1 – суммарная концентрация атомов и ионов углерода в зоне 3; $J_d \approx -D(n_a - n_1)/\Delta l_1$ – входящий в полый катод поток распыленных атомов и ионов углерода; J_c – конденсируемый в полем катоде поток; Δl_1 – характерное расстояние между точками наблюдения n_a и n_1 ; D – коэффициент взаимной диффузии.

При использовании высокостабилизированного источника питания н.с.п.к. можно считать концентрацию n_1 неизменной во времени. Тогда решение уравнения (3) можно представить в виде

$$n_a = \exp(-Dt/\Delta l_1) + n_1 - J_c \Delta l_1 / D. \quad (4)$$

На основании (4) легко показать, что при выходе системы в стационарный режим ($t \rightarrow \infty$) всегда $J_d = J_c$. Такое поведение системы можно объяснить самосогласованным изменением параметров J_c , J_d и n_a . Так, если $J_d < J_c$, то концентрация n_a уменьшается, а градиент между точками наблюдения n_1 и n_a возрастает, увеличивая при этом входящий в систему накопления поток J_d , и наоборот. Все это в совокупности и стабилизирует J_d на уровне конденсируемого потока. Естественно, при изменении температуры T_c ростовой поверхности изменяется J_c , а следовательно, и остальные параметры системы. Но, как показала математическая модель самосогласованных изменений T_c , J_c и пересыщения ξ [20], во всех случаях

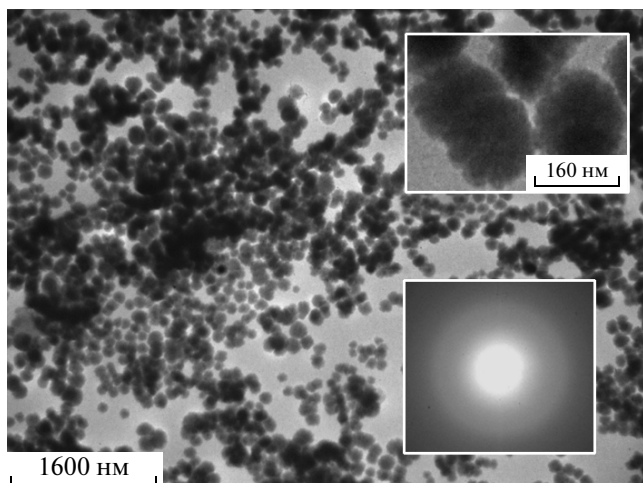


Рис. 2. Структура конденсатов углерода, сформированных за первые 6 мин их наращивания при давлении аргона 6 Па, токах 0.110–0.113 А и напряжениях разряда 430–460 В. На верхней врезке показан фрагмент конденсата при большом увеличении, на нижней – дифрактограмма от полученных конденсатов углерода.

происходит самоорганизация достаточно малых относительных пересыщений ($\xi \sim 0.1$).

Полученные образцы исследовались на растровом и просвечивающем электронных микроскопах РЭМ-102 Э и ПЭМ-125 К, а также при помощи дифракции быстрых электронов, рамановской спектроскопии и энергодисперсионного анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами были получены конденсаты углерода для широкого интервала давлений рабочего газа (0.35–10 Па) и мощности разряда ~41–52 Вт. Наиболее интересные результаты, с нашей точки зрения, были получены для давлений рабочего газа 6 и 10 Па. Рассмотрим результаты первой серии экспериментов, проводимых при токе 0.110–0.113 А и напряжении разряда 430–460 В. При этом давление очищенного по методике [21] аргона составляло ~6 Па. Обычно при таких условиях в средней части подложек из стекла и КС1 наблюдалось образование графитоподобной структуры с темноватым оттенком. Электронно-микроскопические исследования средней части конденсатов показали, что на начальном этапе конденсации наблюдается образование неоднородно распределенных по поверхности углеродных сфер (рис. 2).

Особый интерес представляет внутренняя структура частиц. Считается, что основу шаровидного графита составляют изогнутые графеновые плоскости с расстоянием между ними 0.33–



Рис. 3. Рамановский спектр, полученный при длине волны 514 нм.

0.35 нм [22]. Как следует из приведенной на рис. 2 электронограммы и изображения микроструктуры, в нашем случае частицы имеют аморфную структуру и развитую поверхность. Для уточнения природы полученных конденсатов были проведены дополнительные исследования с применением рамановской спектроскопии таблеток, приготовленных из шаровидных частиц. Было установлено, что основу шаровидного углерода составляет графит, отвечающий за максимумы на рамановском спектре в области 1350 и 1575 см^{-1} (рис. 3).

