

УДК 679.826; 621.793.162

СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНОЙ НУКЛЕАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛМАЗА В СВЧ ПЛАЗМЕ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ И $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-NH}_3$

А. К. Мартьянов¹, И. А. Тяжелов¹, А. Ф. Попович^{1,2}, В. Г. Ральченко¹,
С. С. Савин³, В. С. Седов¹

Впервые сравниваются процессы стимуляции вторичного зародышеобразования (нуклеации) алмаза при росте поликристаллических алмазных пленок в СВЧ плазме (MPCVD) с участием азота и аммиака. Молекула аммиака (NH_3) имеет меньшую энергию ионизации, чем молекула азота (N_2) в СВЧ плазме. Установлено, что при использовании аммиака переход к нанокристаллической структуре алмаза происходит при значительно меньших концентрациях, чем при использовании азота.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, химическое осаждение из газовой фазы, СВЧ плазма, спектроскопия КР, шероховатость.

Введение. Алмаз, известный своими исключительными свойствами, такими как высокая твердость, теплопроводность и химическая инертность, широко используется в различных областях техники. Поликристаллические алмазные плёнки принято делить на микрокристаллические (МКА, размер зёрен > 100 нм), нанокристаллические (НКА, 10–100 нм) и ультрананокристаллические (< 10 нм) [1–3]. Такие покрытия могут использоваться в различных областях, например, в качестве теплоотводящих слоёв в гетероструктурах [4, 5] или в качестве износостойких покрытий режущих инструментов [6–8]. Поэтому синтез алмазных пленок с заданными свойствами остается активно исследуемой проблемой [9, 10]. Известный метод синтеза при высоких давлениях и температурах (НРНТ) позволяет формировать монокристаллы алмаза высокого структурного совершенства, но этот метод совершенно непригоден для получения тонких плёнок

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: martyanov@nsc.gpi.ru.

² Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Россия, Фрязино.

³ Наночентр МИРЭА – Российский технологический университет, Россия, Москва.

на неалмазных подложках [11]. Альтернативой является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), преимуществом которого является точный контроль как параметров синтеза, так и свойств получаемого алмаза.

Рост алмазных зерен происходит по механизму конкурентного роста Ван-дер-Дрифта [12], при котором кристаллиты определенной ориентации имеют более высокую скорость осаждения относительно других кристаллитов, тем самым блокируя рост медленно растущих зерен. Таким образом, с увеличением толщины пленки увеличивается шероховатость, что неприемлемо для некоторых применений (напр., покрытия на режущих инструментах и трибологии [13]). Одним из методов, который ограничивает увеличение размера алмазного зерна в поликристаллических алмазных плёнках, является вторичная нуклеация, при которой новые зародыши алмаза образуются на уже сформированных поверхностях алмаза.

Одним из факторов, влияющих на данный процесс, является используемая концентрация метана в реакционной газовой смеси: высокие концентрации стимулируют вторичное зародышеобразование и приводят к образованию НКА пленок [14–17]. Также, хорошо известно, что вторичную нуклеацию алмаза можно стимулировать небольшими добавками воздуха [18], либо чистого азота N_2 [19–22]. В плазме часть молекул N_2 диссоциирует, и образующиеся атомы азота формируют новые, более сложные соединения, в том числе с водородом и углеродом. При этом в качестве газа – прекурсора атомов N, может выступать как молекулярный азот N_2 , так его соединения, например аммиак [23–29]. Интерес к использованию аммиака заключается в том, что молекула NH_3 имеет гораздо меньшую энергию ионизации в СВЧ плазме (10.07 эВ), чем молекула N_2 (15.58 эВ) [30]. Различный химический состав СВЧ плазмы при использовании азота и аммиака был показан в моделировании группы Ю. Манкелевича [31]. Однако сравнительные экспериментальные исследования стимуляции вторичной нуклеации алмаза с помощью разных газов – источников азота, до сих пор не проводились.

В данной работе сравнивается интенсивность процессов вторичной нуклеации при росте алмаза методом MPCVD в газовых смесях $H_2-CH_4-N_2$ и $H_2-CH_4-NH_3$, при фиксированных параметрах синтеза (температура, давление и мощность СВЧ) и идентичных концентрациях атомарного азота в плазме.

