

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.186

ФОРМИРОВАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ И ДРЕВОВИДНЫХ ЧАСТИЦ  
ПРИ РОСТЕ АЛМАЗА ХИМИЧЕСКИМ ГАЗОФАЗНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2021 г. А. Н. Блаут-Блачев<sup>1</sup>, А. А. Аверин<sup>1</sup>, А. В. Шапагин<sup>1, \*</sup>, Б. В. Спицын<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: shapagin@mail.ru

\*\*e-mail: spitsyn@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

Предложена модель формирования сферических и древовидных частиц при выращивании алмазных пленок методом химического газофазного осаждения (CVD) с использованием для активации электрического разряда постоянного тока. Сферические частицы алмаза образуются при равенстве поверхностных энергий различных граней алмаза, которое возникает при росте с определенной температурой, зависящей от параметров газовой среды. Рост древовидных частиц создается движением заряженных частиц вдоль линий электрического поля.

DOI: 10.31857/S0044185621040070

## ВВЕДЕНИЕ

Алмазные пленки на различных подложках представляют значительный интерес для многих потенциальных применений, в частности, для защитных покрытий, элементов электронных схем, оптических систем, в устройствах для механической обработки материалов и других [1–4]. Несмотря на длительный период их изучения, остается ряд вопросов, связанных с влиянием условий роста пленок на их свойства. Изучение эволюции структуры алмазных пленок при изменениях условий их выращивания, может позволить понять механизмы роста и получать пленки из частиц с заданными свойствами.

Нами рассмотрена структура алмазных пленок, выращенных методом химического газофазного осаждения при относительно низких температурах, где наблюдается появление сферических образований и древовидных структур [5].

## РОСТ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ CVD

Согласно классической теории [5] для роста алмазных пленок методом CVD из газовой смеси метан/водород в этой смеси создается область с высокой температурой, где происходит образование атомарного водорода и углеводородных радикалов. На подложке с более низкой температурой, расположенной около этой области, адсорбируется атомарный водород и он реагирует с

радикалами, образуя атомы углерода на поверхности. Эти реакции из-за высокой химической активности атомарного водорода и радикалов происходят при достаточно низких температурах. Атомарный водород также стравливает возникающие аморфные структуры из углерода.

Диффузия адсорбированных комплексов с атомами углерода по подложке позволяет сформировать на ней кристаллическую структуру алмаза. Экспериментально установлено, что существует определенный интервал температур, в котором может образовываться кристаллический алмаз [5]. Верхний предел этого интервала определяется температурой, при которой атомарный водород десорбируется с поверхности подложки и на поверхности возникает аморфная углеродная пленка из разложившихся углеводородов или ничего не нарастает.

Нижний предел этого интервала определяется соотношением между скоростью перемещения с помощью диффузии адсорбированных комплексов с атомами углерода в кристаллический узел на поверхности и скоростью поступления на поверхность новых атомов углерода. Для получения кристаллической структуры первая скорость должна быть выше второй. В противоположном случае на поверхности подложки возникает аморфный углеродный слой, так как атомы не могут создать правильную кристаллическую структуру.

Для оценки нижнего предела температуры подложки, при которой происходит кристаллизация алмаза, рассчитаем коэффициент поверхностной диффузии углерода и проведем сравнение скорости диффузии со скоростью поступления новых атомов.

Как известно коэффициент диффузии описывается выражением:

$$D = D_0 e^{(-E/RT)},$$

где  $E$  — энергия активации диффузии,  $R$  — газовая постоянная, и  $T$  — температура. Для оценки множителя  $D_0$  использована полуэмпирическая формула Ленгмюра–Дешмана:

$$D_0 = (d^2/Ah)E,$$

где  $d$  — постоянная решетки,  $h$  — постоянная Планка и  $A$  — число Авагадро [6]. Если считать, что при поверхностной диффузии атомов углерода по поверхности алмаза разрывается одна связь, то энергию активации диффузии можно считать равной энергии связи С–С (85 ккал/моль). При этом величина  $D_0 = 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D = 0.01e^{(-85000/RT)} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Для определения скорости поступления новых атомов на поверхность при росте рассмотрим следующую модель. Элементарная ячейка кристаллического алмаза является гранецентрированным кубом, содержащим 8 атомов, с размером ребра 0.356 нм. В предлагаемой модели считается, что кристаллическая структура алмаза формируется, если атом углерода, адсорбированный на поверхности элементарной ячейки, успевает дойти до узла кристаллической решетки (этот путь принимается равным ребру) быстрее, чем на эту поверхность поступит новый атом из атмосферы. Для расчета времени поступления атомов будем считать, что скорость роста алмазной пленки имеет величину порядка 13 мкм/ч (величина выбрана для удобства расчета и близка к экспериментальным данным). Тогда на поверхность элементарной ячейки за 1 с поступит  $N = 1.3 \times 10^{-4} \times 8/3600 \times 0.356 \times 10^{-7} = 8$  атомов. Следовательно, время  $t$  между поступлением атомов углерода на поверхность элементарной ячейки равно 0.125 с.

