

УДК 538.975:537.6

## СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ГРАФИТОВОЙ МИШЕНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА В КАЧЕСТВЕ ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА

А. Н. Юрков<sup>1</sup>, Н. Н. Мельник<sup>2</sup>, В. В. Сычев<sup>1</sup>, В. В. Савранский<sup>1</sup>,  
Д. В. Власов<sup>1</sup>, В. И. Конов<sup>1</sup>

*При магнетронном распылении графита с использованием водорода в качестве плазмообразующего газа, распыленный с мишени материал оседал только на нагретые подложки. При использовании в качестве подложки фольги из Ni-Fe, нагреваемой током, на ней получены углеродные осадки различной кристаллической структуры. Анализируя осадки методом комбинационного рассеяния света, найдены условия образования слоёв монокристаллического графита, а также однослойных и многослойных графенов.*

**Ключевые слова:** магнетронное распыление, комбинационное рассеяние света, тонкие пленки, графит, графен.

Магнетронное распыление материалов на постоянном токе и на ВЧ широко применяется в науке и технике для нанесения тонкоплёночных покрытий. В качестве разрядных газов используются как инертные газы, так и их смеси с химически активными газами. [1–6]. В ряде работ применяется магнетронное распыление графитовой мишени с целью получить углеродные покрытия специального качества [3–6]. В этих работах показано, что использование смеси водорода с инертным газом приводит к существенному изменению структуры получаемых покрытий.

Графит – электропроводящий материал, поэтому для его распыления в нашей работе использован магнетрон, работающий на постоянном токе. В качестве разрядного

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: melnik@sci.lebedev.ru.

газа использовался водород без специальных добавок других газов. Известно, что при бомбардировке мишени ионами газа, способного образовывать летучие соединения с материалом мишени, происходит распыление материала мишени как физическое, так и в виде летучих соединений [7]. В нашем случае, наряду с физическим распылением графита, должно происходить и образование летучих углеводородов.

Использовался маломощный (100–500 Вт) планарный магнетрон с центральным самарий-кобальтовым магнитом. Схема эксперимента изображена на рис. 1. Детально конструкция магнетрона, блока питания и схема подключения описаны в [2].

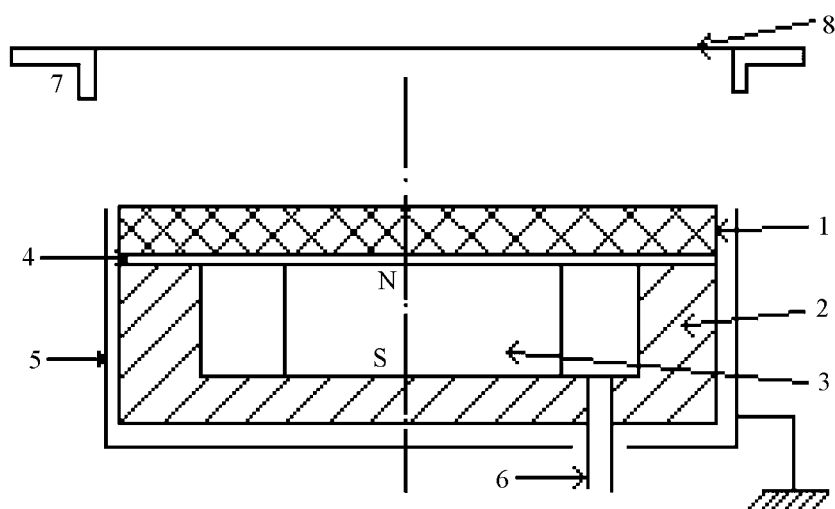


Рис. 1: Схема эксперимента: 1 – графитовая мишень; 2 – корпус магнетрона; 3 – самарий-кобальтовый магнит; 4 – немагнитная крышка магнетрона; 5 – анод; 6 – подвод охлаждающей воды и контакт к катоду; 7 – токоподвод к фольге; 8 – фольга Fe-Ni 1-1.

