

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.24

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА
НА ПОДЛОЖКЕ Mo {110} ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2019 г. Е. А. Желиговская^{1,*}, Н. А. Бульенков¹, А. Н. Блаут-Блачев¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*E-mail: lmm@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 06.09.2018 г.

После доработки 06.09.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

Установлен эпитаксиальный механизм зарождения кристаллов алмаза гранью (110) на грани Mo (110) при химическом осаждении из газовой фазы на молибденовую пластину. Показано, что далее при использованных условиях синтеза по тангенциальному механизму продолжают расти только кубические сектора кристаллов алмаза, в то время как для октаэдрических секторов характерен некоторый сложный неравновесный механизм нормального роста. В частности, наблюдался случай, когда грани {111} отсутствовали, а октаэдрические сектора росли слоями {100} трех ориентаций, образующими входящий угол куба и являющимися двойниками к исходному кристаллу относительно одной из граней {111}. Методом геометрического анализа для пятерниковых сростков двойникованных кристаллов алмаза с общей осью <110> показана необходимость возникновения по крайней мере одной узкой усекающей боковой грани {111}, параллельной общей оси <110>.

DOI: 10.1134/S0023476119060286

ВВЕДЕНИЕ

Морфология отдельных кристаллов алмаза или кристаллитов в составе алмазных пленок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, существенно зависит от условий синтеза: температуры подложки, структуры и метода предварительной обработки ее поверхности, давления газовой смеси, концентрации в ней углеродсодержащей компоненты, длительности синтеза [1]. В настоящее время, варьируя параметры газофазного химического осаждения, для разных целей научились выращивать пленки алмаза, состоящие из кристаллитов различной морфологии. Так, в обзоре [2] рассмотрены перспективные способы изготовления монокристаллических алмазных пластин большой площади (грань (100)), востребованных для нужд электроники. В [3, 4], наоборот, используются поликристаллические пленки алмаза с аксиальной текстурой <100>, селективное окисление которых позволяет получать игольчатые монокристаллы алмаза острой пирамидальной формы.

Известно, что при использовании в качестве подложки граней (111) и (100) различных металлов (Pt (111), Pd (111), Ir (100), Ni (111) и Ni (100) и т.д.) зарождение кристаллов алмаза происходит по эпитаксиальному механизму [1]. В настоящей работе установлено зарождение по эпитаксиаль-

ному механизму кристаллов алмаза гранью (110) на грани Mo (110) и показано различие в механизмах дальнейшего роста их кубических и октаэдрических секторов при используемых условиях химического осаждения из газовой фазы.

Обычно в ходе газофазного химического осаждения рост кристаллов алмаза сопровождается многочисленным двойникованием по плоскостям {111}. В литературе рассмотрены возможные типы морфологии двойниковых кристаллов алмаза, в которых двойниковый компонент зарождается на грани уже относительно большого кристалла [1]. Для этого случая методом компьютерного моделирования изучена морфология двойников в зависимости от параметра $\alpha = \sqrt{3}v_{100}/v_{111}$, где v_{100} и v_{111} — скорости роста по нормальям к граням {100} и {111} соответственно [1].

Особенностью настоящей работы является то, что в ней рассмотрены экспериментально полученные двойники, все компоненты которых зарождаются уже на ранней стадии роста двойникового кристалла и поэтому имеют примерно равные объемы. Проведено индицирование граней некоторых двойниковых сростков с часто встречающимися габитусами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эпитаксиальный механизм зарождения кристаллов алмаза на молибдене. Кристаллы алмаза были получены методом химического осаждения из газовой фазы на подложку в виде грубо обработанной грани пластины Мо (110) при активации газовой смеси дуговым разрядом. Установка и процедура синтеза описаны в [5]. Содержание метана в газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ составляло 2.5%, давление газовой смеси 14.7 кПа, температура подложки 900°C , длительность синтеза 1 ч. В случаях, когда использовались другие значения параметров синтеза, они приведены непосредственно в тексте. При указанных условиях синтеза получалась не сплошная пленка, а отдельные кристаллы алмаза с хорошо выраженными гранями $\{100\}$, в том числе в середине подложки. Часто наблюдалось двойникование по $\{111\}$.

