

NANO-CARBON THIN FILM MATERIALS GROWTH AND CHARACTERIZATION

A.A. Zolotukhin*, A.N. Obraztsov, A.P. Volkov, A.O. Ustinov

Physics Department, Moscow State University, Moscow 119992, Russia

Introduction

Various chemical vapor deposition (CVD) processes are currently used to produce carbon materials with dramatically different properties (e.g. diamond [1] and carbon nanotubes (CNT) [2]). Recently, we have shown that a fully controllable growth of the polycrystalline diamond (PD), nanocrystalline diamond (ND) and CNT films can be achieved in the same *dc* discharge CVD system [3,4] by changing pressure and composition of hydrogen-methane mixture along with substrate temperature, discharge current and voltage. The nanostructured graphite-like carbon (NG) films obtained by the CVD method show excellent electron field emission (FE) properties and can be used as very efficient cold cathodes [5,6]. The FE parameters of the NG cold cathodes depend strongly on structural and surface morphology of the films. To evaluate a correlation between the CVD process parameters and carbon films structure and composition we have employed a variety of methods including in-situ and ex-situ Raman and electron microscopy [3-7]. In this paper, we report on the optical emission and electric current measurements in the *dc* discharge plasma. Our experimental findings allowed us to obtain new information on the activated gas phase properties and on the conditions of fully controllable deposition of carbon films.

Experimental

The standard Si wafers, Ni, W, Mo and some other metal sheets and films were used as substrates with sizes up to 50 mm in diameter. The deposition was carried out using a hydrogen-methane gas mixture. The experimental CVD setup was described in detail elsewhere [4]. In brief, a distance between the cathode and tungsten anode in the reactor chamber is 50 mm. The substrate for carbon film deposition locates on the water-cooled anode. The internal diameter and height of the cylindrical reactor chamber is 400 mm. The chamber has water-cooled walls with quartz windows, which allow us to measure optical emission spectra (OES) of *dc* discharge plasma. The plasma emission can be collected from different areas of discharge volume along reactor axis with 5 mm space resolution. OES are measured at the hydrogen-methane mixture pressure from 10 to 150 Torr and methane concentration from 0 to 25%.

Results and discussion

Figure 1 shows a typical Raman spectra for polycrystalline diamond film (spectrum 1), nanocrystalline diamond (spectrum 2), nanostructured graphite-like material (spectrum 3), and carbon soot (spectrum 4) grown according to Table 1. In these spectra, Raman lines at 1140 and 1470 cm^{-1} are specific for diamond particles with size smaller than 2 nm, while 1330 cm^{-1} corresponds to "usual" diamond particles, which have larger diameter. The Raman lines at 1350 cm^{-1} and in the vicinity of 1580 cm^{-1} (between 1550 to 1620 cm^{-1}) are attributed to different forms of disordered graphite. It should be noted that similar 1580 cm^{-1} line is typical for multiwall carbon nanotubes [2].

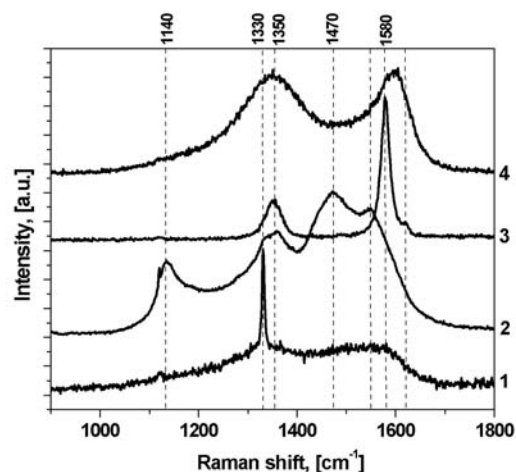
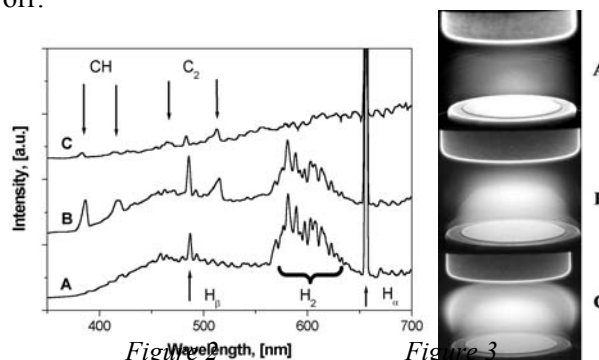


Figure 1

Figures 2 and 3 show the *dc* discharge shapes and the plasma emission spectra taken at various methane concentrations and total gas pressure of 80 Torr.



