

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРО- И НАНОДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

И.И. Выровец, В.И. Грицына., О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Украина

Поступила в редакцию 11.05.2007

Поликристаллические алмазные пленки осаждались на подложки из поликристаллического Мо и монокристаллического Si в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем, в смеси H_2 и CH_4 . Методами рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии исследовано влияние температуры подложек и их предварительной подготовки на процессы зарождения и роста пленок, а также параметры их субструктуры. Показано, что во всем исследованном диапазоне температур (900 – 1300 °C) механическая обработка поверхности подложек алмазной пастой или порошком детонационного ультрадисперсного алмаза обеспечивает существенное повышение плотности центров зародышеобразования алмаза и позволяет осаждать качественные сплошные пленки толщиной от 2 мкм со скоростью не менее 1 мкм/ч.

ВВЕДЕНИЕ

С 80-х лет минувшего века ведутся интенсивные разработки методов синтеза алмазных и алмазоподобных пленок, которые находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой твердости, низкому коэффициенту трения, химической инертности, биосовместимости, термической и радиационной стойкости, высокой прозрачности, теплопроводности и прочее [1]. Эффективным способом синтеза поликристаллических алмазных пленок, который может обеспечить достаточно высокую скорость роста конденсатов (несколько мкм/ч), является метод газофазного химического осаждения, базирующийся на разложении активируемых газобразных углеводородов. В настоящее время для активации рабочего газа чаще всего используют СВЧ разряд, для реализации которого требуется достаточно дорогое и сложное в эксплуатации оборудование. Существенно упростить метод синтеза возможно, если использовать для возбуждения газовой смеси тлеющий разряд. В ННЦ ХФТИ разработан и успешно используется метод осаждения поликристаллических алмазных пленок с помощью тлеющего разряда постоянного тока, который стабилизируется поперечным маг-

нитным полем [2 – 4]. Вращение токового канала в магнитном поле позволяет обеспечить высокую плотность тока (больше 1 А/см²) и дает возможность наносить пленки толщиной от нескольких до сотен микрон на довольно большие площади. Свойства и эксплуатационные характеристики поликристаллических алмазных пленок во многом определяются средним размером кристаллитов, свойствами межкристаллических областей, сплошностью и однородностью пленок, которые в свою очередь зависят от плотности формирования на подложке центров зарождения алмаза при осаждении пленки. Изменяя параметры осаждения (температуру подложки, состав и давление рабочего газа, электрическую мощность разряда) можно в некоторых пределах регулировать вышеуказанные характеристики пленок. Однако, наиболее эффективным приемом, который позволяет выращивать качественные сплошные пленки на различных подложках, является предварительная обработка поверхности подложки алмазной пастой или порошком. “Засев” подложки микро- и нанокристалликами алмаза может приводить к увеличению плотности центров зарождения алмазной пленки и их более однородному распределению по поверхности подложки [5 – 7]. Целью данной

работы являлось изучение влияния механической обработки микро- и нанодисперсным алмазом подложек из молибдена и кремния на процессы зарождения и роста алмазных пленок в тлеющем разряде.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические пленки алмаза толщиной от 2 до 57 мкм были получены в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем, в смеси H_2 и CH_4 на подложках из полированного поликристаллического молибдена и монокристаллического кремния с ориентацией (111). Ток разряда составлял 4 – 5 А при напряжении в разрядном промежутке 1000 – 1200 В. Давление газовой смеси с концентрацией метана 0,5 – 1 % составляло $2 \cdot 10^4$ Па, а температура подложки варьировалась от 900 °С до 1300 °С. Осаждение проводилось одновременно на подложки, которые подвергались “засеву” кристалликами алмаза и на необработанные подложки. “Засев” подложек осуществлялся путем механической обработки поверхности алмазной пастой (размер частиц <1 мкм) или порошком детонационного нанометрового алмаза (размер частиц 3 – 5 нм).

