

ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ В МНОГОМАГНЕТРОННОЙ УСТАНОВКЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СВЧ РАЗРЯДА

В. В. Дворкин, Н. Н. Дзбановский, Н. В. Суетин

*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобельцына
Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова
Москва, Ленинские (Воробьёвы) горы, НИИЯФ МГУ. vvd@aport.ru*

ВВЕДЕНИЕ

Получение углеродных нанотрубок (УНТ) на поверхностях большого размера (площадью $0.1-1 \text{ м}^2$) в плазмохимическом синтезе является в настоящее время актуальной, но при этом труднорешаемой проблемой современной микроэлектроники [1, 2, 3]. Из существующих сейчас методов получения плазмы наиболее многообещающим с точки зрения больших площадей является СВЧ разряд. Осаждение из газовой фазы в СВЧ разряде алмазных и алмазоподобных плёнок, нанотрубок и других структур давно отработано [4] и даёт однородные качественные структуры без нежелательных примесей, в то время как другие виды разрядов не вполне отвечают требованиям микроэлектроники. Но при этом проблема получения однородной СВЧ плазмы на больших площадях к настоящему времени удовлетворительным образом не решена. Технологии получения однородных УНТ на большой площади, применяемые в настоящее время, либо не позволяют добиться роста плёнок большого диаметра (15 см. и более) в принципе, либо не дают плёнки с достаточно однородными по площади характеристиками [1].

Целью данной работы являлась демонстрация возможности получения однородных УНТ большого размера из газовой фазы в плазме СВЧ разряда, возбуждаемого системой магнетронов, работающих в импульсном режиме в режиме разделения по времени.

В работе продемонстрирована возможность создания однородной плазмы и роста УНТ в системе, имеющей несколько «точечных» СВЧ излучателей, расположенных вблизи рабочей поверхности реактора вне вакуумированного объема. Такой подход привлекателен дешёвой технической реализацией и гибкостью конструктивных решений, позволяющих создавать плазменные реакторы различной конфигурации в соответствии с дополнительными технологическими требованиями. В качестве СВЧ излучателей были использованы стандартные магнетроны от бытовых СВЧ печей.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка. Эксперименты проводились на многомагнетронной установке (рис. 1), состоящей из следующих основных частей: (1) рабочая камера, (2) блок питания магнетронов, (3) блок магнетронов, (4) газовый тракт, (5) поглотитель мощности и (6) подложкодержатель с образцом.

Рабочая камера изготовлена из нержавеющей стали и охлаждается проточной водой. С обоих торцов камера закрыта окнами из кварцевого стекла (КС). Снаружи камеры с одного торца её расположен поглотитель мощности, а с другого – блок магнетронов.

Конструкция блока питания магнетронов позволяет распределять питание по всем (от одного до четырёх) магнетронам и достигать плавного изменения средней СВЧ мощности, излучаемой отдельным магнетроном от 50 до 800 Вт. Для исключения взаимного влияния магнетронов друг на друга в установке реализован принцип разделения работы магнетронов во времени, при котором рабочее напряжение на каждый из них подаётся в определённый временной интервал. Возможности блока питания позволяют реализовать импульсный запуск каждого из магнетронов с частотой от 1 Гц до 3 кГц и мощностью в импульсе до 2.5 кВт. Четыре магнетрона типа М-155 располагаются равномерно на окружности диаметром 140 мм. снаружи вблизи одного из торцов рабочей

камеры. Так как на пути излучаемой СВЧ волны практически не оказываются отражающих поверхностей, то каждый взятый в отдельности магнетрон работает в условиях, когда нагрузка, в качестве которой выступают плазма и поглотитель мощности, практически полностью поглощает электромагнитную энергию. Это освобождает установку от необходимости в развязывающих устройствах.

