

УДК 679.826, 621.793.162

СИНТЕЗ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В СВЧ-ПЛАЗМЕ В РЕЖИМАХ С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ИНЖЕКЦИЕЙ АЗОТА

© 2021 г. А. К. Мартьянов^{1,*}, В. С. Седов¹, Е. В. Заведеев¹,
С. С. Савин², В. Г. Ральченко¹, академик РАН В. И. Конов¹

Поступило 21.12.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принято к публикации 28.12.2020 г.

Использование поликристаллического алмаза в оптике (прозрачные окна) и электронике (теплоотводы) обычно предполагает полировку синтезированной пластины. Однако при механической полировке возникает ряд проблем ввиду того, что алмаз является материалом с рекордной твердостью. В данной работе описан новый подход к формированию алмазных пленок со сниженной шероховатостью путем периодического ограниченного по времени добавления (инъекции) азота в стандартную газовую смесь метан–водород ($\text{CH}_4\text{--H}_2$). Азот стимулирует вторичное зародышеобразование на уже сформированных хорошо ограненных зернах алмаза микрометрового размера, что препятствует их дальнейшему разрастанию. Переход от непрерывной подачи N_2 к его кратковременным инъекциям позволяет предотвратить образование сплошного слоя нанокристаллического алмаза и дает возможность выращивать высококачественные микрокристаллические слои алмаза между этапами инъекции азота.

Ключевые слова: алмаз, поликристаллические пленки, синтез, СВЧ-плазма, химическое осаждение из газовой фазы, инъекции азота

DOI: 10.31857/S2686740021010132

Теплопроводность алмаза при комнатной температуре достигает $2400 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, что является рекордом среди объемных твердых тел и делает алмаз привлекательным материалом для изготовления разного рода теплоотводов [1]. Твердость алмаза 100 ГПа также является самой высокой и обеспечивает промышленный спрос на алмаз в качестве материала для режущего инструмента, абразива и износостойких покрытий [2]. С оптической точки зрения чистый алмаз с идеальной кристаллической решеткой обладал бы пренебрежимо малым оптическим поглощением в диапазоне длин волн от ультрафиолета ($\sim 225 \text{ нм}$) и до среднего инфракрасного диапазона (2.5 мкм – коротковолновый край области двух- и трехфотонного поглощения) [3]. Привнесение в решетку алмаза дефектов и примесей приводит к образованию новых энергетических переходов, оказывающих влияние на спектры поглощения и люминесценции материала [4].

В виду сложности получения крупных (более 15 мм) и высококачественных монокристаллических алмазов, для решения практических задач прибегают к изготовлению поликристаллических алмазных пластин большого диаметра (до 4 дюймов) методом химического осаждения из газовой фазы (англ. chemical vapor deposition, CVD), причем по оптическим характеристикам и теплопроводности поликристаллический алмаз высокого качества лишь незначительно (на $10\text{--}20\%$) уступает монокристаллам [5, 6]. Причиной ухудшения характеристик является наличие границ зерен, а также образование графитовой sp^2 -фазы в межзеренном пространстве. Другой возникающей сложностью является увеличение шероховатости пленки с ростом ее толщины, что является прямым следствием разрастания алмазных зерен (кристаллитов) с увеличением времени роста (см. рис. 1а).

В подавляющем большинстве случаев практическое применение поли- и монокристаллического алмаза в оптике (прозрачные окна с высоким коэффициентом преломления) и электронике (теплоотводы) подразумевает одно-/двухстороннюю шлифовку/полировку синтезированной пластины. Как уже упоминалось, алмаз является самым твердым из доступных материалов, что крайне за-