Количество осажденного углерода контролировалась с помощью гравиметрического взвешивания. Влияние обработки подложки на процесс формирования и структуру пленок были исследованы методами рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3) и оптической микроскопии (ММУ-3). Данные микроскопии позволили оценить плотность образования зародышей алмаза на поверхности подложек и средний размер зерен в пленках.

Рентгеноструктурные исследования проводились в фильтрованном излучении медного анода. Изучался фазовый состав образцов, анализировались интенсивность и полуширина дифракционных линий выявленных фаз. Угловая зависимости полуширины линий алмаза на дифрактограммах свидетельствовала, что истинное физическое уширение линий главным образом вызвано дисперсно-

стью областей когерентного рассеяния (ОКР) в зернах алмаза. По уширению дифракционных линий (111) алмаза из соотношения Селякова-Шеррера с учетом уширения эталона определялся средний размер ОКР в пленках. Анализ интенсивности линий на дифрактограммах тонких (<10 мкм) алмазных пленок на подложках из молибдена позволил рентгенографическим способом оценить толщину формирующихся слоев. Толщина карбидного слоя, который формировался в поверхностном слое подложек, рассчитывалась по ослаблению линий (200) и (211) Мо при θ - 2θ и наклонной съемках. Такой расчет представлялся возможным, поскольку алмазная пленка слабо поглощает характеристическое излучение медной рентгеновской трубки (толщина слоя полупоглощения около 300 мкм) и основной вклад в ослабление линий от подложки вносит именно карбидный слой. Низкое поглощение алмазом позволило рентгенографическим способом оценить эффективную толщину самой алмазной пленки. Для этого по интенсивности линий (111) алмаза и (002) карбида Mo_2C , с помощью количественного фазового анализа определялось объемное содержание карбида в исследуемом покрытии, а затем, с учетом толщины карбида, рассчитывалась толщина алмазной пленки. Хорошее совпадение результатов рентгеноструктурных исследований с оценками толщины пленок, полученных по результатам гравиметрического взвешивания, и данными микроскопии поперечного среза, свидетельствует о корректности использованных допущений и достоверности полученных результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам микроскопических исследований и данным гравиметрического взвешивания установлено, что температура подложки из молибдена и обработка ее поверхности алмазной пастой существенно влияют на кинетику роста и субструктуру пленок. С ростом температуры подложки наблюдается

постепенное увеличение количества углерода, осажденного за один час обработки в тлеющем разряде. В интервале 1100 – 1250 °С скорость роста пленок увеличивается приблизительно в два раза. Причем, в средней части этого температурного интервала количество углерода, осажденного на необработанные подложки, в 1,2 раза выше, чем на обработанные, а на краях интервала это отличие отсутствует.

На необработанных молибденовых подложках плотность образования зародышей алмаза составляет $(3 \div 6) \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и после одного часа осаждения сплошные пленки формируются, если температура подложки не

превышает 1175 °С (рис. 1а). При более высоких температурах рост пленки довольно продолжительное время происходит в режиме отдельных кристаллов (рис.1б). Вследствие этого, изменение температуры “незасеянных” подложек от 1100 °С до 1250 °С приводит к увеличению среднего размера зерен алмаза в пленках от 3 мкм до 10 мкм. Установлено, что во всем исследованном диапазоне температур обработка молибденовой подложки алмазной пастой стимулирует формирование сплошных алмазных пленок уже после одного часа осаждения. При этом плотность образования зародышей алмаза составляет $(2 \div 3) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$, что на порядок выше значе-