Диаметр магнетрона и мишени 65 мм. Магнетрон крепился на изоляторе внутри вакуумной камеры. Графитовая мишень (1) толщиной 4 мм накладывалась на немагнитную крышку магнетрона (4). Камера откачивалась форвакуумным насосом 2НВР-5Д. Она снабжена натекателем, через который можно напускать рабочий газ и регулировать его давление. Давление в вакуумной камере измерялось по шкале терморного вакуумметра ВТ-2А, откалиброванной по водороду. Над мишенью, на высоте 9 мм, натягивалась полоска пермаллоевой фольги (8) шириной 25 мм и толщиной 0.05 мм. Концы фольги через токоподводы (7) были подключены к понижающему трансформатору, который через ЛАТР подключался к сети. Регулируя ток через фольгу, можно

было нагревать ее до нужной температуры. Радиационная температура фольги определялась по показаниям термопары, вывешенной над ней на высоте несколько мм.

При экспериментах выставлялось требуемое давление рабочего газа, зажигался магнетронный разряд, который горел на поверхности мишени в кольце диаметром 40 мм и шириной примерно 5 мм. Нагревалась фольга. Время распыления выбиралось 20-30 минут. До и после процесса распыления взвешивалась мишень и фольга. По результатам взвешиваний рассчитывалась убыль веса мишени и прирост веса фольги. Из убыли веса мишени рассчитывалась скорость её распыления. Принималось, что прирост веса фольги, при температурах ниже 900 К, соответствует приросту веса материала, распыленного с мишени и севшего на фольгу.

Измеренная скорость распыления графитовой мишени при давлении 10 Па, токе разряда 0.5 А и напряжении 300 В составила 0.35 г/кВт×час. Расход водорода был 10 см<sup>3</sup>/мин, натекание посторонних газов менее 0.1 см<sup>3</sup>/мин. Измеренная температура мишени при холодной фольге не превышала 600 К. При изменении давления до 20 Па, тока разряда до 0.7 А, напряжения до 400 В, а также при нагреве фольги до 1100 К скорость распыления существенно не изменялась.

При отсутствии нагрева фольги, при работающем магнетроне, ее вес после процесса распыления оставался практически неизменным. При повышении температуры, начиная с температуры 600 К, вес фольги заметно увеличивался и при температуре 900 К прирост веса достигал максимума и составлял ~15% от убыли веса мишени. При дальнейшем повышении температуры прирост веса фольги уменьшался. При температуре 1100 К прироста веса фольги не наблюдалось.

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены, если предположить, что при взаимодействии с графитовой мишенью ионы  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}^+$  образуют газообразные углеводороды типа  $\text{C}_x\text{H}_y$ , часть из которых могут быть радикалами или отрицательно (положительно) заряженными. Эти углеводороды покидают мишень. При попадании на горячую фольгу происходит пиролитическое разложение образовавшихся углеводородов с осаждением углерода на фольгу. Поэтому вес фольги увеличивается. При попадании их на холодную фольгу пиролиза не происходит, и газообразные углеводороды откачиваются. При температурах выше 900 К, по-видимому, становятся существенными другие физические механизмы изменения веса фольги, например, её испарение. Отметим, что радиационная температура всегда ниже термодинамической, определяющей физические процессы, они связаны между собой через коэффициент излучения, который для использовавшейся фольги не известен.

Исходя из измеренной скорости убыли веса мишени, вычислим соответствующий ему поток углеводородов, предполагая, что основной частью их является метан. Получим около 0.5 л/кВт час при нормальном давлении. При режиме разряда 0.5 А и 300 В, получим 1.25 см<sup>3</sup>/мин.

Известно, что на поверхности горячей фольги, в присутствии водорода и углеводородов, могут образовываться слои графенов [8, 9]. Используя сведения о потоке летучих углеводородов, исходящих с мишени, мы подобрали режим распыления графита и график нагрева фольги, обеспечивающие образование на нижней и верхней её поверхности графеновых слоёв.