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет,
Москва, Россия

*E-mail: martyanov@nsc.gpi.ru

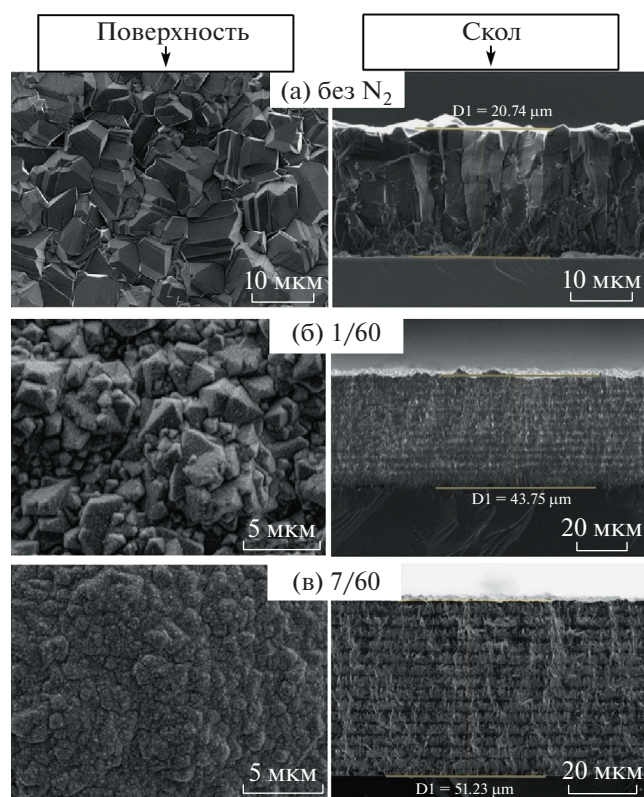


Рис. 1. Изображения РЭМ поверхности пленок и их сколов для образцов, полученных в различных режимах инъекции азота.

трудняет разработку эффективных методов его шлифовки/полировки [7]. Так, основным методом полировки алмаза по-прежнему является его механическая обработка [8]. Разработанные методы по плазмохимической полировке алмаза, как правило, имеют низкую скорость удаления материала и эффективны лишь для “финальной” полировки монокристаллов малого размера [9]. Практическое применение термомеханического способа шлифовки, основанного на химической реакции алмаза с горячим железом [10], также имеет ряд ограничений по эффективности и равномерности шлифовки поликристаллических пластин большого диаметра, из-за чего данный метод пока не получил широкого распространения.

В свою очередь, необходимость механической обработки поликристаллической пластины создает целый ряд затруднений, к которым можно отнести:

(i) значительные ограничения по самой возможности полировки пластины в зависимости от ее толщины, диаметра и структуры синтезированного материала,

(ii) высокий риск повреждения образца,

(iii) необходимость удаления значительного количества материала, которое часто составляет 20–40% от толщины синтезированной пластины.

Задачей данной работы являлось изучение механизмов синтеза поликристаллического алмаза, позволяющих синтезировать пленки и пластины со сниженной шероховатостью без значительного ухудшения теплопроводности синтезируемого материала, а также анализ структуры и свойств полученного материала методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и интерферометрии белого света.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические алмазные одно- и многослойные пленки были получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в СВЧ-реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц). В качестве исходных подложек были использованы пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100) размером $10 \times 10 \times 0.35$ мм³. Для стимулирования зародышеобразования алмаза на данные подложки из водной суспензии были нанесены наночастицы детонационного алмаза (средний размер 5 нм, плотность нанесения 10^8 см⁻²), после чего подложки помещались в СВЧ-реактор для осуществления плазмохимического синтеза поликристаллических пленок. Условия синтеза для всех образцов: газовая смесь 4%-го метана в водороде, суммарный поток газа 500 стандартных куб. см/мин (англ. sccm), давление в камере 75 Торр, СВЧ-мощность 4.5 кВт, температура подложки 850°C. В режиме инъекции азота потоки менялись с $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 480/20$ sccm на $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2 = 460/20/20$ sccm.