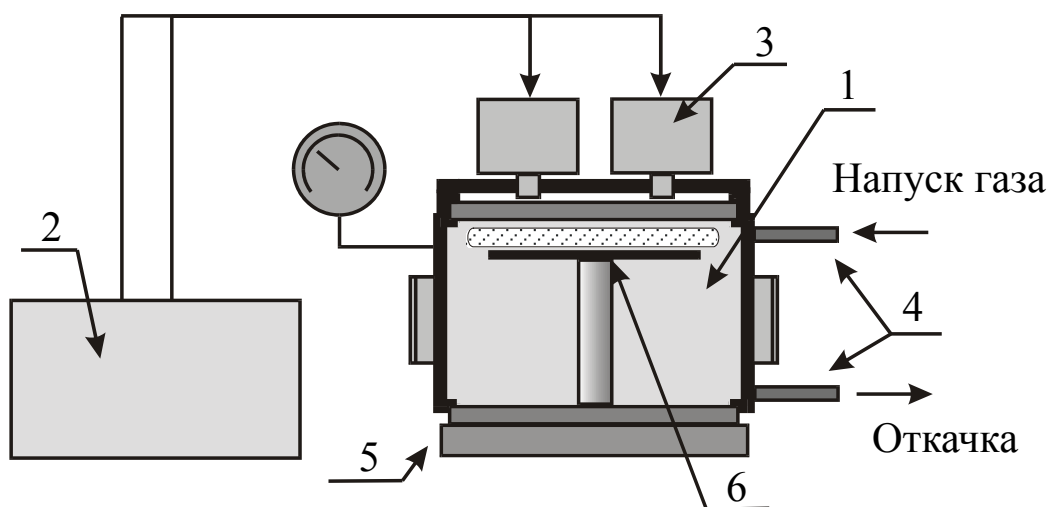


Рис. 1. Блок-схема установки

Подготовка образцов. Каждый образец представлял собой кремниевую пластину с нанесённым на неё методом магнетронного распыления слоем титана, играющего роль диффузионного барьера. Поверх титана литографически наносились пятна никеля – катализатора роста УНТ. Диаметр каждой микрообласти никеля составлял 3 мкм, расстояние между ними – 5 мкм.

Режимы осаждения УНТ. Эксперименты по осаждению УНТ проводились в смеси H_2/CH_4 (10 л/ч и 1.8 л/ч соответственно) при давлении 50 Торр. Использовался как постоянный, так и импульсный режим генерации, мощность при этом устанавливалась равной порядка 400 Вт.

В импульсном режиме в промежутке времени между импульсами на характерных временах порядка нескольких миллисекунд происходит рекомбинация ионов и радикалов. Разность скоростей рекомбинации отдельных составляющих плазмы, ответственных за рост или травление различных фаз углерода, позволяет с помощью изменения параметров импульсов сдвигать процесс осаждения в сторону образования тех или иных материалов (в применении метода к осаждению алмазных плёнок см. [5]). Так, варьирование частоты и скважности импульсов даёт дополнительную степень свободы при подборе оптимальных условий осаждения нужного типа плёнок. Для изучения особенностей поведения плазмы в импульсном режиме эксперименты проводились на ряде частот и скважностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении работы исследовались распределение плазмы в разрядной области вблизи КС, а также свойства углеродных нанотрубок, выращенных в постоянном и импульсном режимах работы магнетрона.

Распределение плазмы у поверхности КС. В нашей конфигурации камеры и положения излучателей энергии, плазма возникает непосредственно под генератором э/м волн и на поверхности КС, в удалении как от стенок камеры, так и от излучателя, в области максимума поля. Такое распределение поля объясняется, вероятно, интерференцией пространственной электромагнитной волны и поверхностных волн, возникающих на поверхности раздела газ-кварцевое стекло.

При давлении водорода 1 Торр и одном работающем с частотой 50 Гц (скважность 4) магнетроне, при плавном увеличении мощности с нуля до 550 Вт плазма, первоначально загораясь под выводом энергии магнетрона и в нескольких местах по периметру камеры, образовывала затем слой практически под всей поверхностью КС внутри камеры (рис. 2). При этом интенсивность свечения под поверхностью КС при максимальной мощности магнетрона довольно существенно менялась. При включении остальных магнетронов, при увеличении общей мощности до 600 Вт, картина представляет собой наложение картин работы отдельных магнетронов: возникающие плазменные области постепенно заполняют всё пространство под КС и, в результате, образуется довольно равномерное распределение плазмы на его поверхности. Ожидается, что с доведением мощности непрерывной генерации до 1 кВт на каждый магнетрон равномерность распределения плазмы значительно улучшится.

Также было замечено, что с увеличением частоты генерации разряд стабилизируется, сокращается вероятность появления нежелательных областей горения на имеющих малый радиус кривизны краях камеры.

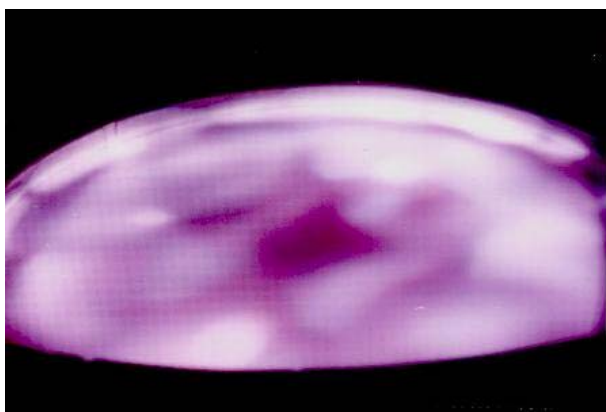


Рис. 2. Фотография разряда при возбуждении одним магнетроном (H_2 , 1 Торр, $W=550$ Вт)