После откачки камеры и напуска водорода до давления 10–20 Па фольга разогревалась до температуры несколько выше температуры 900 К для очистки её поверхности, затем, через несколько минут, нагрев фольги отключали и включали магнетронный разряд. Этот разряд при токе 0.5 А и напряжении 300 В очищал мишень от нежелательных примесей в течение нескольких минут, при этом осаждения материала мишени на фольге не происходило, поскольку она была холодной. Затем вторично включался нагрев фольги.

С этого момента начиналось осаждение материала мишени на фольгу. Через несколько минут нагрев мишени понижали на 10–30 К путём уменьшения тока через неё, а ещё через несколько минут на поверхности фольги появлялось визуально различимое покрытие. После этого процесс прекращали выключением нагрева фольги и магнетронного разряда. Фольга извлекалась из вакуумной камеры.

Полученные пленки на фольге исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались на спектрометре U-1000 с линией возбуждения 488 нм.

Хорошо известно, что спектроскопия комбинационного рассеяния света является особенно эффективной методикой для исследования структуры и качества углеродных образцов и, в частности, графенов [8–13]. Характерные особенности спектров КРС углеродных соединений проявляются в области частот колебаний первого порядка (1000 – 1800 см<sup>-1</sup>) и второго порядка (2400 – 3200 см<sup>-1</sup>). Если структура углеродного соединения разупорядочена, то полосы КРС могут значительно уширяться и сдвигаться по частоте. В области частот первого порядка обычно присутствуют две полосы, которые обозначают как D полоса (~1350 см<sup>-1</sup>) и G полоса (~1590 см<sup>-1</sup>). О природе D полосы в литературе до сих пор нет единого мнения (нарушение правил отбора для К точки зоны Бриллюэна, наличие сильно деформированных sp<sup>3</sup> связей и др). Но важной

особенностью D полосы является то, что ее интенсивность коррелирует со степенью разупорядочения кристаллической структуры углеродных образцов. Для структур с высоким кристаллическим совершенством интенсивность D полосы стремится к нулю. G полоса, отвечает за колебания атомов углерода вдоль графитовых плоскостей. Спектр КРС второго порядка может изменяться от узких полос до широких неразрешенных контуров, в зависимости от степени разупорядочения [14].

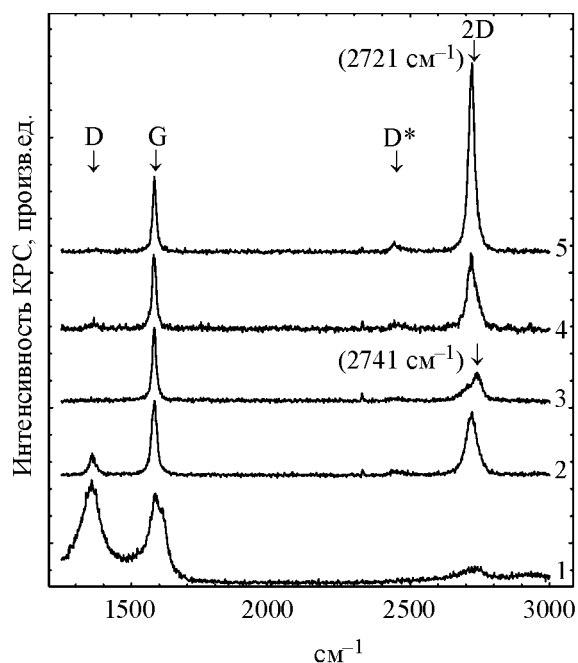


Рис. 2: Спектры КРС различных участков напыленной пленки. 1, 2 – нижняя сторона фольги, 3, 4, 5 – верхняя сторона фольги.