Эксперимент. В качестве подложек использовались пластины полированного монокристаллического кремния (100) размерами $10 \times 10 \times 0.35$ мм³. Для нанесения центров зародышеобразования алмаза использовали суспензию наноалмазных частиц в воде (размеры частиц 3–7 нм, дзета-потенциал $> +50$ мВ, Кардиффский универси-

тет) [32, 33]. Подложки помещали в суспензию на 1 минуту, затем каждую подложку сушили отдельно центрифугированием при 3000 об/мин в течение 30 с. Синтез алмазных пленок осуществлялся на установке плазмохимического осаждения алмаза из газовой фазы (MPCVD) (2.45 ГГц, 5 кВт, ООО “Оптосистемы”) [34, 35]. В качестве прекурсоров использовались особо чистые газы: водород 99.9999%, метан 99.9995%, азот 99.999%. Концентрации газов в данной работе определяются как объемные концентрации или как отношение соответствующего индивидуального расхода газа (sccm) к общему расходу. Концентрация метана на протяжении всех экспериментов составляла 4%. Концентрации азота и аммиака определяются как $\nu_N = [N_2]/([H_2] + [CH_4] + [N_2])$ и $\nu_{NH_3} = [NH_3]/([H_2] + [CH_4] + [NH_3])$, соответственно. Натекание атмосферного воздуха в вакуумную камеру составляло не более 0.01 sccm (стандартных см³/мин). Для снижения влияния натекания воздуха в процессе осаждения использовалась газовая смесь (метан + водород + азот/аммиак) с общим расходом газа 600 sccm. Температуру подложек в процессе измеряли двухлучевым пирометром METIS M322 (SensorTherm GmbH, Германия) с точностью ± 10 °С. При температуре подложки 850 °С, давлении 82 Торр и мощности СВЧ 4.5 кВт были выращены поликристаллические алмазные плёнки в чистой смеси метан–водород, а также с добавкой азота в концентрации 0.1% и аммиака в концентрации 0.2%. При этом было установлено, что добавка азота и аммиака практически не влияет на температуру подложки.

Толщина поликристаллических алмазных плёнок контролировалась непосредственно в процессе роста с помощью лазерной интерферометрии [34] и составила 2 мкм для всех образцов. При этом время роста варьировалось от 33 минут до 1 часа 7 минут в зависимости от скорости роста. Морфологию поверхности синтезированных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 (SEM, Чехия). Значения шероховатости поверхности плёнок (среднеквадратичной высоты поверхности (RMS), Sq по стандарту ISO 25178) измеряли на площади 140×140 мкм² с использованием оптического профилометра ZYGO NewView 5000 с объективом $\times 100$ с латеральным разрешением 0.45 мкм и вертикальным разрешением 3 нм. Исследование фазового состава проводили методом микроรามановской спектроскопии при комнатной температуре на спектрометре LABRAM HR-800 (Horiba, Япония), работающем в конфокальном режиме. Лазерное возбуждение (473 нм) фокусировалось на поверхности образца в пятно размером ~ 1 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света снимались для каждого образца из трех случайных точек. Различия значений между точками составляли не более 5%.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 показана морфология поверхности поликристаллических алмазных пленок, осажденных без добавления азота, с добавлением 0.1% азота и 0.2% аммиака. Различие в концентрациях азота и аммиака в 2 раза выбрано, чтобы уравнивать число атомов азота, поступающего в реактор.