При дальнейшем наращивании конденсата на ростовой поверхности постепенно формируются шарообразные выпуклости, переходящие в углеродные шаровидные формы (рис. 4а, 4б). На отдельных участках ростовой поверхности формируются продолговатые структуры (рис. 4в), природа которых отчасти становится понятной после анализа структуры конденсатов, полученных при давлении аргона 10 Па. Необходимо отметить, что при повышении давления рабочего газа от 6 до 10 Па при постоянной мощности разряда разброс энергий расплывленных атомов уменьшается, что способствует повышению стационарности технологического процесса [14]. По-видимому, этот фактор послужил предпосылкой тому, что на определенном этапе формирования конденсата графитоподобные шаровидные включения выполняют роль прекурсора для зарождения и роста нановолокон (рис. 5).

Обращает на себя внимание значительный разброс диаметров волокон (от нескольких десятков нанометров до двух микрометров) (см. рис. 5б). При этом на толстых волокнах просматривается формирование углеродных сфер. По-видимому, разброс толщин и наличие выпуклостей на толстых волокнах свидетельствуют о том, что моменты зарождения и роста волокон разнесены во времени. При этом в начале зарождения нановолокна имеют минимальную толщину, а при последую-

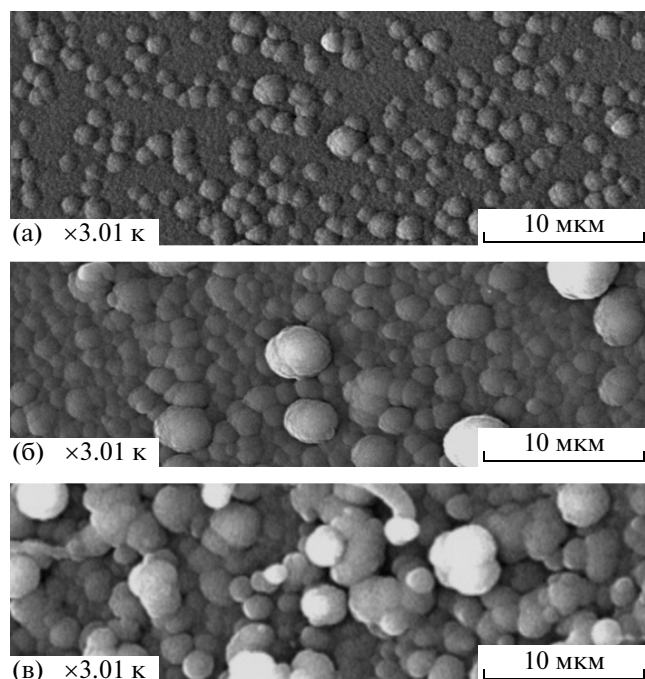


Рис. 4. Изменение морфологии поверхности конденсатов углерода в зависимости от времени осаждения: 2 ч (а), 4 ч (б), 9 ч (в) – при давлении аргона 6 Па, токе 0.110–0.113 А и напряжении разряда 430–460 В.

щей конденсации углерода на их поверхность волокон утолщаются.

Согласно электронограммам, полученным от различных участков волокна, структура поверхностного слоя углерода изменяется от аморфного до крупноблочного поликристалла (рис. 6). Электронограммы получены от тонкого слоя, глубина которого не превышала 130 нм, причем только в ~30% случаев наблюдалась кристаллическая структура. Построение сечений обратных решеток позволило установить принадлежность кристаллического состояния углерода ГПУ решетке графита с ориентацией кристаллографического направления $[120]$ параллельно электронному пучку микроскопа. Параметры кристаллической решетки ($a = 0.246$ нм и $c = 0.671$ нм) хорошо согласуются с соответствующими параметрами графита. При этом сформированные на первоначальном углеродном нановолокне сферические графитоподобные частицы могут выполнять роль центров зарождения новых нановолокон (см. рис. 5а, 5б). Такой механизм предполагает образование взаимосвязанной системы волокон, что объясняет появление на некоторых участках скоплений волокон (рис. 5а, 5б).

По мере увеличения времени формирования конденсата локальные участки расположенных рядом волокон перекрываются, способствуя тем самым образованию губчатой структуры. Анализ структуры конденсатов, полученных при доста-

