

УДК 546.26-162, 679.826

СПОНТАННАЯ НУКЛЕАЦИЯ АЛМАЗА В СВЧ ПЛАЗМЕ МЕТАН-ВОДОРОД НА ЧАСТИЦАХ YAG:Ce

В. С. Седов¹, А. К. Мартьянов¹, С. В. Кузнецов¹, И. А. Тяжелов^{1,2},
С. С. Савин³, Л. В. Тарала⁴, В. И. Конов¹

Обнаружен эффект спонтанной нуклеации алмазной фазы на частицах иттрий-алюминиевого граната, легированного церием (YAG:Ce), при воздействии СВЧ плазмы в метан-водородной газовой смеси при температуре подложки 820°С. Данные условия способствуют процессу осаждения алмаза из газовой фазы (CVD), однако синтез алмазных пленок требует осуществления дополнительных процедур по стимуляции зародышеобразования. В данной работе продемонстрировано, что частицы YAG:Ce могут быть использованы в качестве центров нуклеации алмаза. После CVD процесса продолжительностью 20 минут методом РЭМ были обнаружены алмазные частицы различного размера с плотностью $\approx 10^6$ см⁻², что составляет 15-20% от плотности нанесения частиц YAG:Ce. В спектрах ФЛ синтезированных кристаллитов алмаза обнаружены полосы люминесценции от ионов Ce³⁺ (550 нм) и центров Si-V в алмазе (738 нм). Обнаруженный эффект представляет интерес для исследования процессов роста алмазной фазы методом CVD и имеет перспективы использования при синтезе алмазных композитов, предназначенных для задач визуализации мощного рентгеновского излучения.

Ключевые слова: алмаз, химическое осаждение из газовой фазы, СВЧ плазма, спонтанная нуклеация, наночастицы, иттрий-алюминиевый гранат, церий.

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sedovvadim@yandex.ru.

² Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Россия, Москва,

³ Наноцентр МИРЭА, Россия, Москва,

⁴ Северо-Кавказский Федеральный университет, Ставрополь, Россия.

Алмаз известен своими исключительными свойствами, такими как рекордно высокие твердость и теплопроводность, химическая инертность, высокая оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн, радиационная стойкость, что обеспечивает высокий спрос для различных областей науки и техники [1–5]. Природные алмазы различного происхождения значительно отличаются по своим техническим и люминесцентным характеристикам [6, 7], что затрудняет их практическое использование. Синтез алмаза в условиях его термодинамической стабильности, то есть при высоких давлениях и высоких температурах (НРНТ), позволяет формировать монокристаллы алмаза высокого структурного совершенства, однако размер подобных кристаллов пока является весьма ограниченным из-за технических сложностей по поддержанию подобных условий в камерах большого объема [8, 9]. Вторым распространенным методом синтеза алмаза является химическое осаждение из газовой фазы (CVD), происходящее при субатмосферных давлениях и температурах 700–1200 °С [10, 11], то есть в условиях метастабильности алмаза, в то время как термодинамически равновесным состоянием углерода является графит [12–14]. Этот фактор делает невозможным синтез алмаза любыми принципиально иными подходами (физическое осаждение из газовой фазы, напыление) и вносит существенные затруднения в синтез алмаза методом CVD. Одним из таких затруднений является крайне низкая вероятность самозарождения алмаза на неалмазных подложках, которое обычно происходит на загрязнениях, микродефектах или царапинах на поверхности подложки [15, 16]. Для синтеза сплошных поликристаллических алмазных покрытий используют специальные процедуры по стимуляции зародышеобразования алмазной фазы, такие как нанесение на поверхность подложки алмазных микро- или наночастиц [17, 18], царапание поверхности подложки [19], либо использование разлагаемых в плазме полимеров со строением, близким к алмазному [20–22].

В то же время ввиду уникальности алмаза как материала, его химическое поведение в экстремальных условиях, способствующих его синтезу, на данный момент изучено недостаточно. Так лишь недавно была обнаружена возможность CVD синтеза алмазных пленок с высокой плотностью зародышеобразования (нуклеации) на поверхности многокомпонентных расплавов (Ga, Fe, Ni, Si) без использования зародышевых алмазных наночастиц [23].

В наших недавних работах, посвященных синтезу алмазных композитов с внедренными рентгенолюминесцентными частицами для визуализации рентгеновского излучения [24, 25], мы замечали необычное поведение изучаемых наночастиц в ходе CVD

процесса. В частности, в нашей последней работе по отжигу наночастиц в СВЧ плазме в газовой смеси “метан-водород” [26] было замечено формирование алмаза на обрабатываемых частицах, однако до сих пор данный эффект подробно рассмотрен не был.