Figures 2(a) and 3(a) correspond to discharge in the pure hydrogen atmosphere at $V = 650$ V and $I = 7$ A. In such a case the recombination lines of the atomic (H_β - 486 nm and H_α - 656 nm) and

* Fax: +7(095) 939 2988 E-mail: zolotukh@polly.phys.msu.ru

molecular (H_2 - 550 to 650 nm) hydrogen dominate the emission spectrum.

Figures 2(b) and 3(b) correspond to the discharge at 8% methane concentration and $V = 750$ V and $I = 6$ A. In the spectrum on Fig. 3(b), one can observe the characteristic emission of CH radicals (390 and 430 nm) and C_2 dimers (515 and 560 nm). By performing spectral measurements in different areas of the plasma, we find that intensities of hydrogen-related OES lines are nearly independent of the position, while intensities of OES lines associated with CH and C_2 are significantly higher near substrate surface than in discharge peripheral areas. In our experimental conditions, we observe these lines for methane concentration in the range of 2 to 25%.

By using the results of our Raman measurements (see Fig. 1 and Ref. [3,4]), we show that in our experimental condition, at total gas pressure near 80 Torr, polycrystalline diamond film is produced at methane concentration from 0.1 to 2% depending on the substrate temperature. Methane concentrations in the range from 2 to 5% correspond to formation of so-called nanocrystalline diamond films. Graphite-like carbon materials composed of CNT and NG can be obtained with 5 to 10% of methane in gas mixture. When methane concentration exceeds 15%, only highly disordered soot-like carbon materials are deposited in our CVD system [3].

We believe that the presence of C_2 dimers in plasma during CVD is crucial for formation of various nano-carbon materials (ND, NG, CNT). The carbon dimers may play a dominant role in the synthesis of nanocrystalline diamond. In particular, insertion of the C_2 into acetylene-like $C=C$ bond to produce a carbene structure is the most energetically favorable scenario. Empirical calculations have shown [8] that the addition of C_2 may result in evolution of critical nuclei into two-dimensional graphite-like sheets, which become mechanically unstable and roll up spontaneously to form CNT in a non-catalytical process [4]. This model was confirmed by scanning electron microscopy (SEM) results. Figure 4 shows the SEM images of the NG CVD film grown during 15 min (Fig. 4 (a)) and 60 min (Fig. 4 (b)).

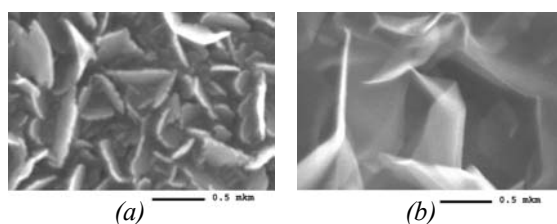


Figure 4

One can see increase of NG species size and significant modification of their shape with

deposition time. Specifically, the shape changes thickness of the graphite sheet is composing the scroll. Such scrolls may be developed into multiwall carbon nanotubes during the CVD process. The corresponding CNT growth mechanism has no need in any catalyst in contrast to other methods [2].

Conclusion

In conclusion, the range of electrical parameters, which ensure the stable *dc* discharge in hydrogen-methane gas mixture, is determined for various total pressures and methane concentrations. Thin film carbon materials with different nano-diamonds and carbon nanotube compositions are deposited from the *dc* plasma by variation of the discharge current density in the range of 0.2 to 0.5 A/cm². Space-resolved optical emission spectra of the *dc* discharge plasma were measured during CVD process and showed the presence of CH and C_2 species near substrate surface. The C_2 presence is particularly important to explain well graphitized nanostructured carbon material formation on substrate. We also observe a direct condensation of carbon in plasma gas phase for methane concentration exceeding 15%.

Acknowledgements

This work has been supported in part by INTAS grant No 01-0254 and Grant of Finish Academy of Sciences No.78013.

References

1. Spitsyn, Growth of Diamond Films from the Vapor Phase in "Handbook of Diamond of Crystal Growth, vol.3" Ed. by D.T.J. Hurtle, 1994 Elsevier Science, pp.403-456.
2. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imp. College Press, 1998, pp. 79-82.
3. Obraztsov, I.Yu. Pavlovsky, A.P. Volkov, et al, Diamond and Related Materials, 8 (1999) 814.
4. Obraztsov, A.P. Volkov, K.S. Nagovitsyn, et al, J. Phys. D: Appl. Phys, 35 (2002) 357.
5. Obraztsov, A.P. Volkov, I. Pavlovsky, Diamond and Related Mat. 9(2000)1190.
6. Obraztsov, A.P. Volkov, A.I. Boronin, A.V. Kosheev, Diamond and Related Mat. 11(2002)813.
7. Obraztsov, I. Pavlovsky, Proc. of SPIE, 3484 (1997) 53.
8. D.M. Gruen, Annu.Rev. Mater. Sci., 21 (1999) 211.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А.А. Золотухин*, А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.О. Устинов