Расстояние ( $L$ ), которое пройдет за это время атом углерода по поверхности описывается в соответствии с соотношением  $L = (Dt)^{1/2}$  выражением:  $L = 0.1e^{(-85000/4T)}(0.125)^{1/2} \text{ см}$ .

Для температуры 950 К это выражение дает значение  $L$  порядка 0.3 нм, что близко к длине ребра элементарной ячейки алмаза, поэтому можно считать, что эта температура является критической при формировании кристаллического алмаза. При меньших температурах роста на поверхности подложки будет формироваться аморфный углеродный слой. Дополнительные эффекты влияния облучения электронами или

электрического поля могут ускорять диффузию атомов и уменьшать полученное значение критической температуры.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

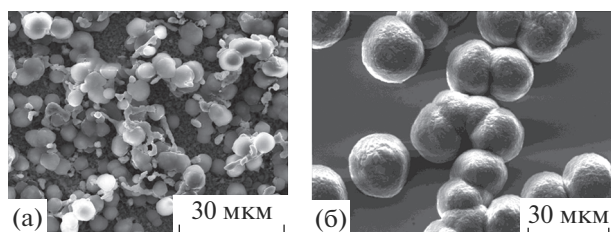
Были изучены алмазные пленки, выращенные методом химического газофазного осаждения (CVD) с использованием тлеющего разряда постоянного тока для активации газовой смеси. Рост пленок был проведен в установке, которая описана в [7], из газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , содержащей 3%  $\text{CH}_4$ . Чистота используемых газов составляла 99.99%. Для активации газовой смеси был применен электрический разряд постоянного тока между катодом из вольфрамовой проволоки и подложкой. Температура катода во время роста, была определена по данным оптического пирометра и составляла ~2500 К.

Пленки были выращены на подложках из молибдена или меди, что позволяло менять характер взаимодействия таких подложек с углеродом. Так медь не взаимодействует с углеродом в отличие от молибдена, который образует карбиды, способствующие возникновению алмазного слоя [5].

Температура подложек зависит от тока разряда и их размера, что позволяло при остальных постоянных условиях менять температуру подложек путем использования подложек различного размера.

Морфологические исследования выращенных пленок проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Philips SEM-500. Для подавления заряжения алмазных пленок на них наносился слой графита в вакуумном универсальном посту. Подготовленная таким образом поверхность объектов исследования обеспечивала сток заряда в процессе микроскопических исследований. Ускоряющее напряжение микроскопа составляло 12 кэВ и изображения объектов в исследованиях получены во вторичных электронах.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния пленок проводилась с использованием спектрометра комбинационного рассеяния Senterra “Bruker”. Для получения спектров использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 532 нм. Фокусировка лазерного пучка проведена с использованием 50× объектива, для которого диаметр освещаемой площадки составляет 2 мкм. Для уменьшения эффекта нагревания лазерным излучением все спектры были зарегистрированы при минимальной мощности лазера (0.2 мВт) при накоплении сигнала 50 либо 1000 с.



**Рис. 1.** Вид сферических частиц алмаза, выращенных на подложках из молибдена с температурой 1000 К (а) и меди с температурой 1050 К (б).

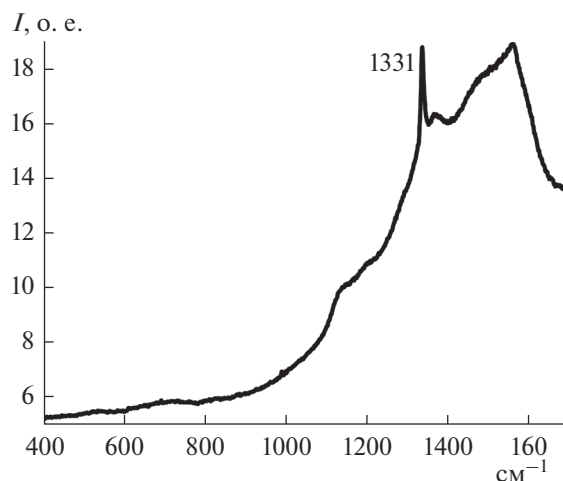
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены структуры пленок, выращенных на подложках с температурой 1000 и 1050 К при общем давлении газовой смеси 230 Торр за 1 ч. Выбранные температуры близки к полученному из расчетов значению критической температуры 950 К и должны содержать аморфную и кристаллическую фазы.