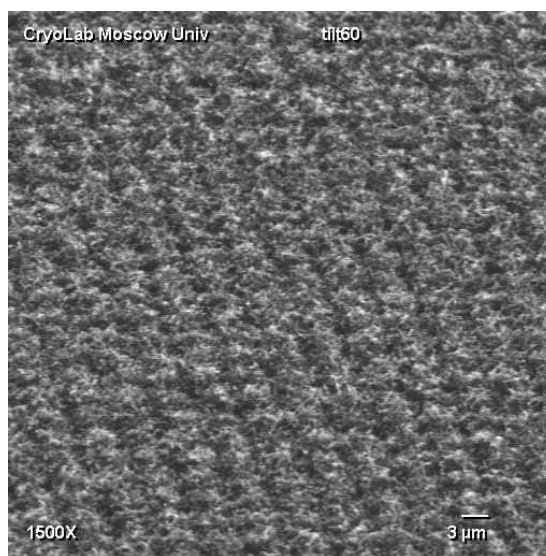


Рис. 3. СЭМ-фотография плёнки, полученной в непрерывном режиме.

Результаты роста углеродных нанотрубок. Для демонстрации возможности роста УНТ на созданной установке были проведены эксперименты по осаждению плёнок. При одинаковой пиковой мощности в 400 Вт скорость роста и морфология получающихся плёнок сильно зависела от скважности импульсов (рис. 3, 4).

Рамановский спектр типичной плёнки, полученной в импульсном режиме при частоте 1 кГц и скважности 2.5, при одном работающем магнетроне, изображён на рис. 5.

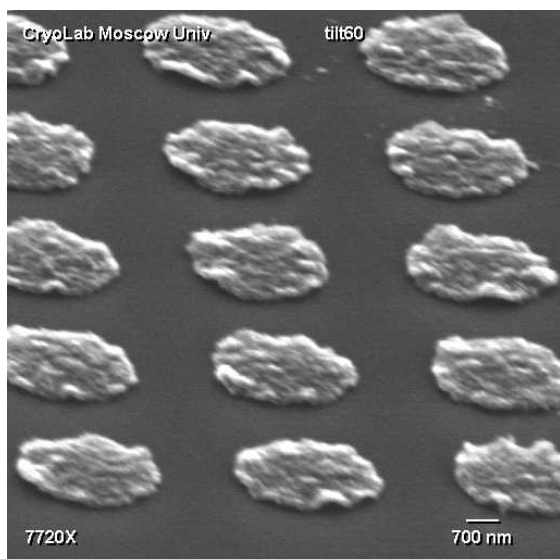


Рис. 4. СЭМ-фотография плёнки, полученной в импульсном режиме (1 кГц, скважность 2.5).

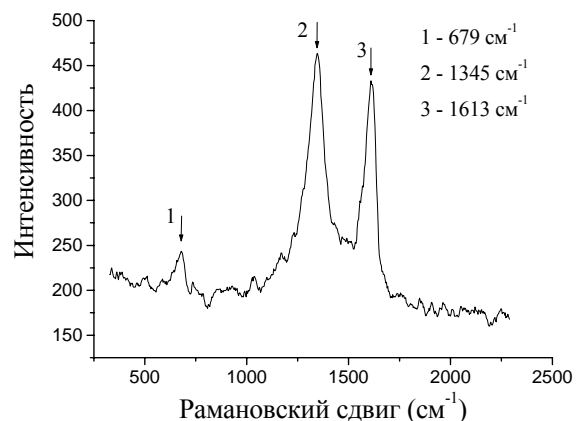


Рис. 5. Рамановский спектр плёнки, изображённой на рис. 4.

ВЫВОДЫ

При проведении работы в четырёхмагнетронной установке был получен плоский слой СВЧ плазмы на пространстве диаметром 250 мм. Установлено, что при увеличении вкладываемой СВЧ мощности разряд становится более однородным. При использовании импульсного режима с увеличением частоты наблюдалась стабилизация разряда. В предварительных экспериментах были получены углеродные нанотрубы. Показано, что рост УНТ на нашей установке возможен как в постоянном, так и в импульсном режимах возбуждения плазмы на частотах вплоть до 1 кГц. Эксперименты продемонстрировали возможность роста на нашей установке однородных УНТ на площади порядка 500 см².

Благодарим Г. С. Рычкова за помощь в подготовке образцов и М. А. Тимофеева за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Работа была выполнена при частичной поддержке гранта NATO SfP-974354.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Zhong et al., *Journal of Applied Physics* Vol. 89, No. 11 (2001) 5939-5943.
2. J. Yu et al., *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 2157-2160.
3. Z. F. Ren et al., *Science* Vol 282 (1998) 1105-1107.
4. ASTeX, *Technology overview*. Published by Applied Science and Technology, Inc., Woburn, 1993.
5. L. de Poucques et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 896-904.