Первый образец был синтезирован в стандартном режиме без добавления азота. Данный образец служил эталоном для сравнения с полученными в дальнейшем многослойными образцами. Далее была синтезирована серия из четырех образцов с единственным изменяемым параметром – относительным временем подачи азота $X = 1/60, 1/20, 1/12$ и $7/60$. Каждый из образцов, синтезированных в режиме инъекции азота, проходил через 15 циклов синтеза.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

Структура поверхности образцов изучалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ, система TESCAN MIRA3) и интерферометрии белого света (ZygoNewView 5000). Снимки поверхности пленок и их сколов приведены на рис. 1.

На снимках прослеживается явное снижение среднего размера кристаллитов алмазной пленки

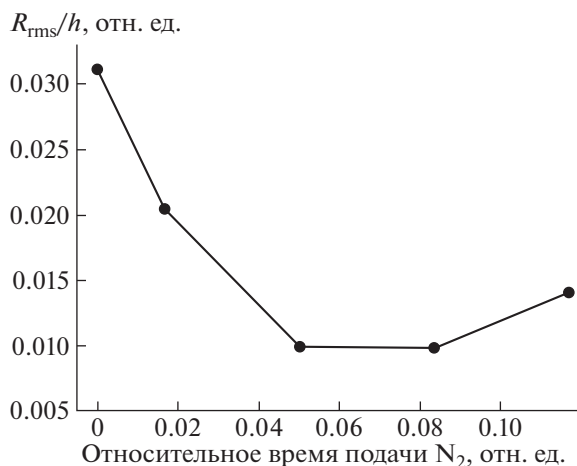


Рис. 2. Отношение шероховатости R_{rms} синтезированной алмазной пленки к ее толщине h в зависимости от относительной продолжительности периодических инъекций N_2 .

даже при малых добавках азота. На сколах всех пленок, синтезированных в режиме периодической инъекции азота, прослеживается многослойное строение пленки. Также примечательно значительное увеличение толщины пленок (с 21 до 51 мкм, т.е. в 2.4 раза), а значит, и скорости синтеза алмаза в режимах периодической инъекции азота, что согласуется с известным эффектом от непрерывной добавки малых примесей азота на увеличение скорости роста алмаза [11].

Шероховатость пленок была изучена методом интерферометрии белого света и приведена на рис. 2.

При этом, чтобы избежать влияния увеличения общей скорости синтеза в режиме инъекции азота, за изучаемый параметр бралось отношение средней квадратичной шероховатости пленки R_{rms} (англ. root mean square roughness) к ее общей толщине h . Обнаружена тенденция к снижению шероховатости пленки при малых добавках азота, после чего шероховатость начинает возрастать за счет образования крупных (более 10 мкм) дефектов пленки, спонтанное образование которых типично для синтеза нанокристаллических пленок [12]. Сделан вывод, что оптимальным диапазоном относительного времени подачи азота к общему времени синтеза для синтеза гладких мультислойных алмазных пленок является $1/20 - 1/12$ (при использованных в работе потоках $H_2/CH_4/N_2 = 460/20/20$ sccm). Таким образом, использование режимов инъекции азота позволяет снизить относительную шероховатость поликристаллической алмазной пленки более чем в 3 раза.

