

ВАЛЕРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ГОСТЕВ

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
vgostev@psu.karelia.ru

ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ МИХАЙЛОВ

аспирант кафедры электроники и электроэнергетики физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
evgenii.mikhailov@me.com

ПЛАЗМЕННОЕ НАНЕСЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ*

Рассматривается возможность получения полимерных углеродсодержащих покрытий из аренов в плазмохимических реакциях методом холодной плазмы. Проведен ряд экспериментов по осаждению углеродсодержащего материала на различные виды подложек. Выполнен анализ полученных данных.

Ключевые слова: генератор плазмы, холодная плазма, полимерные покрытия, плазмохимические реакции

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к органическим полупроводникам связан в первую очередь со сравнительно простой технологией и низкой стоимостью продукта. Весьма важно, что использование органических молекул разной конфигурации открывает широкие возможности для модифицирования как электрофизических, так и оптических свойств материала. Область спектральной чувствительности органических соединений перекрывает весь видимый диапазон спектра [7].

Особый интерес к получению полупроводящих полимерных пленок в плазме возник в последние годы. Он вызван новыми перспективами использования органических полупроводников в современных полупроводниковых приборах, а также достоинствами метода, позволяющими получать тонкие однородные по толщине пленки на подложках, в том числе сложной конфигурации, без растворителей, без очистки полимера от окислителей, катализаторов.

Целью работы было осуществление нового способа получения углеродсодержащих покрытий из аренов в плазмохимических реакциях с помощью холодной плазмы.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения покрытий был разработан генератор плазменного потока, устройство которого представлено на рис. 1.

Конструктивно генератор микроплазменной струи изготовлен на основе автомобильной свечи, которая является его корпусом. Для подачи рабочего вещества в межэлектродный промежуток образован канал, изготовленный в результате высверливания центрального электрода свечи. Катодом устройства служит медная пла-

стина с центральным отверстием, закрепленная на стальном диске-держателе. Анод, изготовленный из нихромовой проволоки диаметром ~1 мм, введен в канал-изолятор и закрепляется там при помощи держателя. Расстояние между анодом и выходным отверстием катода 1–2 мм.

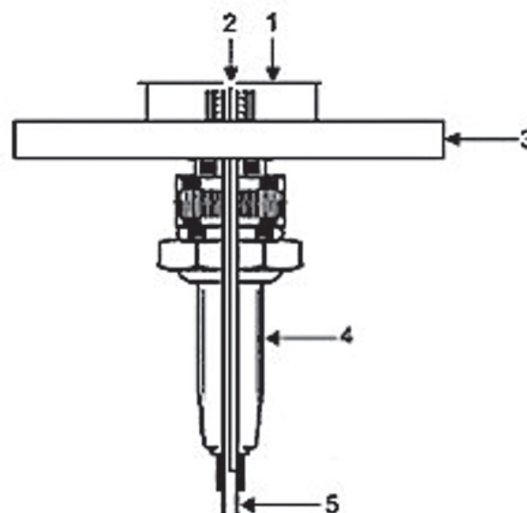


Рис. 1. Устройство газоразрядного генератора: 1 – катод устройства; 2 – игла-анод; 3 – стальной диск; 4 – изолятор; 5 – трубка подачи рабочего вещества

Принцип действия газоразрядного генератора воздушно-плазменного потока заключается в следующем. Плазмообразующий газ, в качестве которого выступает атмосферный воздух, от внешнего источника (компрессора) под давлением через входной штуцер вводится в газоразрядный генератор. Пройдя через каналы внутри устройства, он поступает в разрядную камеру генератора. Внешний высоковольтный источник питания создает электрический потенциал

в разрядном промежутке игла-сопло генератора, необходимый для возникновения его пробоя. Прошедший через возникший искровой разрядный канал воздух ионизируется, и, таким образом, на выходе генератора образуется воздушно-плазменный поток. Длина плазменного факела составляет величину порядка 6 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерение вольт-амперной характеристики разряда проводилось с подачей рабочего вещества (смесь воды и нафталина, растворенного в спирте) и без него.

Экспериментальным путем установлено, что разрядный промежуток генератора пробивается при напряжениях 2200–2400 В, а стабильное горение разряда наблюдается при напряжении 900–1500 В.