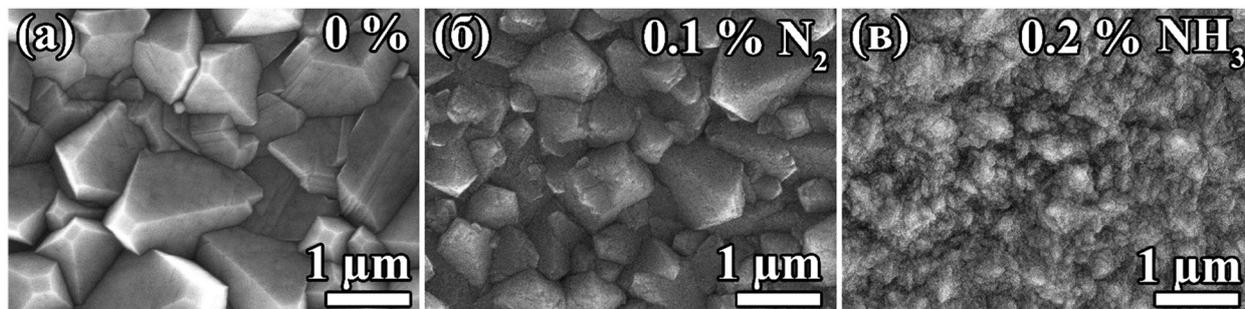


Рис. 1: Изображения РЭМ поликристаллических алмазных пленок, синтезированных в газовой смеси метан–водород (а) с добавлением азота (б) и аммиака (в).

В случае использования чистой метан–водородной смеси (рис. 1(а)) наблюдается типичная поверхность поликристаллической алмазной пленки с хаотично ориентированными кристаллитами со средним размером ~ 2 мкм. При добавлении небольшой концентрации азота (рис. 1(б)) резко увеличивается число структурных дефектов, а также наблюдаются преимущественно ориентированные кристаллиты. При использовании аммиака происходит рост нанокристаллической алмазной плёнки. Способность аммиака стимулировать процессы вторичной нуклеации алмаза интенсивнее, чем азот, объясняется меньшей энергией ионизации молекулы аммиака в СВЧ плазме.

На рис. 2 показаны профили поверхностей алмазных плёнок, синтезированных с добавками азота и аммиака.

Шероховатость поверхности образцов (RMS) поликристаллических алмазных пленок составила 218 нм для образца 0%, 175 нм для образца 0.1% N_2 , 53 нм для образца 0.2% NH_3 . Резкое снижение шероховатости при использовании аммиака связано с нанокристаллической структурой плёнки.

Спектры комбинационного рассеяния света поликристаллических алмазных пленок, выращенных с добавками аммиака и азота, показаны на рис. 3(а).

В спектрах видны линии, типичные для поликристаллических алмазных пленок, такие как пик алмаза при 1333.5 см^{-1} , широкие полосы трансполиацетилена (t-РА) при 1140 и 1480 см^{-1} , а также D- и G-пики, относящиеся к графитовой фазе углерода при 1350 и 1580 см^{-1} , соответственно. Верхний спектр (в случае использования ам-