ВЫВОДЫ

Синтезированы одно- и мультислойные алмазные пленки толщиной от 21 до 51 мкм. Обнаружено значительное (более чем в 2 раза) увеличение скорости синтеза алмаза в режимах периодической инъекции азота. Использование режимов инъекции азота позволяет снизить относительную шероховатость синтезируемой поликристаллической алмазной пленки более чем в 3 раза.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3497.2019.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Ralchenko V.G., et al.* Thermal conductivity of high purity synthetic single crystal diamonds // *Physical Review B*. 2018. V. 97. № 14. P. 144305.
2. *Ashkihazi E.E., Sedov V.S., Sovyk D.N., et al.* Plateholder design for deposition of uniform diamond coatings on WC-Co substrates by microwave plasma CVD for efficient turning application // *Diamond and Related Materials*. 2017. V. 75. P. 169–175.
3. *Collins A.T.* The colour of diamond and how it may be changed // *J. Gemm.* 2001. V. 27. № 6.
4. *Ralchenko V.G., Sedov V.S., Martyanov A.K., et al.* Monoisotopic Ensembles of Silicon-Vacancy Color Centers with Narrow-Line Luminescence in Homoepitaxial Diamond Layers Grown in $H_2-CH_4-^{13}SiH_4$ Gas Mixtures ($x = 28, 29, 30$) // *ACS Photonics*. 2019. V. 6. № 1. P. 66–72.
5. *Popovich A.F., Ralchenko V.G., Balla V.K., et al.* Growth of 4" diameter polycrystalline diamond wafers with high thermal conductivity by 915 MHz microwave plasma chemical vapor deposition // *Plasma Science and Technology*. 2017. V. 19. № 3. P. 035503.
6. *Мартьянов А.К., Хомич А.А., Седов В.С. и др.* Спектроскопия комбинационного рассеяния света для исследования структуры композитных пленок SiC-алмаз, синтезируемых в СВЧ плазме. Квантовые материалы и технологии на нанометровой шкале. Изд-во ИОФ РАН, 2020. С. 47–48.
7. *Roy S., Balla V.K., Mallik A.K., et al.* Polishing of Black and White CVD Grown Polycrystalline Diamond Coatings // *Journal of Coating Science and Technology*. 2018. V. 5. № 2. P. 50–58.
8. *Doronin M.A., Polyakov S.N., Kravchuk K.S., et al.* Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing // *Diamond and Related Materials*. 2018. V. 87. P. 149–155.
9. *Yamamura K., Emori K., Sun R., et al.* Damage-free highly efficient polishing of single-crystal diamond wafer by plasma-assisted polishing // *CIRP Annals*. 2018. V. 67. № 1. P. 353–356.
10. *Kubota A., Nagae S., Motoyama S., et al.* Two-step polishing technique for single crystal diamond (100) sub-

- strate utilizing a chemical reaction with iron plate // *Diamond and Related Materials*. 2015. V. 60. P. 75–80.
11. *Chayahara A., Mokuno Y., Horino Y., et al.* The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD // *Diamond and related materials*. 2004. V. 13. № 11–12. P. 1954–1958.
12. *Podgursky V., Bogatov A., Yashin M., et al.* A comparative study of the growth dynamics and tribological properties of nanocrystalline diamond films deposited on the (110) single crystal diamond and Si(100) substrates // *Diamond and Related Materials*. 2019. V. 92. P. 159–167.

SYNTHESIS OF MULTILAYERED DIAMOND FILMS IN MICROWAVE PLASMA WITH PERIODIC NITROGEN INJECTIONS

**A. K. Martyanov^a, V. S. Sedov^a, E. V. Zavedeev^a, S. S. Savin^b, V. G. Ralchenko^a,
and Academician of the RAS V. I. Konov^a**

^a *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation*

The preparation of polycrystalline diamond wafers for optical (transparent windows) and electronic (heat sinks) applications usually includes polishing of the as-grown material. However, a number of problems arise during mechanical polishing due to the fact that diamond is a material with a record-high hardness. In this work, a new approach to the formation of polycrystalline diamond layers with a reduced roughness is proposed by using periodically time-limited additions (injections) of nitrogen gas into a standard methane-hydrogen gas mixture (CH₄–H₂). Nitrogen stimulates secondary nucleation on already formed well-faceted micrometer-sized diamond grains, which prevents their further growth. The transition from a continuous supply of N₂ to its short-term injections prevents the formation of continuous layers of nanocrystalline diamond and makes it possible to grow high-quality microcrystalline diamond layers between periods of nitrogen injections.

Keywords: diamond, polycrystalline films, synthesis, microwave plasma, chemical vapor deposition