В данной работе впервые продемонстрировано самозарождение алмазной фазы на частицах $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce) в процессе их обработки в СВЧ плазме на основе газовой смеси “метан-водород”. Условия данной обработки соответствовали условиям CVD роста алмаза, однако никаких специальных процедур по стимуляции зародышеобразования алмаза не применялось. Образовавшиеся алмазные кристаллиты были изучены методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и фотолюминесценции (ФЛ) для подтверждения их алмазной природы, а также получения информации об их структуре и плотности зародышеобразования.

Общая схема эксперимента продемонстрирована на рис. 1. Частицы YAG:Ce наносятся на кремниевые подложки и помещаются в СВЧ плазму “метан-водород” в условия, способствующие синтезу алмазной фазы (см. [27]).

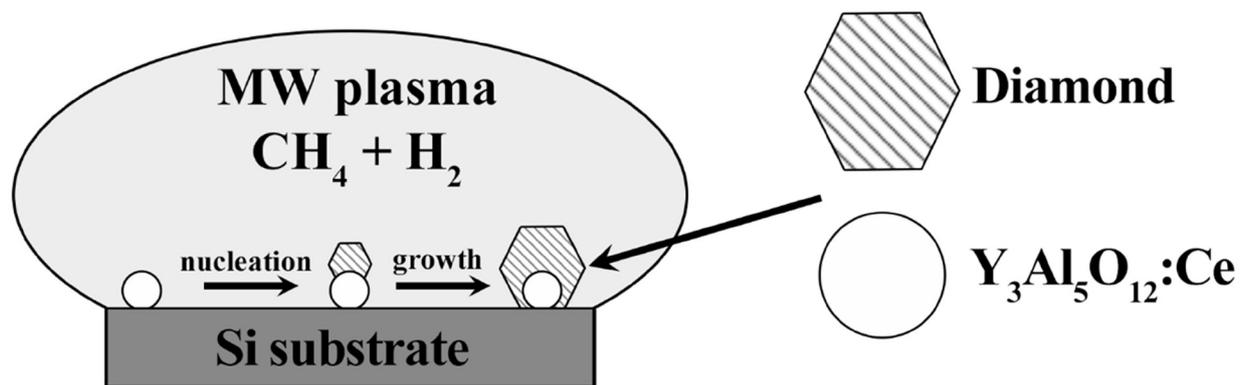


Рис. 1: Схема эксперимента по синтезу алмаза на частицах YAG:Ce методом CVD.

Синтез порошков исходных наночастиц YAG:Ce (в данной работе – $Y_{2.9775}Ce_{0.0225}Al_5O_{12}$) осуществлялся распылением раствора нитрата церия, хлоридов алюминия и иттрия в 25%-ом растворе аммиака, взятого с 6-кратным избытком, и сульфата аммония (0.45 М). Концентрация церия была выбрана на основе проведенного ранее исследования [28]. В качестве исходных веществ для синтеза исходных наночастиц $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ использовали гексагидрат нитрата церия (99.0%, Вектон, Россия), гексагидрат хлорида алюминия (99.9%, ООО “Ланхит”, Россия), гексагидрат хлорида иттрия (99.99%, ООО “Ланхит”, Россия), аммиак (99.999%, ООО “Ставреахим”, Россия), сульфат аммония (99.0%, ООО “Компонент Реактив”, Россия) и деионизи-

рованная вода. Все исходные реагенты использовались без дополнительных стадий очистки. Полученные частицы наносились из суспензии на основе диметилсульфоксида (ДМСО) с концентрацией частиц 1 мг/мл на подложки. В результате нанесения частицы полностью и равномерно покрывали подложку с плотностью $\approx 10^7$ см⁻².

В качестве подложек использовались пластины полированного монокристаллического кремния (100) размерами $10 \times 10 \times 0.35$ мм³. В данной работе мы не использовали каких-либо дополнительных методов стимуляции зародышеобразования алмаза: нанесения алмазных наночастиц, разлагаемых в плазме полимеров, царапание поверхности и пр. [20]. Синтез алмаза осуществлялся в плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц, 5 кВт, ООО “Оптосистемы”) [29]. В качестве прекурсоров использовались особо чистые газы: водород 99.9999% и метан 99.9995%. Концентрация метана в газовой смеси во всех экспериментах составляла 4%, общий поток газа составлял 500 ссм (стандартных см³/мин). Натекание атмосферного воздуха в вакуумную камеру составляло не более 0.01 ссм. Синтез алмаза производился при мощности СВЧ 5 кВт и давлении 95 Торр. Температура подложек измерялась двухлучевым пирометром METIS M322 (SensorTherm GmbH, Германия) и составляла 820 ± 10 °С. Время CVD роста составляло 20 минут.