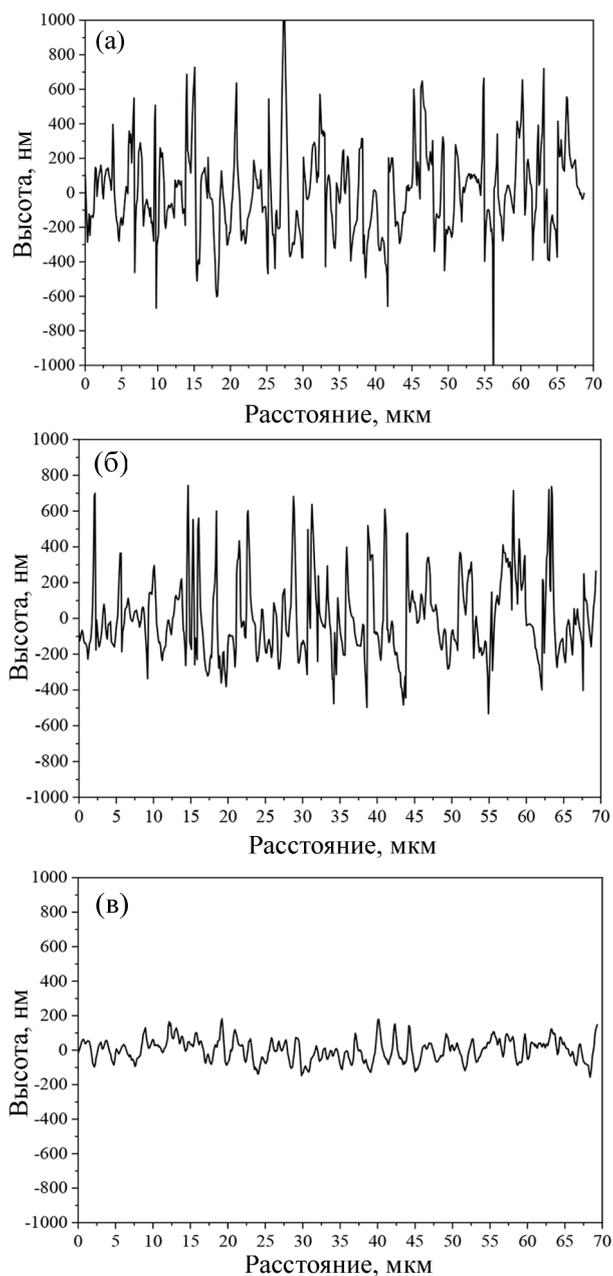


Рис. 2: Профиль поверхности поликристаллических алмазных плёнок, выращенных в газовой смеси метан–водород (а) с добавлением азота (б) и аммиака (в).

миака) соответствует нанокристаллической алмазной плёнке. Высокая относительная интенсивность пиков, относящихся к неалмазной фазе углерода, объясняется значительно большим эффективным сечением рассеяния sp^2 фазы углерода по сравнению с sp^3 фазой.

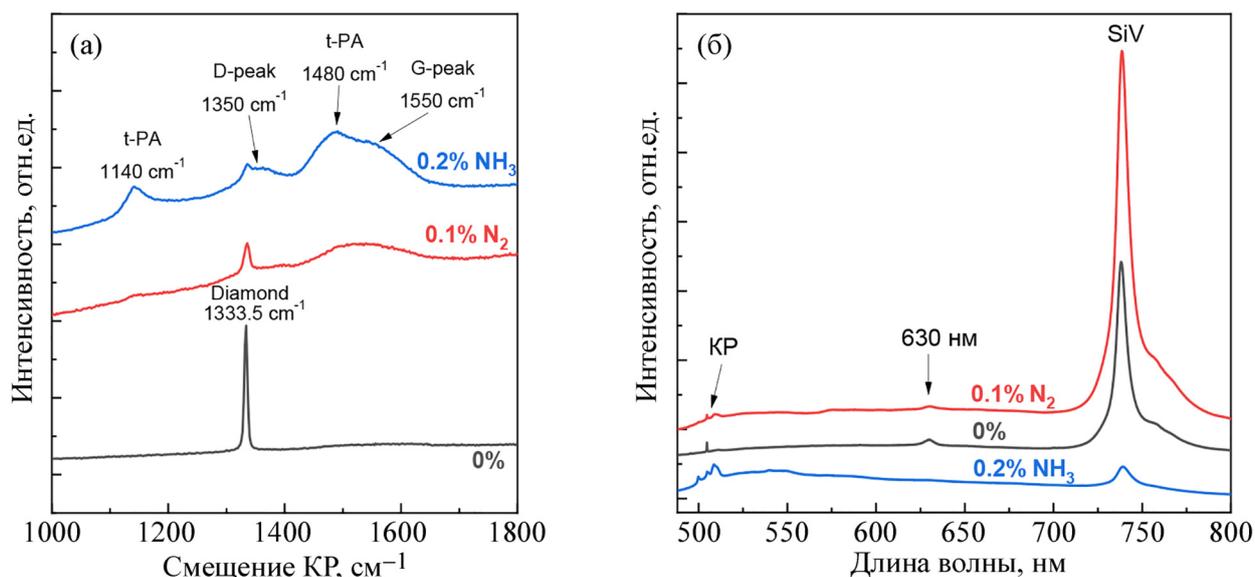


Рис. 3: Спектры комбинационного рассеяния света (а) и фотолуминесценции (б) плёнок поликристаллического алмаза, выращенных при добавках аммиака и азота.

На спектрах фотолуминесценции выращенных плёнок присутствует интенсивный пик на длине волны 738 нм от центра окраски кремний-вакансия (Si-V) [36, 37], а также пик неизвестной природы в области 630 нм, типичный для CVD алмаза. Легирование алмаза кремнием происходит в процессе синтеза со стенок реактора [38].

