

УДК 548.522

РОСТ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ ПФХО НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ

Е. Е. Ашкинази^{1,2}, В. С. Седов^{1,2}, Р. А. Хмельницкий^{3,4,5}, А. А. Хомич^{1,2},
А. В. Хомич^{1,2,3,4}, В. Г. Ральченко^{1,2,6}

Нанокристаллические (НК) алмазные пленки выращены методом парофазного химического осаждения на разных гранях монокристалла алмаза. В условиях роста НК алмаза морфология растущей пленки сводится к двум плоскостям: {100} и {111}. Плоскости {100} гладкие и на них происходит гомоэпитаксиальное наращивание по механизму слоевого роста, а на плоскостях {111} развивается НК пленка, которая образована двойниковыми кристаллитами размерами несколько десятков и сотен нанометров. Примесь азота резко увеличивает скорость роста алмаза.

Ключевые слова: алмаз, парофазное химическое осаждение, нанокристаллические пленки.

Высокая твердость алмаза и стойкость к истиранию делает его востребованным для механической обработки многих материалов. Для этого обычно используются синтетические алмазные порошки, выращенные в аппаратах высокого давления. Но алмазный порошок нужно как-то приклеить к инструменту, либо запечатать в композит. Этой трудности лишена технология парофазного химического осаждения (ПФХО), которая позволяет выращивать поликристаллическое алмазное покрытие непосредственно на поверхности инструмента. В технологии ПФХО алмаз осаждается из активированной газовой смеси H_2 и углеводорода (обычно CH_4), с добавлением других газов.

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

² НИЯУ «МИФИ», 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

³ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский проспект, 53; e-mail: roma@lebedev.ru.

⁴ ИРЭ, 141190 Россия, Московская обл., г. Фрязино, пл. Введенского, 1.

⁵ ТРИНИТИ, 142190 Россия, Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, вл. 12.

⁶ Harbin Institute of Technology, 518055 P. R. China, Shenzhen, Harbin, Nan Gang District, West Dazhi Street, 92.

Для конкретных инструментальных задач нужно управлять в широких пределах размерами алмазных кристаллитов в покрытии, в том числе выращивать нанокристаллическое (НК) покрытие на микрокристаллической пленке. Варьирование режима ПФХО и добавление в газовую смесь некоторых газов (N_2 , O_2 , Ar) позволяет выращивать НК (размеры кристаллитов десятки и сотни нм) и даже ультрананокристаллические пленки. Это ставит вопрос о вторичном зародышеобразовании и росте нанокристаллов алмаза на разных гранях монокристаллов алмаза.

В процессе роста эволюция морфологии кристаллитов алмазных пленок определяется скоростями V роста основных низкоиндексных кристаллических граней, прежде всего $\{100\}$ и $\{111\}$, а также гранями $\{110\}$ и $\{311\}$ [1]. По законам роста кристаллов в форме кристаллитов постепенно увеличивается доля площади граней с наименьшей скоростью роста. Для удобства анализа вводятся безразмерные параметры, характеризующие отношения скоростей роста низкоиндексных граней к скорости роста одной из них, например, грани $\{100\}$. Из них главный параметр $\alpha = 3^{1/2}V_{100}/V_{111}$. Чем выше α , тем больше доля площади граней $\{111\}$ кристаллитов. Уменьшение температуры подложки в процессе ПФХО приводит к увеличению α и уменьшению размера кристаллитов [2]. Увеличение концентрации метана $[CH_4]$ в газовой смеси приводит к увеличению скорости роста алмаза и параметра α , уменьшению размера кристаллитов, а также увеличивает вероятность вторичной нуклеации, то есть образования на поверхности алмаза новых зародышей алмазных кристаллитов с иной кристаллической ориентацией [2]. Это обеспечивает рост НК пленок. Увеличение $[CH_4]$ повышает концентрацию углеводородных радикалов (CH_3 , CH_2 , CH и др.) и темп их адсорбции на растущей поверхности алмаза. Это увеличивает вероятность осаждения двух ростовых радикалов рядом, в том числе радикалов с двумя (CH_2) или тремя (CH) свободными связями, что способствует образованию ростовых дефектов и кристаллических зародышей с иной ориентацией. Добавка азота в ростовую смесь также увеличивает скорость роста алмаза [3], повышает α и вероятность вторичной нуклеации. Механизм похожий, поскольку встроившийся на поверхности алмаза атом N обладает двумя или более свободными связями [2]. При высоком α в форме нанокристаллитов доминируют грани $\{111\}$, которые склонны к двойникованию из-за низкой энергии образования двойника [4]. Поэтому множественное двойникование по плоскостям $\{111\}$ определяет морфологию НК пленок. Целью настоящей работы является исследование механизмов зарождения и развития НК покрытия на разных гранях кристаллов алмаза в технологии ПФХО.