Кристаллы алмаза (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) имеют гранецентрированную кубическую элементарную ячейку с параметром $a_C = 3.56 \text{ \AA}$ [6] и периодами по другим направлениям $a_{C(110)} = \sqrt{2}a_C = 5.03$, $a_{C(111)} = \sqrt{3}a_C = 6.17$, $a_{C(112)} = \sqrt{6}a_C = 8.72 \text{ \AA}$. Кристаллы Мо (пр. гр. $Im\bar{3}m$) имеют объемноцентрированную кубическую элементарную ячейку с параметром $a_{\text{Мо}} = 3.14 \text{ \AA}$ [6] и периодами по другим направлениям $a_{\text{Мо}(110)} = \sqrt{2}a_{\text{Мо}} = 4.44$, $a_{\text{Мо}(111)} = \sqrt{3}a_{\text{Мо}} = 5.44$, $a_{\text{Мо}(112)} = \sqrt{6}a_{\text{Мо}} = 7.69 \text{ \AA}$. Периоды по направлениям $[100]_{\text{Мо}}$ и $[1\bar{1}\bar{1}]_C$, а также перпендикулярным им направлениям $[011]_{\text{Мо}}$ и $[211]_C$ практически соразмерны ($2a_{\text{Мо}}/a_{C(111)} = 2a_{\text{Мо}}/\sqrt{3}a_C = 6.28/6.17 = 1.02$, $2a_{\text{Мо}(110)}/a_{C(211)} = 2\sqrt{2}a_{\text{Мо}}/\sqrt{6}a_C = 1.02$, $\Delta = 2\%$, где Δ – отклонение от идеальной соразмерности). Это делает возможным эпитаксиальный рост алмаза гранью $(01\bar{1})_C$ на грани молибдена $(0\bar{1}1)_{\text{Мо}}$ с направлениями $[111]_C$ и $[\bar{2}11]_C$, параллельными направлениям $[100]_{\text{Мо}}$ и $[011]_{\text{Мо}}$ соответственно (рис. 1а), или гранью $(111)_C$ на грани $(111)_{\text{Мо}}$ с тремя направлениями $\langle\bar{2}11\rangle_C$, параллельными трем направлениям $\langle 01\bar{1}\rangle_{\text{Мо}}$. Кроме того, в первом случае оказываются параллельными направления $[100]_C = \frac{1}{3}([211]_C + [1\bar{1}\bar{1}]_C)$ и $[111]_{\text{Мо}} = [011]_{\text{Мо}} + [100]_{\text{Мо}}$, а также $[011]_C = \frac{1}{3}([211]_C + 2[\bar{1}11]_C)$ и $[\bar{2}11]_{\text{Мо}} = [011]_{\text{Мо}} + 2[\bar{1}00]_{\text{Мо}}$ (рис. 1а), во втором – три направления $\langle 01\bar{1}\rangle_C$ параллельны трем направлениям $\langle\bar{2}11\rangle_{\text{Мо}}$. Между периодами структур Мо и алмаза по указанным параллельным направлениям выполняют-

ся соотношения $2a_{\text{Мо}(111)}/3a_C = 2\sqrt{3}a_{\text{Мо}}/3a_C = 1.02$, $2a_{\text{Мо}(211)}/3a_{C(011)} = 2\sqrt{6}a_{\text{Мо}}/3\sqrt{2}a_C = 1.02$, $\Delta = 2\%$.

На рис. 1а показано подобное соответствие между гранями $(01\bar{1})_C$ и $(01\bar{1})_{\text{Мо}}$. Направления $[122]_C$ и $[4\bar{1}\bar{1}]_C$, указанные на рисунке, являются отражениями направлений $[100]_C$ и $[011]_C$ относительно плоскости двойникования $(\bar{1}11)_C$, перпендикулярной плоскости $(01\bar{1})_C$ и содержащей направление $[211]_C$. Таким образом, при рассмотренном эпитаксиальном росте двойники с плоскостью двойникования, перпендикулярной подложке, могут появляться также в результате срастания по-разному ориентированных кристаллов (рис. 1б).