Морфология поверхности синтезированных образцов была изучена с помощью речевого электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN MIRA3 (TESCAN, Чехия). Исследование фотолюминесцентных (ФЛ) характеристик образцов было проведено 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.

Морфология поверхности образцов до и после осуществления на них CVD процесса показана на рис. 2.

Нанесенный порошок YAG:Ce представлял собой частицы размером ≈ 150 нм, как правило, объединенные в более крупные агломераты размером до нескольких микрон (рис. 2(а)). После обработки образцов в СВЧ плазме на поверхности были обнаружены многочисленные кристаллы (рис. 2(б)) с четкой ограненной формой, характерной для алмазных кристаллитов [30]. Образованные кристаллиты равномерно распределены по поверхности образца, однако во всех случаях они расположены вблизи частиц YAG:Ce. На рис. 2(б) можно заметить, как алмазный кристаллит был образован непосредственно на агломерате YAG:Ce. Из рис. 2(с) следует, что общая плотность зародышеобразования алмазных зерен составляет $\approx 10^6$ см⁻² (что соответствует приблизительно одному

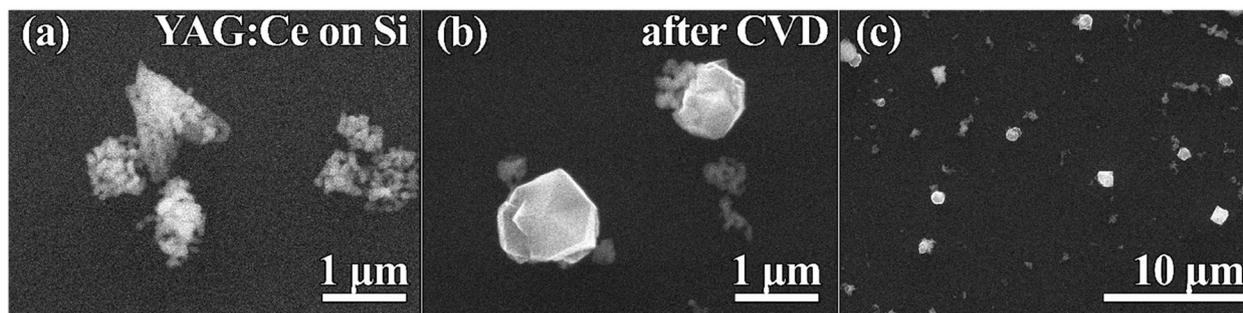


Рис. 2: Изображения РЭМ: (а) образца с нанесенными на кремниевые подложки частицами YAG:Ce и (б) синтезированных на нем методом CVD алмазных кристаллитов; (с) общий план образца для оценки плотности спонтанной нуклеации.

алмазному кристаллиту на участок поверхности 10×10 мкм²). При проведенном процессе в течение 20 минут алмазные кристаллиты были образованы лишь на 15–20% частиц/агломератов, причем размер кристаллитов варьируется от сотен нм до нескольких мкм. Так как алмазные частицы увеличиваются в размере лишь в процессе CVD роста, то различие в размерах наблюдаемых частиц свидетельствует о вероятностном характере зарождения алмаза на частицах YAG:Ce. Наша гипотеза состоит в том, что алмазные кристаллиты образуются на частицах YAG:Ce в ходе всего CVD процесса в случайный момент времени. Ранее образовавшиеся зерна успевают разрастись до больших размеров, нежели зародившиеся на более поздних этапах, что объясняет различие в размерах. Наблюдаемая при этом форма хорошо ограненных кристаллитов свидетельствует о низкой вероятности вторичной нуклеации – зарождении новых алмазных зерен поверх уже сформированных [31]. Особо отметим, что при проведении сравнительных экспериментов в аналогичных условиях на подложках Si без нанесения каких-либо частиц самозарождения алмаза зафиксировано не было, т. е. плотность нуклеации была на несколько порядков ниже установленной для YAG:Ce и составляла менее 1 см^{-2} .