Эксперимент. Для нанесения НК слоев использовалась подложка из монокристалла, выращенного методом градиентного роста в аппарате высокого давления. От кристалла по плоскости (001) была отрезана верхняя часть, содержащая ростовые грани типа {311}, {211}, {111}, {110} и грань (001). Верхняя плоскость (001) и плоскость реза были отполированы на ограночном круге (шероховатость менее 10 нм). Толщина подложки 0.9 мм, что обеспечило на ее гранях максимально близкие условия роста в реакторе ПФХО. Синтез НК пленок производился в СВЧ плазме в реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц, 5 кВт) [5], в газовой смеси “водород/метан/азот” при общем расходе газа 500 станд. см³/мин (H₂:460 / CH₄:20 / N₂:20), давлении в камере 130 Торр и СВЧ мощности 2.8 кВт [6]. Температура подложки 800 °С. Измерение температуры производилось двухлучевым пирометром Micron M770. Для изучения морфологии выращенных пленок использовался РЭМ (JSM7001F, JEOL, Japan). Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре LabRam HR (фирма Horiba, Франция) при возбуж-

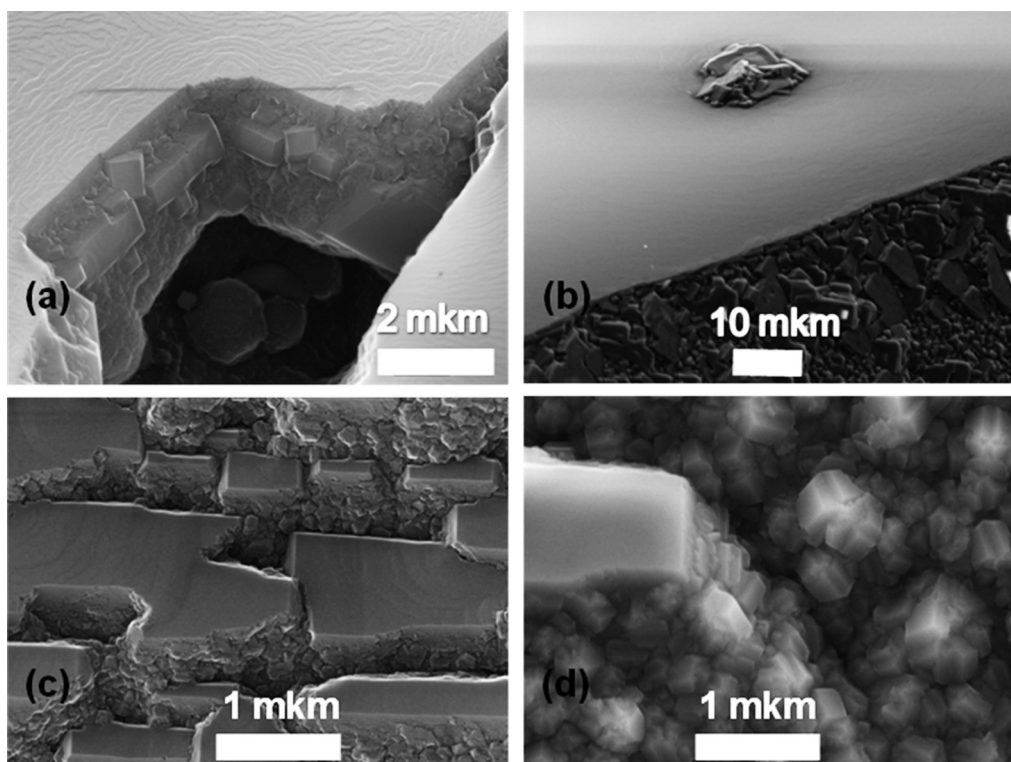


Рис. 1: РЭМ изображения грани (001) (a) и (b): (a) после роста в течение 5 мин, вид лакуны под углом 45°, (b) после роста в течение 70 мин, вид под углом вблизи края грани; грани {311} (c) и (d): (c) после роста в течение 5 мин, (d) после роста в течение 70 мин.

дении рассеяния света на длине волны 473 нм полупроводникового лазера. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности объекта с помощью объектива $\times 100$ в пятно диаметром 2 мкм. Спектральное разрешение составляло 0.5 см^{-1} .

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены изображения РЭМ нескольких участков алмазной подложки на разных стадиях выращивания НК пленки методом ПФХО. В условиях роста НК алмаза морфология растущих на гранях подложки пленок (на рис. 1 показаны только грани $\{100\}$ и $\{311\}$) сводится к комбинации кристаллических плоскостей $\{100\}$ и $\{111\}$. Исходные грани подложки $\{311\}$ и $\{211\}$ не содержали участков с выходами кристаллических плоскостей $\{100\}$, но уже на начальной стадии роста на них образуются четко сформированные ровные участки плоскостей $\{100\}$ на вершинах