Использование небольших добавок азота или аммиака позволяет существенно увеличить скорость роста поликристаллических алмазных плёнок: со значения 1.8 мкм/ч до 3.6–3.7 мкм/ч. Несмотря на введение в реактор равного числа атомов азота, наблюдается большая эффективность включения азота в химические реакции в случае использования молекулы с меньшей энергией ионизации. Определение пороговых значений концентраций газов, стимулирующих вторичную нуклеацию алмаза, необходимо для контролируемого синтеза алмазных плёнок с заданной шероховатостью, структурным и фазовым совершенством для формирования высококачественных перфорированных хиральных алмазных метамембран для создания инфракрасных фильтров нового поколения [39] и оптических элементов терагерцового диапазона [40].

Таким образом, были сопоставлены процессы вторичной нуклеации при синтезе поликристаллических алмазных плёнок методом химического осаждения из газовой фазы (MPCVD) в газовых смесях $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ и $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-NH}_3$. Добавки аммиака интенсивнее стимулируют вторичную нуклеацию алмаза за счёт меньшей энергии ионизации в СВЧ

плазме молекулы аммиака (NH_3) по сравнению с молекулой азота (N_2). Небольшие добавки азота или аммиака стимулируют двукратное увеличение темпов роста с 1.8 мкм/ч до 3.6 мкм/ч. Низкая концентрация азота 0.1% не приводит к образованию нанокристаллической алмазной плёнки, однако приводит к образованию преимущественно ориентированных кристаллитов алмаза. Добавки аммиака в концентрации 0.2% приводят к образованию нанокристаллических алмазных плёнок. Шероховатость поверхности более чем в 3 раза ниже при использовании аммиака по сравнению с азотом. Спектры комбинационного рассеяния света подтверждают образование нанокристаллической алмазной плёнки при относительно низкой концентрации аммиака 0.2%. Использование низких концентраций азота или аммиака оптимизирует режим синтеза нанокристаллических алмазных плёнок с низкой шероховатостью, высокой скоростью роста и высокой фазовой чистотой.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00082, <https://rscf.ru/project/22-72-00082/>.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. Kosowska, D. Majchrowicz, K. J. Sankaran, et al., *Materials* **12**(13), 2124 (2019). DOI: 10.3390/ma12132124.
- [2] E. Salgueiredo, C. S. Abreu, M. Amaral, et al., *Wear* **303**(1–2), 225 (2013). DOI: 10.1016/j.wear.2013.03.049.
- [3] V. Sedov, A. Martyanov, S. Savin, et al., *Diamond and Related Materials* **114**, 108333 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108333>.
- [4] M. Y. Chernykh, A. A. Andreev, I. S. Ezubchenko, et al., *Applied Materials Today* **26**, 101338 (2022). DOI: 10.1016/j.apmt.2021.101338.
- [5] A. Hedayat, A. Khounsary, F. Mashayek, in *Advances in X-Ray/EUV Optics and Components VII* (SPIE), 167 (2012). <https://doi.org/10.1117/12.929362>.
- [6] R. Dumpala, M. Chandran, S. Madhavan, et al., *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **48**, 24 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.023>.
- [7] D. A. Lucca, M. J. Klopstein, O. Riemer, *Journal of Manufacturing Science and Engineering* **142**(110817), 1 (2020). <https://doi.org/10.1115/1.4048194>.
- [8] H. Wang, J. Yang, F. Sun, *Journal of Materials Processing Technology* **276**, 116401 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116401>.