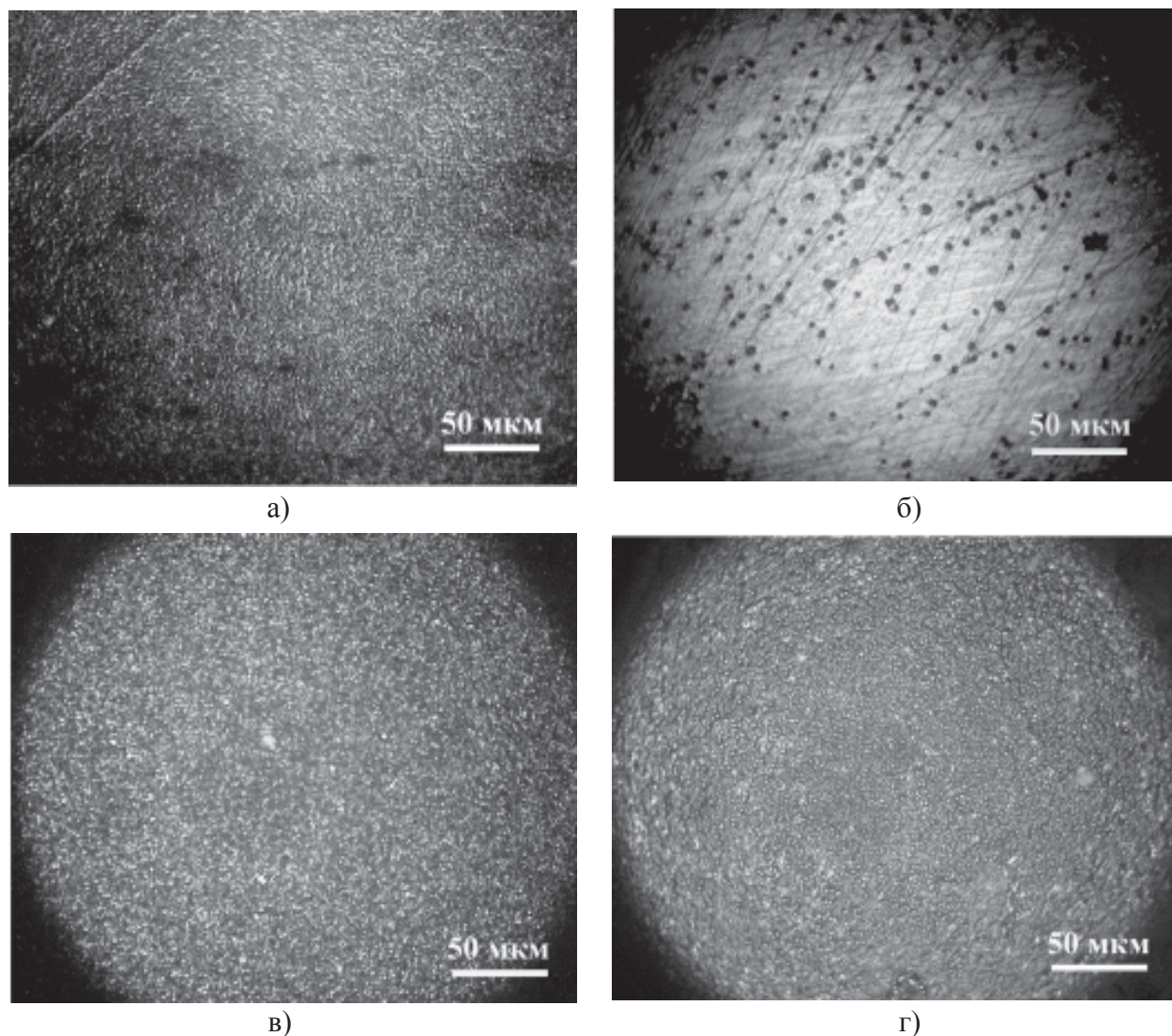


Рис.1 Морфология ростовой поверхности пленок алмаза после одного часа осаждения: а) – температура необработанной подложки из Мо 1100 °С; б) – температура необработанной подложки из Мо 1250 °С; в) – температура обработанной алмазной пастой подложки из Мо 1250 °С; г) – температура обработанной порошком нанометрового алмаза подложки из Si 950 °С.

ний характерных для “незасеянных” подложек (рис. 1в). Средний размер зерен алмаза в таких пленках практически не зависит от температуры и не превышает 2 мкм.