Рабочий режим плазматрона, с подачей рабочего вещества, лежит в диапазоне от 35 до 50 мА. В этом диапазоне и производилось нанесение полимерных покрытий. Мощность, вкладываемая в разряд, при $U = 1200$ В и токе разряда $I = 40$ мА составляет 48 Вт. При этом плотность мощности, вкладываемой в разряд, составляет величину 8×10^3 Вт/см³, концентрация заряженных частиц 8×10^{13} 1/см³.

Эксперименты по исследованию распределения среднemasсовой температуры вдоль воздушно-плазменного потока показали, что среднemasсовая температура плазменного факела имеет значение 55 °С в центре и 46 °С на конце факела. Температура окружающей среды $T_{\text{комн.}} = 23$ °С, напряжение горения разряда $U = 1200$ В, давление в разрядной камере 1,5 атм.

Исследование спектрального состава плазменного потока производилось в видимой области спектра в продольном и поперечном направлении по отношению к плазменному факелу. Напряжение горения разряда $U = 1200$ В, ток разряда $I = 40$ мА.

В случае работы генератора с использованием кристаллов нафталина, размещенных в области между керамикой и катодом устройства, и воздуха в качестве плазмообразующего газа, в зарегистрированных спектрах были обнаружены интенсивные линии O , O^+ , N , N^+ , C^+ , полосы молекул O_2 , O_2^+ , O_3 , N_2 , NO , C_2 , CH , CN , а также атомарные линии элементов материала электродов [3], [5], [6], [8]. При использовании воды вместо воздуха, кроме атомарных линий и молекулярных полос, зарегистрированных ранее, было также обнаружено сильное увеличение интенсивностей линий, в частности линий H_{α} . Также наблюдался интенсивный сплошной спектр в диапазоне длин волн от 325 до 750 нм.

Эксперименты по нанесению углеродсодержащих покрытий проводились при атмосферном давлении на алюминиевую подложку, в качестве источника углерода использовался

нафталин, растворенный в спирте. На поверхности алюминия видны скопления кристаллов различной формы. При увеличении в 800 раз можно рассмотреть структуру образования, она представляет собой наложения прозрачных слоев материала друг на друга. В некоторых местах подложки обнаружены кристаллы диаметром порядка 20–25 мкм (рис. 2).

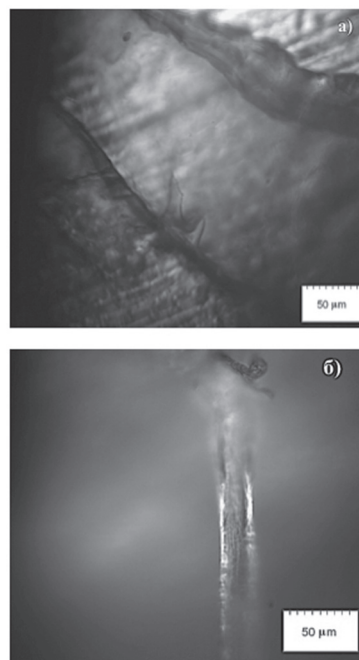


Рис. 2. Поверхность покрытия на алюминиевой подложке: а) наблюдается слоистая структура, увеличение в 800 раз; б) отдельное образование в виде кристалла, увеличение в 800 раз

С целью более детально исследовать характеристики углеродсодержащих покрытий было осуществлено нанесение на часть микросхемы. В ходе дальнейших экспериментов была снята вольт-амперная характеристика, представлена на рис. 3. Наблюдение двойной петли диэлектрического гистерезиса объясняется тем, что под влиянием электрического поля в образце происходит фазовый переход с перестройкой кристаллической структуры. Такого рода диэлектрический гистерезис тесно связан с гистерезисом при фазовых переходах [4].

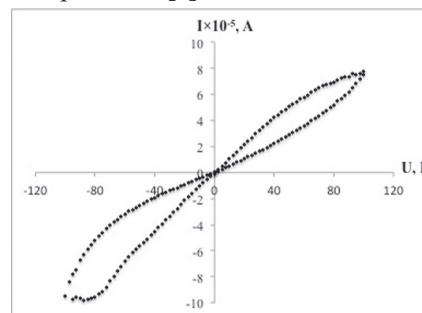


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика полимерного покрытия

Также была получена зависимость сопротивления покрытия от температуры. Анализировать температурную зависимость проводимости удобно с помощью зависимости, построенной в полупрологической системе координат (рис. 4).