- [9] E. M. A. Fuentes-Fernandez, J. J. Alcantar-Peña, G. Lee, et al., *Thin Solid Films* **603**, 62 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.088>.
- [10] A. Martyanov, I. Tiazhelov, S. Savin, et al., *Coatings* **13**(4), 751 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13040751>.
- [11] O. Auciello, D. M. Aslam, *Journal of Materials Science*, 1–60 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05699-9>.
- [12] A. Van der Drift, *Philips Res. Rep.* **22**(3), 267 (1967).
- [13] R. Dumpala, M. Chandran, M. S. Ramachandra Rao, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* **67**(7), 1565 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1428-2>.
- [14] A. Erdemir, G. R. Fenske, A. R. Krauss, et al., *Surface and Coatings Technology* **120-121**, 565 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00443-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00443-0).
- [15] W. Kulisch, C. Popov, *Physica Status Solidi (a)* **203**(2), 203 (2006). <https://doi.org/10.1002/pssa.200521123>.
- [16] E. V. Bushuev, V. Yu. Yurov, A. P. Bolshakov, et al., *Diamond and Related Materials* **72**, 61 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.12.021>.
- [17] J. A. Cuenca, K. J. Sankaran, P. Pobedinskas, et al., *Carbon* **145**, 740 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.025>.
- [18] V. Podgursky, A. Bogatov, V. Sedov, et al., *Diamond and Related Materials* **58**, 172 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.07.002>.
- [19] E. E. Ashkinazi, R. A. Khmel'nitskii, V. S. Sedov, et al., *Crystals* **7**(6), 166 (2017). <https://doi.org/10.3390/cryst7060166>.
- [20] H. Tanei, N. Nakamura, H. Ogi, et al., *Physical Review Letters* **100**(1), 016804 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016804>.
- [21] F. K. De Theije, J. J. Schermer, W. J. P. Van Enckevort, *Diamond and Related Materials* **9**(8), 1439 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00261-2).
- [22] V. Podgursky, A. Bogatov, M. Yashin, et al., *Diamond and Related Materials* **92**, 159 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.12.024>.
- [23] Sh. Cherf, M. Chandran, Sh. Michaelson, et al., *Thin Solid Films* **638**, 264 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.060>.
- [24] M. K. Kuntumalla, S. Elfinchev, M. Chandran, A. Hoffman, *Thin Solid Films* **653**, 284 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.024>.
- [25] X. Liu, H. Wang, P. Lu, et al., *Coatings* **8**(5), 163 (2018). <https://doi.org/10.3390/coatings8050163>.

- [26] L. S. Fan, Z. Q. Xie, J. B. Park, et al., *Journal of Laser Applications* **24**(2), 022001 (2012). <https://doi.org/10.2351/1.3685299>.
- [27] K. Ganesan, P. K. Ajikumar, S. K. Srivastava, P. Magudapathy, *Diamond and Related Materials* **106**, 107872 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107872>.
- [28] M. Z. Othman, P. W. May, N. A. Fox, P. J. Heard, *Diamond and Related Materials* **44**, 1 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.02.001>.
- [29] V. Baranauskas, S. F. Durrant, M. C. Tosin, et al., *Thin Solid Films* **355-356**, 157 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00501-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00501-5).
- [30] P. Linstrom, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69 (1997). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- [31] B. S. Truscott, M. W. Kelly, K. J. Potter, et al., *J. Phys. Chem. A* **119**(52), 12962 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b09077>.
- [32] L. Ginés, S. Mandal, Ashek-I-Ahmed, et al., *Nanoscale* **9**(34), 12549 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7NR03200E>.
- [33] S. Mandal, *RSC Advances* **11**(17), 10159 (2021). <https://doi.org/10.1039/D1RA00397F>.
- [34] V. Sedov, A. Martyanov, A. Altakhov, et al., *Coatings* **10**(10), 939 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10100939>.
- [35] V. S. Sedov, A. K. Martyanov, A. A. Khomich, et al., *Diamond and Related Materials* **109**, 108072 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108072>.
- [36] В. С. Седов, В. Г. Ральченко, И. И. Власов и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **41**(12), 36 (2014). <https://ksf.lebedev.ru/contents.php?post=1&year=2014&number=12&z=0>.
- [37] V. Ralchenko, V. Sedov, V. Saraykin, et al., *Applied Physics A* **122**(9), 795 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0343-x>.
- [38] В. С. Седов, И. И. Власов, В. Г. Ральченко и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **38**(10), 14 (2011). <https://ksf.lebedev.ru/contents.php?post=1&year=2011&number=10&z=0>.
- [39] M. S. Komlenok, M. A. Dezhkina, V. S. Sedov, et al., *Sensors* **22**(3), 829 (2022). <https://doi.org/10.3390/s22030829>.
- [40] M. S. Komlenok, S. P. Lebedev, G. A. Komandin, et al., *Laser Physics Letters* **15**(3), 036201 (2018). <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aa8ed0>.

Поступила в редакцию 15 марта 2024 г.

После доработки 25 апреля 2024 г.

Принята к публикации 26 апреля 2024 г.