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва 119992, Российская Федерация

Введение

В настоящее время CVD процессы активно используются для синтеза углеродных материалов с различными физико-химическими свойствами (таких как алмаз [1] и углеродные нанотрубки [2]). Решающее влияние на их структурные характеристики оказывают параметры процесса осаждения, такие как давление и состав газовой смеси, температура подложки, напряжение и ток разряда.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования процессов осаждения углеродных наноматериалов с помощью методов комбинационного рассеяния света (КРС), оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС), электронной дифракции, микроскопии и др. Такое исследование позволило выявить определенное соответствие между параметрами CVD процесса и характеристиками получаемых пленочных углеродных материалов [3-7].

Эксперимент

Осаждение углеродных пленок проводилось в реакционной камере, (подробное описание см., например, в [4]). В данной работе эксперименты проводились с использованием подложек из кремния диаметром 50 мм. Температура подложек поддерживалась равной 950 °С.

Кварцевые окна в стенках реакционной камеры позволяли проводить визуальное наблюдение за газоразрядной плазмой, а также регистрацию оптических эмиссионных спектров (ОЭС) плазмы. Измерения ОЭС проводились для различных давлений газовой смеси в пределах от 10 до 150 Торр и при различных концентрациях метана в диапазоне от 0 до 25%.

Обсуждение результатов

На рис.1 приведены типичные спектры КРС для поликристаллической алмазной пленки (спектр 1), нанокристаллического алмаза (спектр 2), наноструктурированного графитоподобного материала (спектр 3), и сажеподобного материала (спектр 4). В указанных спектрах линии 1140 и 1470 cm^{-1} характерны для алмазных нанокристаллов размером менее 2 нм, в то время как линия 1330 cm^{-1} отвечает “обычным” кристаллам алмаза, более крупных

размеров. Линии комбинационного рассеяния 1350 cm^{-1} и в области 1580 cm^{-1} (от 1550 до 1620 cm^{-1}) соответствуют различным формам разупорядоченного графита. Линия 1580 cm^{-1} также характерна для многослойных углеродных нанотрубок [2].

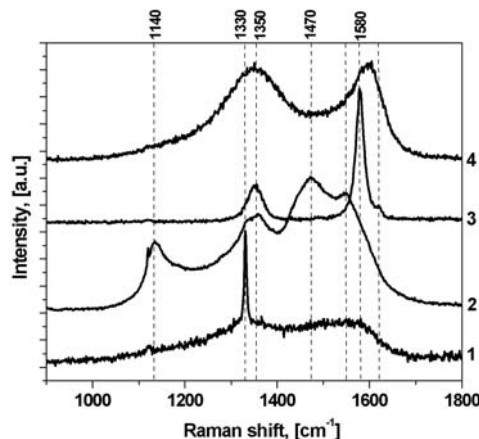


Рис.1

На рис.2 приведены ОЭС газоразрядной плазмы, зарегистрированные для концентраций метана 0% и 10% (Рис 2(А) и 2(В) соответственно), и для участка на периферии светящейся области в случае 25% концентрации (Рис. 2 (С)). На рис.3 приведены фотографии плазмы разряда при давлении газовой смеси 80 Торр и концентрации метана: 0% (А), 10% (В) и 25% (С), соответственно.

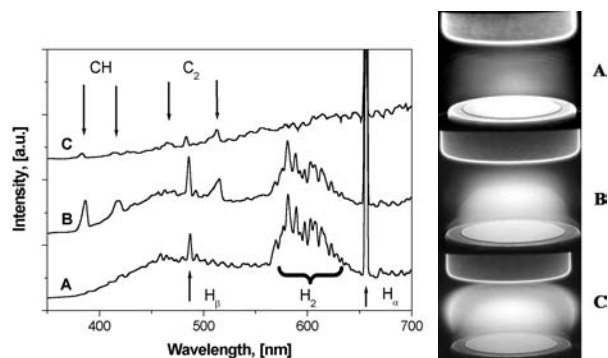


Рис.2

Рис.3

Спектр А разряда в чистом водороде зарегистрирован при напряжении разряда 650 В и токе 7 А, в излучении плазмы преобладают линии рекомбинационных переходов атомарного (H_β - 486 нм и H_α - 656 нм) и молекулярного водорода (H_2 - от 550 до 650 нм). При добавлении в газовую смесь метана появляется желто-зеленая окраска области разряда,

* Fax: +7(095) 939 2988 E-mail: zolotukh@polly.phys.msu.ru

характерный спектр излучения которого (спектр (В)) содержит рекомбинационные линии радикалов CH (386 и 422 нм) и димеров C_2 (515 и 560 нм). Приведенный на рис. 2 (В) спектр получен при напряжении 750 В и токе разряда 6 А.