Как видно из рис. 1 пленки состоят из сферических частиц. Материал подложки не влияет на сферическую форму частиц, хотя плотность таких частиц значительно выше в случае молибденовых подложек из-за наличия на их поверхности частиц карбида молибдена. Подобие формы частиц указывает на одинаковый механизм роста в относительно больших алмазных частицах.

На рис. 2 приведен типичный спектр комбинационного рассеяния таких пленок. Анализ формы этого спектра в соответствии с работой [8], показывает что пленки состоят из кристаллического алмаза (линия  $1331 \text{ см}^{-1}$ ) и аморфного углерода (линии в области  $1360 (D)$  и  $1600 (G) \text{ см}^{-1}$ ). Наличие кристаллического алмаза не приводит к образованию полиэдрических форм в пленках.

Для объяснения зарегистрированного формирования сферических частиц алмаза может быть предложена следующая модель. В соответствии с теоремой Вульфа форма кристаллов определяется значениями поверхностной энергии на различных гранях. В работе [9] проведен расчет поверхностной энергии для граней алмаза (100), (110) и (111) в условиях роста химическом газофазном осаждении. В этой работе рассчитаны температурные зависимости поверхностных энергий разных граней кристалла алмаза во время его роста химическим газофазным осаждением из смеси углеводородов и водорода. Расчет проведен на основе модели, в которой считается, что во время роста часть оборванных связей углерода на поверхности алмаза насыщается водородом. С использованием изотермы Лэнгмюра для оценки заполнения водородом поверхности, определены заполнения водородом различных граней алмаза



**Рис. 2.** Типичный спектр комбинационного рассеяния сферических частиц.

при разных температурах и изменения величины поверхностной энергии различных граней во время роста, вызванные присутствием водорода на поверхности. Как следует из полученных в этой работе данных, существует температура, при которой величины поверхностной энергии для различных граней совпадают. Для случая, когда парциальное давление атомарного водорода, возникающего при активации молекулярного водорода, равно  $1 \times 10^2 \text{ Па}$ , эта температура составляет  $\sim 1000 \text{ К}$ . Равенство поверхностных энергий различных граней означает отсутствие анизотропии поверхностной энергии и рост кристаллов происходит аналогично росту капли жидкости в виде сферы. Температура 1000 К близка к экспериментальному значению температуры, при превышении которой на сферических частицах начинают появляться кристаллические грани, как это видно на рис. 3, где рост пленки проведен на подложке из меди с температуре 1100 К.

Наблюдаемая на такой сфере площадка имеет квадратную форму и может быть создана гранью (100). Данные расчетов в работе [9] показывают, что наибольшую поверхностную энергию алмазной поверхности при больших температурах имеет плоскость (100). В соответствии с теоремой Вульфа это должно приводить к большей скорости роста грани (100) и ее более быстрому возникновению при росте, по сравнению с другими гранями, что наблюдается на рис. 3.

Влияние соотношения между скоростью поступления новых атомов на поверхность подложки и распределением их там с помощью диффузии по узлам кристаллической решетки проявляется в случае роста алмазных пленок при высоком содержании метана в газовой смеси. На рис. 4 приведена картина древовидных структур, которые

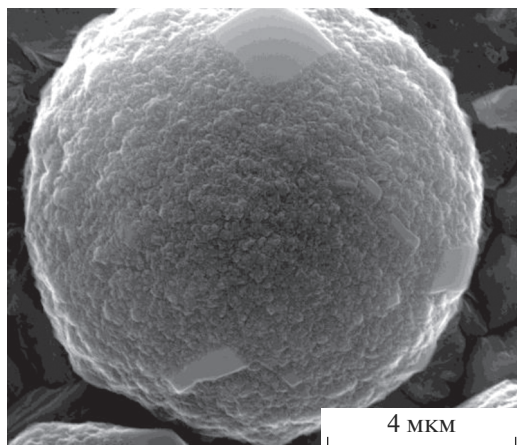


Рис. 3. Вид сферических частиц алмаза, выращенных при температуре 1100 К.