На рис. 2 приведены спектры КРС различных участков фольги с нанесенной пленкой. Эти спектры свидетельствуют о наличии на поверхности фольги углеродных покрытий. Степень их кристаллографической упорядоченности различается в зависимости от параметров технологического процесса, а также местоположения на фольге. Действительно, если спектр 1 (рис. 2) указывает на сильное разупорядочение кристаллической структуры пленки (все полосы уширены, присутствуют одновременно D и G полосы, интенсивность D полосы больше, чем интенсивность G полосы), то по спектру 2 мы видим явное улучшение кристаллической структуры пленки – сужение полос КРС, значительное уменьшение интенсивности D полосы.

Наиболее совершенные, по кристаллической структуре, пленки образовались на верхней (дальней от магнетрона) стороне фольги. На рис. 2, кривые 3, 4 и 5, изображены спектры КРС различных участков верхней стороны фольги. Кривая 3 является хорошо известным спектром монокристаллического графита высокого качества [10, 11]. Кривая 4, на которой интенсивность полосы G сравнивается с интенсивностью полосы 2D, по всем литературным данным связывается с двухслойным графеном [10–13]. Кривая 5, по тем же литературным данным, приписывается комбинационному рассеянию на однослойном графене. Кроме этой полосы в области спектра второго порядка также видна линия на частоте  $\sim 2450 \text{ см}^{-1}$ , которая всегда наблюдается в спектрах КРС графенов [10–13]. Заметим, что на кривой 5 также наблюдается сдвиг максимума полосы второго порядка 2D в низкочастотную область, по сравнению со спектром второго порядка для монокристалла графита (кривая 3), на  $20 \text{ см}^{-1}$ . Этот сдвиг также описан в литературе [12, 13]. Отметим еще, что на спектрах 4 и 5 также практически отсутствует полоса D, что указывает на высокое качество полученных пленок. Отметим, что кривые 3, 4, 5, рис. 2 регистрировались на площадях более  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ .

В заключение можно сказать, что предложена методика магнетронного распыления углерода в водородной атмосфере, при помощи которой можно синтезировать на Ni-Fe подложке пленки графита, одно- и двухслойного графена высокого качества и большой площади.

Авторы выражают благодарность Рыбину М.Г. за полезное обсуждение.

Работа частично поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН “Квантовая физика конденсированных сред” № 10.4.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. Е. Минаичев, Одинокоев, Г. П. Тюфаев, *Технология, организация производства и оборудование* **8**, 859 (1979).
- [2] А. Н. Юрков, Е. В. Власова, Г. А. Крикунов, М. А. Кононов, *ЖПФ* **3**, 103 (2010).
- [3] Т. К. Звонарева, Л. В. Шаронова, *ФТП* **33**(6), 742 (1999).
- [4] Т. К. Звонарева, В. И. Иванов-Омский, А. В. Нащекин, Л. В. Шаронова, *ФТП* **34**(1), 96 (2000).
- [5] В. И. Иванов-Омский, *Письма в ЖТФ* **26**(12), 51 (2000).
- [6] С. В. Антоненко, О. С. Малиновская, С. Н. Мальцев, *ЖЭТФ* **132**(1), 227 (2007).
- [7] К. А. Валиев, Л. В. Великов, Ю. П. Маишев, *РАН Труды Физико-технологического института* **15**, 5 (1999).
- [8] Yu Qingkai et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113103-[1-3] (2008).

- [9] S. Zhengzong et al., Reserch Letter Natur **468**, 549 (2010).
- [10] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [11] A. C. Ferrari, Solid State Comm. **143**, 47 (2007).
- [12] D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, et al., Journal of the Korean Physical Society **55**(3), 1299 (2009).
- [13] L. M. Malarda, M. A. Pimentaa, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Physics Reports **473**, 51 (2009).
- [14] Н. Н. Мельник, в: “Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований”, под редакцией В. С. Горелика (ФИАН, Москва, 2008), стр. 147.

Поступила в редакцию 23 июня 2011 г.