При содержании метана в газовой смеси выше 15% на периферии плазменного столба наблюдалось интенсивное оранжево-желтое свечение (Рис 3(С)). Эмиссионный спектр, полученный для такого периферийного участка плазмы при относительной концентрации метана 25 %, напряжении 850 В и токе разряда 5 А представлен на рисунке 2(С).

Анализ результатов экспериментов по комбинационному рассеянию позволяет утверждать, что при давлении около 80 Торр и концентрации метана 0.1 – 2% (в зависимости от температуры подложки) происходит осаждение поликристаллической алмазной пленки. Концентрации метана 2-5% приводит к формированию нанокристаллической алмазной пленки. Образование графитоподобного материала, наблюдается при концентрациях метана 5-10%. Превышение концентрации метана 15%, приводит к образованию разупорядоченного сажеподобного углерода.

Экспериментальные и литературные данные [8] указывают на то, что наличие димеров C_2 газоразрядной плазме, возможно, является определяющим фактором процессов формирования различных нанокристаллических материалов. При осаждении на поверхность подложки димеров C_2 наиболее выгодным с энергетической точки зрения является формирование кластеров в виде линейных цепочек атомов с ацетиленоподобными связями (карбиновые структуры). При достижении ими некоторых критических размеров, такие слои могут самопроизвольно сворачиваться, формируя, объекты аналогичные углеродным нанотрубкам или создавая зародыши для их последующего роста

Такая модель формирования нанографитных материалов согласуется с данными экспериментов по растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис.4 приведены фотографии таких структур, после осаждения в течение 15 минут (рис.4(а)) и 60 минут (рис.4(б)).

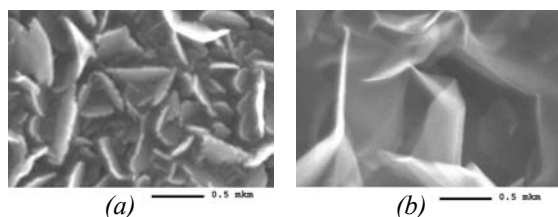


Figure 4

По данным исследований с помощью КРС, электронной микроскопии, дифракции, и др., материал пленки и данных микроструктур представляет собой хорошо упорядоченный графит. Тот факт, что внутренняя часть свернутого листового элемента на рис. 4(б) видна сквозь его внешний слой, указывает на незначительную толщину этого слоя. Для вторичных электронов, создающих РЭМ изображение, прозрачным может быть слой графита, состоящий только из нескольких атомных слоев.

Подобное “сворачивание” графитных листов, возможно, способно приводить к образованию многослойных углеродных нанотрубок в ходе CVD процесса.

Закключение

В результате проведенного исследования установлена взаимосвязь между параметрами активированной метан-водородной смеси и фазовым составом и структурными характеристиками осаждаемых из нее углеродных пленок. Тонкопленочные углеродные материалы с различным содержанием наноалмазной и нанографитной компонент были получены в CVD процессе при плотностях тока разряда от 0.2 до 0.5 А/см². В ходе осаждения изучались ОЭС плазмы разряда, был зарегистрирован факт наличия соединений углерода CH и C_2 в газовой фазе вблизи поверхности подложки. Предложен механизм *бескаталитического* формирования нано- форм углерода, в котором предполагается ключевая роль соединений димеров углерода C_2 .

Благодарность

Работа была выполнена при финансовой поддержке INTAS, грант No 01-254 и гранта Финской Академии Наук, No 78013.

Литература

1. Spitsyn, Growth of Diamond Films from the Vapor Phase in “Handbook of Diamond of Crystal Growth, vol.3” Ed. by D.T.J. Hurtle, 1994 Elsevier Science, pp.403-456.
2. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imp. College Press, 1998, pp. 79-82.
3. Obratzsov, I.Yu. Pavlovsky, A.P. Volkov, et al, Diamond and Related Materials, 8 (1999) 814.
4. Obratzsov, A.P. Volkov, K.S. Nagovitsyn, et al, J. Phys. D: Appl. Phys, 35 (2002) 357.
5. Obratzsov, A.P. Volkov, I. Pavlovsky, Diamond and Related Mat. 9(2000)1190.
6. Obratzsov, A.P. Volkov, A.I. Boronin, A.V. Kosheev, Diamond and Related Mat. 11(2002)813.
7. Obratzsov, I. Pavlovsky, Proc. of SPIE, 3484 (1997) 53.
8. D.M. Gruen, Annu.Rev. Mater. Sci., 21 (1999) 211.