слоев типа $\{111\}$ (рис. 1(с)). Морфология пленок на гранях $\{100\}$ и $\{111\}$ подложки принципиально различается – плоскости $\{100\}$ гладкие и на них происходит гомоэпитаксиальное наращивание, а на грани $\{111\}$ зарождаются и развиваются нанокристаллиты. Добавление всего 4% N_2 в газовую смесь сильно повышает скорость роста алмаза [3]. На рис. 1(а) видна ростовая лагуна на грани (001) , на которой измерена толщина выросшей за 5 минут гомоэпитаксиальной пленки. Она составила 3.5 мкм, что соответствует скорости роста грани $\{100\}$ 42 мкм/час. В этом режиме без добавления N_2 скорость роста грани $\{100\}$ составляет 8 мкм/час [5]. На рис. 1 представлены изображения после роста в течение 5 минут (панели (а) и (с)) и 70 минут (панели (b) и (d)). Их сравнение показывает, что доля площади плоскостей $\{100\}$ уменьшается по мере роста. Значит, грани $\{100\}$ растут с максимальной скоростью. Рис. 1(а) показывает слоевой характер начального этапа роста грани $\{100\}$ – в некоторых местах ростовые слои идут последовательно, а иногда образуют закрученные винтовые структуры (повидимому, вокруг винтовых дислокаций). По мере роста на вершинах таких структур и в местах пересечений ростовых слоев разных направлений (то есть в местах наиболее развитого рельефа) образуются и разрастаются поликристаллические участки. Один из них виден в верхней части рис. 1(b).

На гранях $\{111\}$ и $\{110\}$ подложки с самого начала роста образуется НК пленка. Она образована кристаллитами размерами несколько десятков и сотен нанометров. На гранях $\{311\}$ и $\{211\}$ в результате 5 минут роста формируется комбинация гладких поверхностей типа $\{100\}$ (слоевой рост) и участков НК покрытия на плоскостях $\{111\}$ (рис. 1(с)). После 70 минут роста на грани $\{211\}$ гладких участков слоевого роста не осталось – она вся покрылась НК пленкой, а на грани $\{311\}$ участки гладких ростовых поверхностей типа $\{100\}$ еще встречаются (в левой части рис. 1(d)). Нанокристаллиты

образуются по механизму множественного двойникования (рис. 1(d)). Описанные выше наблюдения опровергают представление, что в условиях роста НК пленки нанокристаллиты зарождаются и развиваются на любых ростовых поверхностях [6].