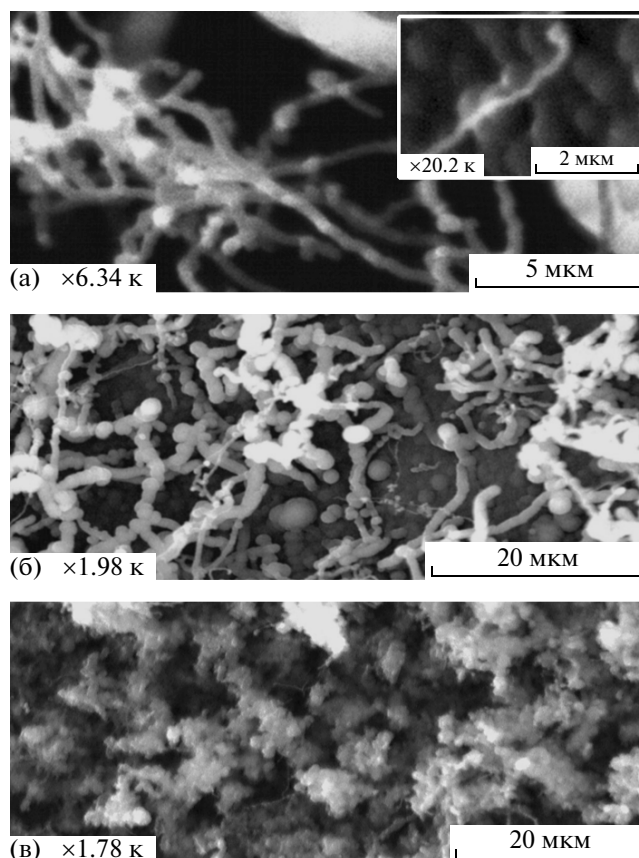


Рис. 5. Изменение морфологии поверхности конденсатов углерода, полученных на неохлаждаемых стеклянных подложках при токе разряда 0.12 А, напряжении 420 В и давлении рабочего газа 10 Па, в зависимости от времени осаждения: 2 ч (а), 4 ч (б), 9 ч (в); на врезке – электронно-микроскопическое изображение углеродного нановолокна.

точно продолжительном осаждении углерода, показывает, что количество вновь образованных тонких волокон существенно снижается, а ранее образованные волокна покрываются толстым графитоподобным слоем (см. рис. 5в). Возможно, причины подавления повторного зарождения нановолокон кроются в изменении кинетики встраивания атомов в ростовую поверхность, что исключает образование шарообразного графита. Оценка значения пересыщения в н.с.п.к. при получении конденсатов углерода. Как известно [23], относительное пересыщение определяется соотношением

$$\xi = \frac{n_a - n_e}{n_e}, \quad (5)$$

где n_a и n_e – соответственно текущая и равновесная концентрации осаждаемых атомов над ростовой поверхностью. Для системы пар–конденсат равновесная концентрация описывается эмпирическим соотношением

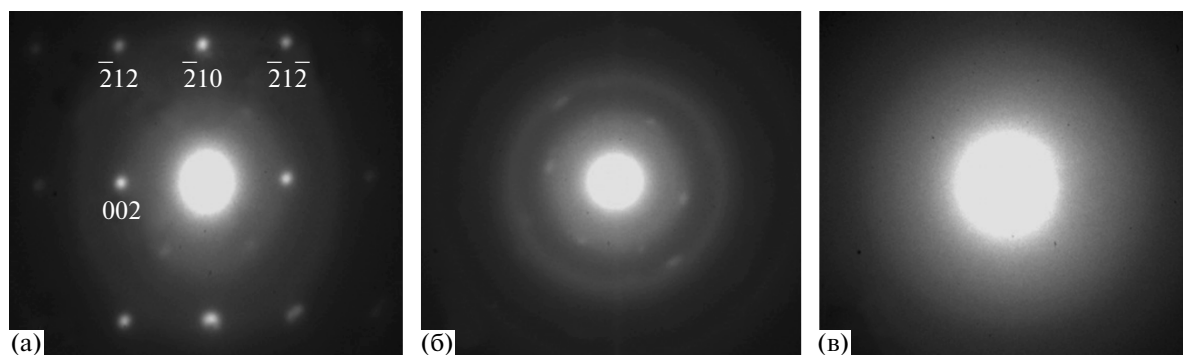


Рис. 6. Результаты электронно-дифракционных исследований различных участков нановолокна.

$$n_e = \frac{A(T_c)}{k_B T_c} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (6)$$

где $A(T_c) = \exp(\alpha + \beta T_c + \gamma/T_c)$, а α , β и γ – постоянные, характеризующие вещество (для углерода $\alpha = 94.04$, $\beta = -0.02$, $\gamma = -1.012 \cdot 10^5$); k_B – постоянная Больцмана; T_c – температура ростовой поверхности; E_d – эффективная энергия десорбции.

С другой стороны, для н.с.п.к. конденсируемый поток J_c прямо пропорционален разнице текущей и равновесной концентраций [19]:

$$J_c = v(n - n_e). \quad (7)$$

Здесь v – средняя скорость конденсируемых атомов, которая примерно равна средней скорости теплового движения частиц плазмы:

$$v = \frac{\delta}{\tau} = \sqrt{\frac{8k_B T_i}{\pi m_i}}, \quad (8)$$

где T_i – температура ионов плазмы, m_i – масса иона плазмы.