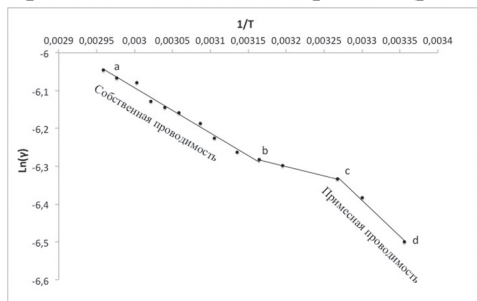


Рис. 4. Зависимость логарифма проводимости покрытия от обратной температуры

В области низких температур в полупроводнике имеет место примесная проводимость (участок d–c), увеличение которой в зависимости от температуры определяется возрастанием концентраций примесных носителей заряда. Участок c–b соответствует температурам, при которых все атомы примеси ионизированы, а собственная проводимость еще мала. При дальнейшем возрастании температуры преобладающей становится собственная проводимость, которая быстро увеличивается с изменением температуры за счет возрастания концентрации собственных носителей заряда [1].

После допирования покрытия йодом, который, по данным работы [2], используется для получения полимерных полупроводников, проводились измерения сопротивления образца при нагреве от 25 до 80 °С и при дальнейшем его охлаждении до температуры 25 °С. Вид полученной зависимости представлен на рис. 5.

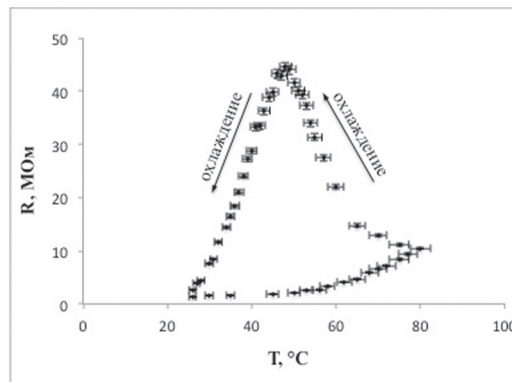


Рис. 5. Зависимость сопротивления покрытия от температуры (после допирования поверхности йодом)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом работы является изготовление газоразрядного генератора, имеющего возможность получения и регулирования на выходе мощного плазменного потока, исследование возможности получения углеродсодержащих покрытий из аренов в плазмохимических реакциях с помощью холодной плазмы. Измерены электрические, геометрические, энергетические и спектроскопические параметры газоразрядного генератора и характеристики генерируемого им плазменного потока, а также проведен анализ полученных полимерных покрытий.

Данная работа была первой по осуществлению нанесения полимерных углеродсодержащих покрытий методом холодной плазмы.

Дальнейшие пути развития используемой методики видятся в усовершенствовании технологии получения однородных углеродсодержащих пленок и исследования возможности их использования для получения полимерных полупроводников.

*Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы, Минобрнауки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России (2009–2013)», государственные контракты № 14.740.11.0895, № 14.740.11.0137, № 16.740.11.0562, № 14.740.11.1157, № 14.В37.21.0755, № 14.В37.21.0747, № 14.В37.21.1066, а также в соответствии с государственным заданием Минобрнауки России и заказом Департамента научных и научно-педагогических кадров университету на оказание услуг № 2.3282.2011 и № 2.2774.2011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушманов Б. Н., Хромов Ю. А. Физика твердого тела: Учеб. пособие для вузов. М., 1971. 224 с.
2. Гильман А. Б., Драчев А. И. Плазмохимический метод синтеза полимерных полупроводников, их свойства и перспективы использования // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 2. С. 96–104.
3. Зейдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1977. 800 с.
4. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы / Под ред. Л. А. Шувалова. М.: Мир, 1965. 555 с.
5. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров / Под ред. С. Л. Мандельштама, М. Н. Алленца. М.: ИЛ, 1949. 240 с.
6. Русанов А. К., Ильясова Н. В. Атлас пламенных, дуговых и искровых спектров элементов. М.: Госгеолтехиздат, 1958. 120 с.
7. Рябова Л. И. Органические полупроводники: физика и перспективы практических применений // Материалы VII Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники-2005». М., 2005.
8. Стриганов А. Н., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.
9. Drachev A. I., Shklyarova E. I., Dorofeeva T. V., Gil'man A. B., Kuznetsov A. A. Electroconductive polymer films obtained by plasma polymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone // Russian Chemical Bulletin. 2003. Vol. 51. № 3. P. 554.