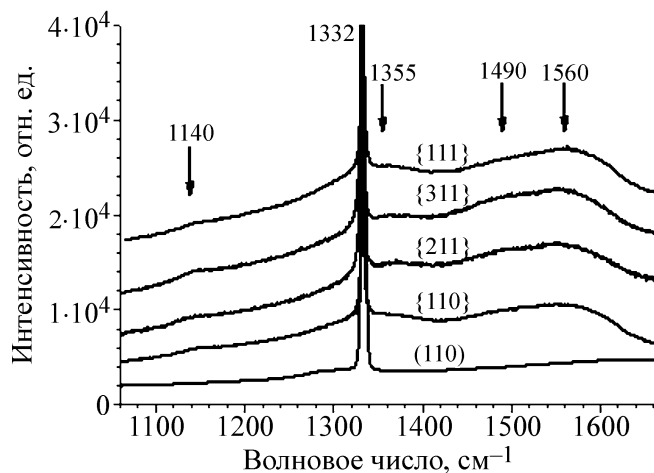


Рис. 2: Спектры комбинационного рассеяния на разных гранях после выращивания НК пленки в течение 5 мин. Спектры сдвинуты по вертикальной шкале для ясности.

По окончании сеанса роста длительностью 5 минут были измерены спектры комбинационного рассеяния осажденных на всех гранях образца пленок (рис. 2). Положение основной алмазной линии на исследованных гранях варьирует от 1331.8 до 1332.7 см^{-1} . Ширина пика на половине высоты меняется от 3 до 4.5 см^{-1} . На грани (001) выросла совершенная гомоэпитаксиальная пленка. Поэтому ее спектр содержит только основную алмазную линию (положение 1332.4 см^{-1} , ширина 3.0 см^{-1}). На всех остальных гранях спектр также содержит широкие полосы неупорядоченного углерода (G полоса – максимум на 1560 см^{-1} и D полоса – максимум на 1355 см^{-1}), а также характерные для НК алмаза полосы трансполиацетилена (максимумы на 1140 и 1490 см^{-1}), вызванные колебаниями C-H связей [7]. Водород в них располагается на поверхности нанокристаллитов.

Заключение. В технологии ПФХО роста алмаза понижение температуры роста, увеличение доли углеводородов и добавка азота в газовой смеси стимулирует рост НК алмазных пленок. Примесь азота резко увеличивает скорость роста алмаза, особенно грани {100}. В условиях роста НК алмаза морфология растущей на всех гранях кристалла алмаза пленки является комбинацией плоскостей {100} и {111}. На начальном этапе роста плоскости {100} гладкие, и на них происходит гомоэпитаксиальное наращивание по механизму слоевого роста. По мере роста площадь плоскостей {100} уменьшается,

на них образуются поликристаллические участки. На плоскостях $\{111\}$ развивается НК пленка, которая образована кристаллитами размерами несколько десятков и сотен нанометров. Нанокристаллиты образуются за счет множественного двойникования. НК пленка содержит графитоподобную sp^2 фазу, а её межкристаллитные границы насыщены водородом.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00279).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] F. Silva, X. Bonnin, J. Achard, et al., *J. Cryst. Growth* **310**, 1067 (2008).
- [2] К. Кoji, *Diamond Films. Chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth* (Amsterdam, Elsevier, 2005), Chapter 5, pp. 31-50.
- [3] W. Müller-Sebert, E. Wörner, F. Fuchs, et al., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 759 (1996).
- [4] J. E. Butler, I. Oleynik, *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 295 (2008).
- [5] А. П. Большаков, В. Г. Ральченко, А. В. Польский и др., *Прикладная физика* **6**, 104 (2011).
- [6] D. C. Barbosa, P. Hammer, V. J. Trava-Airoldi, and E. J. Corat, *Diam. Relat. Mat.* **23**, 112 (2012).
- [7] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phil. Trans. R. Soc. A* **362**, 2477 (2004).

Поступила в редакцию 30 октября 2016 г.