Средний конденсируемый поток J_c можно экспериментально оценить, зная количество осажденного вещества на единице поверхности подложки за единицу времени. В нашем случае $J_c \approx 1.1 \cdot 10^{12} - 5.5 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Подставляя выражения (6), (7) и (8) в соотношение (5), получим формулу для определения пересыщения:

$$\xi = \sqrt{\frac{\pi m_i}{8k_B T_i}} \frac{J_c k_B T_c}{\alpha + \beta T_c + \gamma/T_c} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T_c}\right). \quad (9)$$

Оценим диапазон пересыщений, которые использовались при получении конденсатов. В нашем случае $T_i = 6000 \text{ K}$, $m_i = 6.6 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, $E_d = 0.3 \text{ эВ}$, а температура ростовой поверхности, оценка которой выполнена по результатам работы [20], соответствует значению $T_c = 1050 - 1250 \text{ K}$. Тогда относительное пересыщение составляет $2.6 \cdot 10^{-6} - 0.17$, что свидетельствует о нахождении системы вблизи термодинамического равновесия.

Следует отметить, что энегодисперсионный анализ элементного состава конденсатов на стек-

лянных подложках показал пренебрежимо малое содержание таких примесей, как кислород (1.81%) и кремний (0.12%). Поскольку с повышением энергии электронов $>6 \text{ кэВ}$ количество кремния и кислорода, согласно характеристическим рентгеновским спектрам, возрастает, справедливо полагать, что наличие этих химических элементов определяется присутствием стеклянной подложки. Следовательно, можно утверждать, что зарождение волокон происходило в отсутствие каких-либо катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных результатов получения конденсатов углерода при магнетронном распылении в условиях, близких к термодинамическому равновесию, позволил установить начальный этап селективного роста нановолокон в виде слабо связанных графитоподобных структур. Повышение давления рабочего газа от 6 до 10 Па при слабом изменении всех прочих технологических параметров способствует реализации более стационарного технологического процесса и зарождению нановолокон на графитоподобных шарообразных включениях. Наиболее вероятно, что в качестве активных центров зарождения углеродных нановолокон выступают изогнутые графеновые плоскости шаровидных структур. Установлено также, что процессы зарождения и роста различных нановолокон разнесены во времени и определяются наличием шарообразных графитоподобных включений. В дальнейшем на поверхности нановолокон формируется конденсат углерода, структура которого изменяется от крупноблочного поликристалла графита до аморфного графитоподобного состояния, что может создавать условия для повторного зарождения нановолокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y.* // Carbon. 1997. V. 35. P. 1654.
2. *Hirsch A.* // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 868.
3. *Falcao E.H.L., Wudl F.* // Society. 2007. V. 82. P. 524.
4. *Tan Y., Xie S., Huang R., Zheng L.* // Screening. 2009. V. 1. P. 12.
5. *Deshmukh A.A., Mhlanga S.D., Coville N.J.* // Mater. Sci. Eng. R. 2010. V. 70. P. 1.
6. *Wudl F.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1959.
7. *Frackowiak E., Beguin F.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 937.
8. *Lens M.* // Recent Pat. Biotechnol. 2011. V. 3. P. 67.
9. *Zha N., Cui Q., He C. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 461. P. 255.
10. *Vetrivel S., Do J.S., Cheng M.Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 16211.
11. *Keidar M., Shashurin A., Li J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. P. 174006.
12. *Perekrestov V.I., Kosminskaya Yu.A.* // JETP Lett. 2003. V. 78. P. 223.
13. *Yahya N.* Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation and Applications. Berlin Heidelberg: Springer, 2010. P. 23.
14. *Знаменский А.Г., Марченко В.А.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 7. С. 24.
15. *Mokrenko A.A., Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O.* // J. Nano-Electron. Phys. 2010. V. 2. P. 40.
16. *Данилин Б.С.* Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 328.
17. *Никитин М.М.* // Физика и химия обраб. материалов. 2011. № 2. С. 27.
18. *Климов А.С., Жирков И.С., Бурачевский Ю.А.* // Доклады ТУСУРа. 2008. № 2 (18). С. 53.
19. *Москалев Б.И.* Разряд с полым катодом. М.: Энергия, 1969.
20. *Perekrestov V.I., Olemskoi A.I., Kosminska Yu.O., Mokrenko A.A.* // Physics Letters A. 2009. V. 373. P. 3386.
21. *Перекрыстов В.И., Кравченко С.Н.* // ПТЭ. 2002. № 3. С. 123.
22. *Miao J.-Y., Hwang D.W., Narasimhulu K.V. et al.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 813.
23. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* // Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 407.