На рис. 1в приведена микрофотография фрагмента поверхности из центральной части подложки с выросшими на ней кристаллами алмаза. Видны две хорошо выделяющиеся системы параллельных полос, расположенные под углом $\sim 70^\circ$ друг к другу, которые, по-видимому, соответствуют направлениям $[1\bar{1}1]_{\text{Мо}}$ и $[\bar{1}11]_{\text{Мо}}$ на грани $(110)_{\text{Мо}}$. Линейная плотность атомов вдоль направлений $\langle 111\rangle$ в объемноцентрированной структуре максимальна. Ориентация кубооктаэдрического монокристалла алмаза, указанного горизонтальной стрелкой, относительно поверхности подложки и, в частности, этих полос соответствует схеме расположения кристаллов алмаза при эпитаксиальном росте гранью $(01\bar{1})_C$ на грани $(0\bar{1}1)_{\text{Мо}}$ (рис. 1б). Причиной незначительного отклонения этого кристалла от положения, соответствующего схеме рис. 1б, может служить большая шероховатость молибденовой подложки. Остальные алмазные образования на рис. 1в представляют собой сrostки из компонентов двойников разных порядков, поэтому трудно что-либо сказать об ориентации исходных кристаллов, из которых они образовались, относительно подложки.

Поверхность Мо-подложки грубо обработана и не полностью соответствует какой-либо из граней $\{110\}_{\text{Мо}}$, поэтому на микрофотографиях других участков ее поверхности (рис. 1г, 1д), также расположенных в середине подложки, не видно полос, соответствующих направлениям $\langle 111\rangle_{\text{Мо}}$. Тем не менее и на этих участках подложки, как и на рис. 1в, зарождение кристаллов алмаза происходит в основном вдоль прямых линий.

В зависимости от положения на подложке условия роста кристаллов алмаза несколько различаются, вследствие чего и механизмы роста могут различаться. На рис. 2а представлена микрофотография участка поверхности подложки вблизи ее границы. В этом случае грани $\{100\}$ кри-