Спектр ФЛ одной из синтезированных алмазных частиц представлен на рис. 3. Данный спектр является характерным для более чем 50 частиц, изученных на разных участках полученного образца. Главной особенностью спектров ФЛ является интенсивная широкая полоса с центром на длине волны 550 нм, что соответствует переходу $5d \rightarrow 4f$ в ионе Ce^{3+} . При этом характерный алмазный пик комбинационного рассеяния (1332.5 см^{-1} или 504.5 нм в спектрах ФЛ при использовании возбуждающего излучения с длиной волны 473 нм) практически незаметен на фоне интенсивного пика Ce в том же спектральном диапазоне. Факт образования алмаза однозначно подтверждается

наличием в спектре ФЛ достаточно интенсивного и более контрастного (на фоне пика Ce) максимума на длине волны 738 нм, характерного для излучения центров окраски “Кремний-Вакансия” (Si-V) в алмазе [32–34]. Источником данной примеси кремния является подложка, которая травится в процессе CVD синтеза атомарным водородом плазмы с образованием радикалов SiH_x [35].

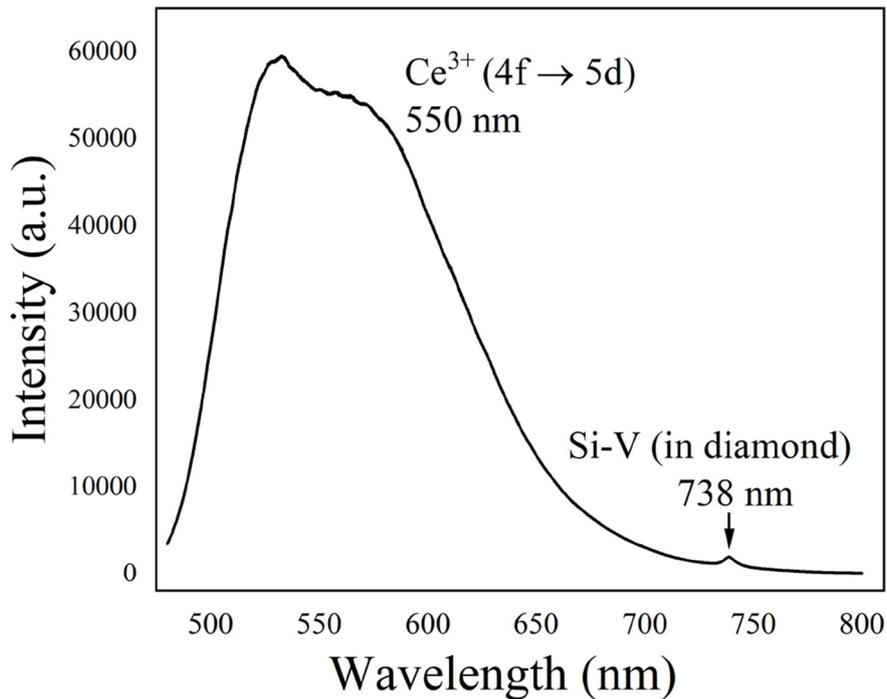


Рис. 3: Спектр ФЛ алмазных зерен, образованных методом CVD на частицах YAG:Ce .

Таким образом, в данной работе впервые было продемонстрировано самозарождение алмазной фазы на частицах YAG:Ce в СВЧ плазме “метан-водород” в условиях, способствующих синтезу алмаза. Показано, что зарождение алмаза происходит именно на нанесенных частицах, в то время как сравнительные эксперименты на подложках без частиц YAG:Ce показали практически полное отсутствие спонтанно зародившихся алмазных зёрен. Частицы YAG:Ce , покрытые алмазом, сохраняют интенсивную фотолюминесценцию на длине волны 550 нм, характерную для перехода $5d \rightarrow 4f$ в Ce^{3+} . Установленный эффект является значимым как с точки зрения понимания механизмов зарождения и роста алмаза в условиях CVD процесса, так и с практической точки зрения как фактор, проявляющийся при синтезе алмазных композитов с внедренными рентгенолюминесцентными частицами для задач визуализации мощного рентгеновского излучения синхротронов и лазеров на свободных электронах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. A. Prelas, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* (Routledge, 2018).
- [2] V. Sedov, J. Wei, V. Ralchenko, *Polycrystalline Diamond: Recent Advances in CVD Synthesis and Applications* (Springer Nature, Switzerland, 2024), P. 101–144.
- [3] В. В. Сошенко, И. С. Кожокару, А. М. Козодаев и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **50**(1), 37 (2023). DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068335623010086>.
- [4] G. Li, M. Z. Rahim, W. Pan, et al., *Journal of Manufacturing Processes* **56**, 400 (2020).
- [5] P. C. Pandey, S. Shukla, G. Pandey, R. J. Narayan, *Nanotechnology* **32**(13), 132001 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd2e7>.
- [6] L. Cheng, Y. Zhu, R. Lin, et al., *Cell Reports Physical Science* **4**(1), 101208 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.101208>.
- [7] U. F. S. D’Haenens-Johansson, J. E. Butler, A. N. Katrusha, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **88**(1), 689 (2022). DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.13>.
- [8] S. Eaton-Magana, J. E. Shigley, C. M. Breeding, *Gems & Gemology* **53**(3), 262 (2017). DOI: <https://doi.org/10.5741/GEMS.53.3.262>.
- [9] S. S. Dossa, I. Ponomarev, B. N. Feigelson, et al., *Journal of Crystal Growth* **609**, 127150 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127150>.
- [10] R. J. Nemanich, J. A. Carlisle, A. Hirata, K. Haenen, *Mrs Bulletin* **39**(6), 490 (2014).
- [11] Р. А. Хмельницкий, Н. Х. Талипов, Г. В. Чучева, *Синтетический алмаз для электроники и оптики* (М., изд-во ИКАР, 2017).
- [12] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, et al., *Carbon* **34**(2), 141 (1996). DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00170-4).
- [13] S. Simakov, V. Scribano, N. Melnik, et al., *Diamond Thermodynamic Stability: The Paradox of Crystal Size* (Springer International Publishing, 2023), P. 9–18.
- [14] Е. В. Гуренцов, А. В. Еремин, Р. Н. Колотушкин и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **49**(12), 35 (2022). DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068335622120028>.
- [15] S. Mandal, *RSC Advances* **11**(17), 10159 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1039/D1RA00397F>.