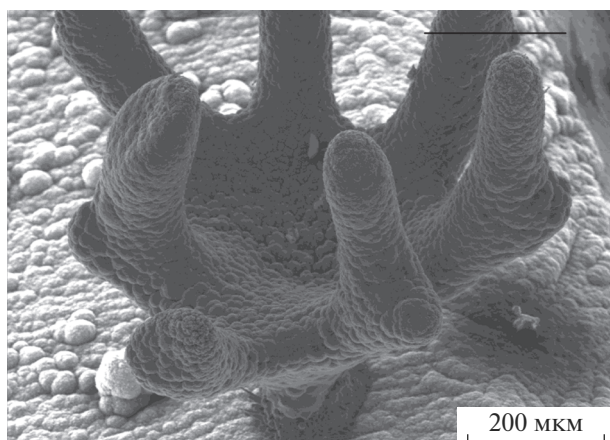


Рис. 4. Древовидная структура, возникающая на краю подложки при росте алмазной пленки из газовой смеси с содержанием метана 5% при температуре подложки 1400 К.

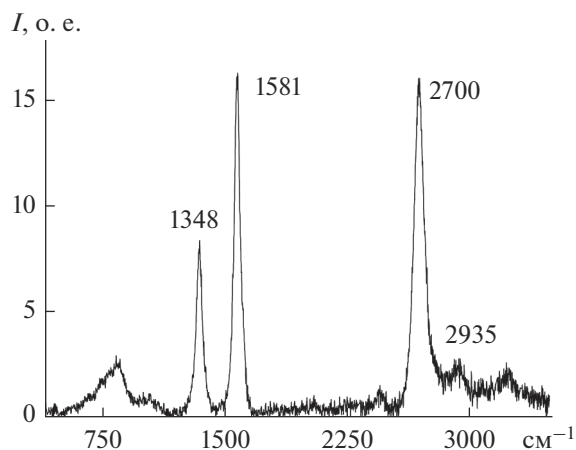


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния древовидной структуры.

появляются в этом случае около резких прямоугольных углов и краев поверхности подложки. Такие структуры состоят из отдельных изогнутых столбиков, начинающихся из одной области подложки и направления их роста соответствует направлению силовых линий электрического поля между катодом и подложкой.

Их образование можно объяснить тем, что возникшие в плазме отрицательно заряженные комплексы, содержащие атомы углерода, двигаются вдоль силовых линий и сгущение силовых линий на вершине прямоугольной подложки вызывает значительное увеличение потока отрицательных комплексов на угол подложки. Такое увеличение приводит к формированию аморфной пленки (диффузия не успевает распределить атомы углерода по узлам решетки). На рис. 5 приведен спектр комбинационного рассеяния таких структур, который соответствует высококачественному графиту. Форма и рост таких структур зависят от геометрии краев подложки.

Древовидная структура имеет набор стволов диаметром 50–70 мкм и длиной порядка 200 мкм. Наличие нескольких стволов возможно связано с электростатическим отталкиванием между ними во время роста.

Экспериментальное изучение полученных образцов проведено на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (№АААА-А19-119011790097-9).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. / Синтетический алмаз для электроники и оптики. Москва. 2017.
2. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors., Edited by Sussmann R.S., 2009.
3. Fujimori N. Progress of Diamond Technology and Future. International conference NDNC. 2007. p. 7.
4. Сосенкин В.Е., Алексенко А.Е., Рычагов А.Ю., Майорова Н.А., Овчинников-Лазарев М.А., Спицын Б.В., Вольфович Ю.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 368–379.
5. Liu H., Dandy D.S. // Diamond Chemical Vapor Deposition. Nucleation and early growth stage. Park Ridge, N. Y.: Noyes Publ., 1995. P. 155.
6. Langmuir J., Dushman S. Phys. Rev. 20, 113, 1922.
7. Блаут-Блачев А.Н., Аверин А.А., Шапагин А.В., Спицын Б.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 70.
8. Nemanich R.J et al. Proc.2nd Int. Conf. New Science and Technology, Sept 23–27, MRS, Washington, DC, 1990. P. 741–752.
9. Zhang Y., Zhang F., Chen G. //Material Letters 1994. V. 20. P. 39.