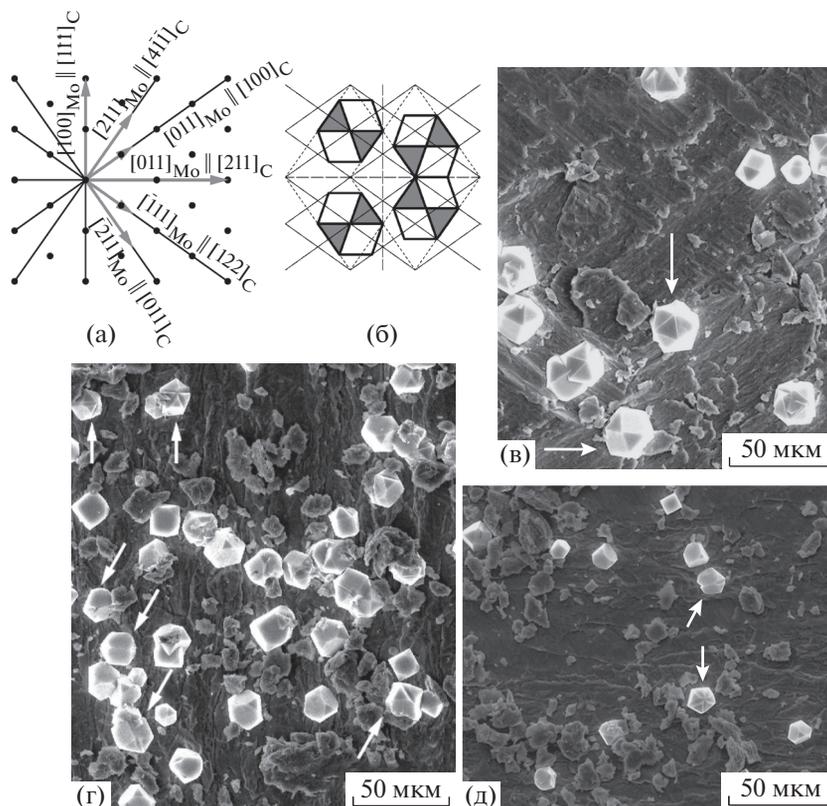


Рис. 1. Эпитаксиальный рост кристаллов алмаза гранями $\{110\}_{\text{C}}$ на гранях $\{110\}_{\text{Mo}}$. Взаимная ориентация граней $\langle 01\bar{1} \rangle_{\text{Mo}}$ и $\langle 01\bar{1} \rangle_{\text{C}}$, при которой направления с соразмерными периодами параллельны друг другу. Черные круги – положение атомов Mo на грани $\langle 01\bar{1} \rangle_{\text{Mo}}$; длины серых стрелок равны периодам структуры алмаза в указанных направлениях (а). Положения кристаллов алмаза кубооктаэдрического габитуса на $\langle 01\bar{1} \rangle_{\text{Mo}}$ при рассматриваемом эпитаксиальном росте. Направления $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}}$ и $\langle 211 \rangle_{\text{Mo}}$ на грани $\langle 01\bar{1} \rangle_{\text{Mo}}$ указаны сплошными и точечными линиями соответственно; направления $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$ и $\langle 011 \rangle_{\text{Mo}}$ на той же грани – штриховыми линиями (б). Монокристалл и сложный двойниковый кристаллы алмаза, выросшие на $\langle 011 \rangle_{\text{Mo}}$. Монокристалл указан горизонтальной стрелкой, фрагмент икосаэдрического двойника – вертикальной стрелкой (в). Двойники с плоскостью двойникования, перпендикулярной подложке, и двойники с пятерной симметрией (указаны соответственно наклонными и вертикальными стрелками) (г, д).

сталлов гладкие и растут, по-видимому, по тангенциальному механизму; грани $\{111\}$ отсутствуют, а сектора $\langle 111 \rangle$ растут слоями $\{100\}$ трех ориентаций, связанных осью третьего порядка. Эти слои являются двойниками кубических граней исходного кристалла относительно какой-либо одной из граней $\{111\}$ (схема на рис. 2б) и, следовательно, образуют входящий угол куба. В областях, разделяющих истинные грани $\{100\}$ кристалла и двойниковые грани $\{100\}$, образующие его октаэдрические сектора, рост кристалла, предположительно, волокнистый с волокнами одинакового строения, но различных направлений. В предельном случае могут образовываться сферолиты с радиальными направлениями волокон. Подобная картина наблюдалась при небольшом изменении условий синтеза (2.5% CH_4 , 20 кПа, 990°C, 1 ч), когда были получены сферо-

литы волокнистого строения, содержащие небольшие сохранившиеся фрагменты исходных упорядоченных секторов $\langle 100 \rangle$ с тангенциальным ростом остатков соответствующих граней $\{100\}$ и покрытые большим количеством существенно более мелких псевдограней $\{100\}$ (рис. 2в).

Нельзя исключить, что и в кристаллах на рис. 1в–1д октаэдрические сектора роста имеют сложное внутреннее строение, а грани $\{111\}$ растут не по тангенциальному механизму. Так, в [4] было проведено травление микрокристаллов алмаза с гранями $\{100\}$ и $\{111\}$, также полученных методом химического осаждения из газовой фазы, в результате чего на месте октаэдрических секторов роста остались дендритоподобные структуры со множеством пустот.