- [16] D. G. Pasternak, J. Dai, D. A. Kalashnikov, et al., *Physica Status Solidi (a)* **218**(5), 2000274 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.202000274>.
- [17] E. J. W. Smith, A. H. Piracha, D. Field, et al., *Carbon* **167**, 620 (2020).
- [18] V. Sedov, A. Martyanov, E. Ashkinazi, et al., *Surfaces and Interfaces*, pp. 102861 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102861>.
- [19] J. C. Arnault, L. Demuynck, C. Speisser, F. Le Normand, *The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems* **11**(2), 327 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1007/s100510050943>.
- [20] S. Mandal, E. L. H. Thomas, T. A. Jenny, O. A. Williams, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**(39), 26220 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08286>.
- [21] V. S. Sedov, V. G. Ralchenko, T. M. Zvukova, A. I. Sizov, *Diamond and Related Materials* **74**, 65 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.02.002>.
- [22] Y. Nur, Ş. Duygulu, M. W. Pitcher, L. Toppare, *Journal of Applied Polymer Science* **124**(5), 3626 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34805>.
- [23] Y. Gong, D. Luo, M. Choe, et al., *Nature* **629**(8011), 348 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07339-7>.
- [24] V. Sedov, S. Kuznetsov, I. Kamenskikh, et al., *Carbon* **174**, 52 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.020>.
- [25] S. V. Kuznetsov, V. S. Sedov, A. K. Martyanov, et al., *Ceramics International* **48**(9), 12962 (2022). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.169>.
- [26] A. Martyanov, I. Tiazhelov, S. Kuznetsov, et al., *Carbon* **222**, 118975 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.118975>.
- [27] M. Schwander, K. Partes, *Diamond and Related Materials* **20**(9), 1287 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.005>.
- [28] S. V. Kuznetsov, V. S. Sedov, A. K. Martyanov, et al., *Inorganics* **10**(12), 240 (2022). DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics10120240>.
- [29] V. Sedov, A. Martyanov, A. Altakhov, et al., *Coatings* **10**(10), 939 (2020). DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings10100939>.
- [30] V. Sedov, A. Martyanov, A. Neliubov, et al., *Physical and Engineering Sciences* **382**(2265), 20230167 (2024). DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.2023.0167>.
- [31] V. Sedov, A. Martyanov, S. Savin, et al., *Diamond and Related Materials* **114**, 108333 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108333>.
- [32] C. Hepp, T. Müller, V. Waselowski, et al., *Physical Review Letters* **112**(3), 036405 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.036405>.

- [33] V. Ralchenko, V. Sedov, V. Saraykin, et al., *Applied Physics A* **122**(9), 795 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0343-x>.
- [34] V. Sedov, K. Boldyrev, V. Krivobok, et al., *Physica Status Solidi (a)* **214**(11), 1700198 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201700198>.
- [35] В. С. Седов, И. И. Власов, В. Г. Ральченко и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **38**(10), 14 (2011). DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068335611100034>.

Поступила в редакцию 23 октября 2024 г.

После доработки 28 ноября 2024 г.

Принята к публикации 2 декабря 2024 г.