На рис. 2а кристаллы расположены рядами, через которые можно провести прямые линии с

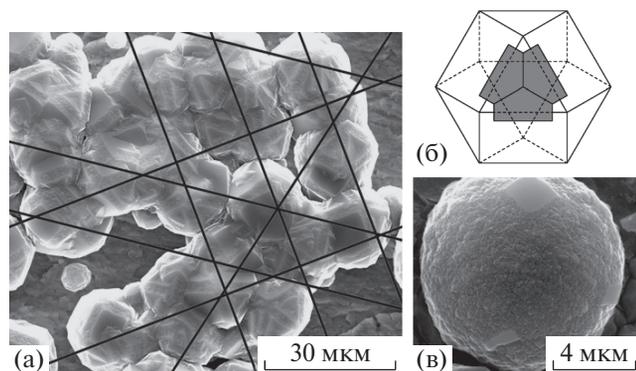


Рис. 2. Кристаллы алмаза с гранями $\{100\}$, растущими по тангенциальному механизму, и октаэдрическими секторами, растущими по механизму нормального роста пластинами $\{100\}$, которые являются двойниками к исходному кристаллу и образуют входящий угол куба: ряды таких кристаллов, выросших на подложке Mo (110) вдоль прямых линий с характерными углами между ними, равными $\sim 109^\circ$, 90° , $\sim 55^\circ$, $\sim 35^\circ$ (а); схема расположения пластин $\{100\}$, образующих октаэдрические сектора рассматриваемых кристаллов (б); сферолит с остатками исходных граней $\{100\}$ (в).

характерными углами между ними в $\sim 109^\circ$, 90° , $\sim 55^\circ$ и $\sim 35^\circ$, такими же, как углы между направлениями на грани Mo (110), указанными стрелками на рис. 1а. Некоторые из этих линий компланарны некоторым плоскостям, содержащим направления $\langle 110 \rangle$ в кристаллах и двойниковых сростках алмаза и нормали к поверхности подложки. Такое упорядоченное расположение кристаллов указывает на то, что и на этом участке подложки зарождение кристаллов алмаза происходит, по-видимому, по эпитаксиальному механизму.

Морфология двойниковых кристаллов алмаза. Естественными плоскостями двойникования кристаллов алмаза являются плоскости $\{111\}$ [1]. На рис. 3 приведено схематическое изображение симметричного двойника из двух одинаковых компонентов с плоскостью двойникования, соответствующей плоскости (111) одного из компонентов двойника. Ребра и плоскости второго компонента проиндексированы в системе координат первого компонента. Можно показать, что при отражении относительно плоскости (111) ребра с направлениями $\langle 100 \rangle$ отображаются в ребра с направлениями $\langle 1\bar{2}\bar{2} \rangle$, направления ребер $\langle 1\bar{1}\bar{0} \rangle$ не меняются, ребра $\langle 110 \rangle$ отображаются в ребра $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{4} \rangle$, а плоскости $\{100\}$ и $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ – в плоскости $\{1\bar{2}\bar{2}\}$ и $\{\bar{5}11\}$ соответственно.

Если плоскость двойникования перпендикулярна подложке, то оба компонента двойника развиваются практически в одинаковых условиях и будут иметь примерно одинаковые объемы. При положении плоскости двойникования, на-

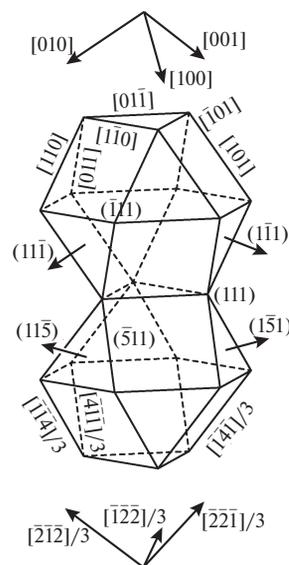


Рис. 3. Индексирование ребер и граней двойникового компонента по плоскости (111) в системе координат исходного кристалла. Стрелками показаны базисные векторы для исходного и двойникового компонентов и нормали к некоторым граням $\{111\}$.

клонном к подложке, один компонент расположен над другим и поэтому мешает его росту и оказывается большего объема. При эпитаксиальном росте с плоскостью $(01\bar{1})_C$, параллельной подложке, перпендикулярными к подложке будут плоскости двойникования $(111)_C$ и $(\bar{1}11)_C$, а наклонными (под углом $\arccos(2/\sqrt{6}) \approx 35^\circ$) – плоскости $(1\bar{1}1)_C$ и $(11\bar{1})_C$. На микрофотографиях (рис. 1г, 1д) симметричные двойники с плоскостью двойникования, перпендикулярной подложке, и примерно одинаковыми размерами компонентов указаны наклонными стрелками.

Микрофотография двойника с плоскостью двойникования, наклонной к подложке, приведена на рис. 4а. В этом случае условия роста лучше у верхнего компонента, вследствие чего он имеет больший объем и даже начал расти вокруг нижнего компонента, что видно в правом нижнем углу рис. 4а. Схематически этот двойник представлен на рис. 4б, где видимые грани обоих компонентов проиндексированы в соответствии с рис. 3. На рис. 4а хорошо видны стопки графита, который при данных условиях синтеза образуется наряду с алмазом.

При наклонном положении плоскости двойникования верхний компонент может развиваться настолько сильно, что полностью или почти полностью скроет нижний компонент. Подобный двойник (рис. 4в) был получен при большей длительности синтеза (2 ч) и несколько более высокой температуре подложки (954°C) при неизмен-

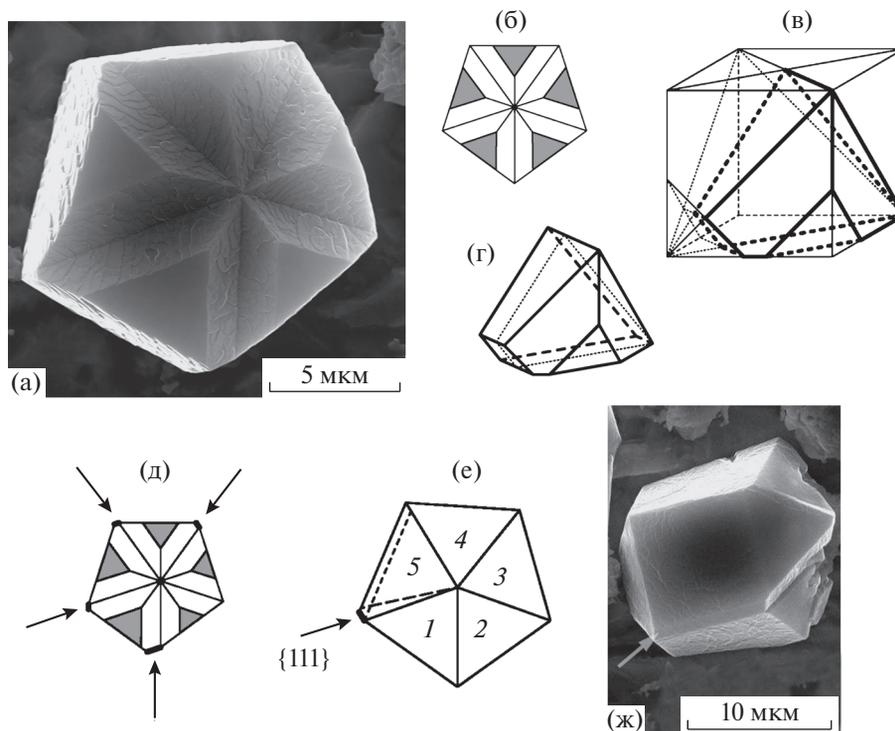


Рис. 5. Сrostок с приблизительно пятерной симметрией, состоящий из пяти sdвойникованных кристаллов алмаза: микрофотография (а); схематическое изображение пятерника с идеальной пятерной симметрией, вид вдоль общей оси $\langle 110 \rangle$ (б); построение плоскости $\{111\}$, усекающей компонент пятерника сбоку (в); полученный компонент пятерника с усекающей плоскостью $\{111\}$ (г); схематическое изображение пятерника (а), вид вдоль общей оси $\langle 110 \rangle$, стрелками указаны усекающие боковые грани $\{111\}$ (жирные линии) (д); к необходимости возникновения усекающей боковой грани $\{111\}$ (обозначена жирной линией и указана стрелкой) при компенсации угловой невязки в $\sim 7.4^\circ$ (е); хорошо видная узкая усекающая боковая грань $\{111\}$ (указана стрелкой) (ж).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены следующие закономерности образования кристаллов алмаза при синтезе методом химического осаждения из газовой фазы на поверхность подложки Mo (110):

- периоды по взаимоперпендикулярным направлениям $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}}$ и $\langle 011 \rangle_{\text{Mo}}$ на гранях $\{011\}_{\text{Mo}}$ соизмеримы периодам по соответствующим взаимоперпендикулярным направлениям $\langle 111 \rangle_{\text{C}}$ и $\langle 211 \rangle_{\text{C}}$ на гранях алмаза $\{011\}_{\text{C}}$;

- показана возможная ориентация кристаллов алмаза относительно направлений $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}}$ на грани Mo (01 $\bar{1}$), соответствующая эпитаксиальному механизму их роста гранями $\{011\}$ на Mo (01 $\bar{1}$);

- кристаллы, образовавшиеся на подложке Mo (01 $\bar{1}$), располагаются упорядоченно вдоль прямых линий, углы между которыми равны углам между направлениями $[100]$, $[211]$, $[111]$, $[011]$, $[\bar{1}11]$ и $[\bar{2}11]$ на этой грани молибдена.

Это указывает на эпитаксиальный механизм зарождения кристаллов алмаза гранью (110) на

грани Mo (110) и их тангенциальный рост на самой ранней стадии.

Далее механизм роста может измениться. Установлено, что при использованных параметрах синтеза тангенциальный механизм роста сохраняется только в кубических секторах роста, а октаэдрические сектора растут по некоторому сложному механизму неравновесного нормального роста. В частности, наблюдался рост октаэдрических секторов слоями $\{100\}$ трех ориентаций, являющимися двойниковыми по отношению к кристаллу по какой-либо одной из плоскостей $\{111\}$ и образующими входящий угол куба, причем между кубическими и октаэдрическими секторами рост был волокнистым с волокнами одинакового строения, но разных направлений.

В предельном случае могут формироваться сферолиты с небольшими остатками кубических секторов кристаллов, остатки граней $\{100\}$ которых растут по тангенциальному механизму. Именно это наблюдалось при небольшом увеличении температуры подложки и давления газовой смеси.

Выявленная соразмерность периодов по направлениям $\langle 011 \rangle_{\text{Mo}}$ и $\langle 211 \rangle_{\text{C}}$ указывает на возможность эпитаксиального роста алмаза также гранью $(111)_{\text{C}}$ на грани $(111)_{\text{Mo}}$.

Наблюдалось и частое двойникование кристаллов алмаза по плоскостям $\{111\}$. Показано, что в двойниковых сростках даже при практически полном обрастании двойникового компонента меньшего объема компонентом большего объема присутствие меньшего компонента может проявиться в искривлении и растрескивании некоторых граней большего компонента.

Геометрический анализ пятерниковых сростков сдвойникованных кристаллов алмаза с общей осью $\langle 110 \rangle$, полученных в работе, позволил установить такую особенность их габитуса, как необходимость образования на их боковой поверхности хотя бы одной узкой усекающей грани $\{111\}$, параллельной общей оси $\langle 110 \rangle$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kobashi K.* Diamond Films. Oxford: Elsevier, 2005.
2. *Хмельницкий Р.А.* // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 2. С. 143.
3. *Zolotukhin A.A., Dolganov M.A., Alekseev A.M., Obraztsov A.N.* // Diamond Relat. Mater. 2014. V. 42. P. 15.
4. *Алексеев А.М.* Дис. "Особенности формирования кристаллитов алмаза при химическом осаждении из газовой фазы" ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2018.
5. *Блаут-Блачев А.Н., Аверин А.А., Шапагин А.В., Спичин Б.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 70.
6. *Бокий Г.Б.* Введение в кристаллохимию. М.: Изд-во МГУ, 1954. 492 с.
7. *Williams B.E., Kong H.S., Glass J.T.* // J. Mater. Res. 1990. V. 5. № 4. P. 801.