Согласно результатам фазового анализа, в подложках из Мо с ОЦК структурой выявляется текстура проката с преимущественной ориентацией кристаллитов плоскостями (200) параллельно поверхности подложки. Типичные дифрактограммы полученных пленок представлены на рис. 2. Установлено, что в процессе осаждения в тонком поверхностном слое подложек формируется карбид Mo_2C с гексагональной структурой, на поверхности которого растет поликристаллическая нетекстурированная алмазная пленка. Слой карбида, как и подложка, является текстурированным, с преимущественной ориентацией кристаллитов Mo_2C кристаллографическими плоскостями (100) и (110) параллельно поверхности подложки. По мере роста количества осажденного на подложку углерода, интенсивность линий алмаза растет, линии молибденовой подложки ослабевают. На дифрактограммах пленок толщиной больше 30 мкм линии подложки не выявляются (рис. 2 (кривая 2)).

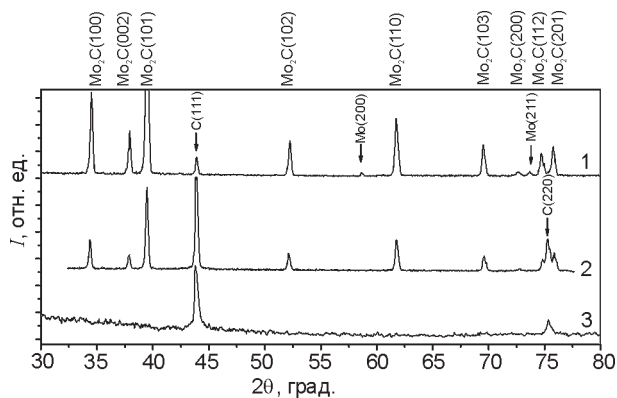


Рис. 2. Дифрактограммы пленок алмаза: 1 – толщина пленки на подложке из Мо 6 мкм; 2 – толщина пленки на подложке из Мо 57 мкм; 3 – толщина пленки на подложке из Si 20 мкм.

Для тонких пленок, полученных при различной температуре молибденовой подложки за 1 час осаждения, по интенсивности дифракционных линий были рассчитаны значения толщины формирующихся слоев

карбида и алмаза, которые представлены на рис. 3а. Видно, что с увеличением температуры подложки наблюдается линейный рост толщины слоя карбида и нелинейное увеличение скорости осаждения алмазных пленок от 2 мкм/ч до 7 мкм/ч. Повидимому, разница в скорости роста алмазного слоя при низкой и высокой температуре, а также на “засеянных” и “незасеянных” подложках, обусловлена различиями в значениях скоростей роста сплошной пленки и отдельных кристаллов алмаза. Установлено, что в интервале температур эффективная толщина островковой пленки увеличивается в 1,5–2 раза быстрее, чем сплошной. Различия в кинетике формирования кристаллитов алмаза подтверждаются данными об уменьшении скорости роста пленок с течением времени. Если на островковом этапе роста при температуре подложки 1100 °С эффективная толщина алмазной пленки, полученной за первый час осаждения, составляет 2 мкм, то при дальнейшем увеличении времени осаждения скорость роста уже сплошной пленки стабилизируется на уровне 1 мкм/ч.

Рост толщины карбидного слоя также происходит неравномерно. Толщина Mo_2C , образовавшегося за первый час осаждения алмазной пленки, на порядок выше, чем за каждый последующий. Такая разница обусловлена существенно более высокой скоростью диффузии атомов углерода в молибдене на начальной стадии карбидизации, по сравнению со скоростью диффузии углерода в сформированном карбиде. В рассмотренном диапазоне температур коэффициенты диффузии С в Мо и в Mo_2C отличаются почти на три порядка, и при температуре 1000 °С составляют $3,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и $9,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно [8]. Оценки диффузионной длины показывают, что толщина карбидного слоя, которая увеличивается с ростом температуры подложки (рис. 3а), лимитируется скоростью диффузии атомов углерода в карбиде. При условии, что слой Mo_2C становится сплошным, скорость формирования карбидного слоя резко падает.

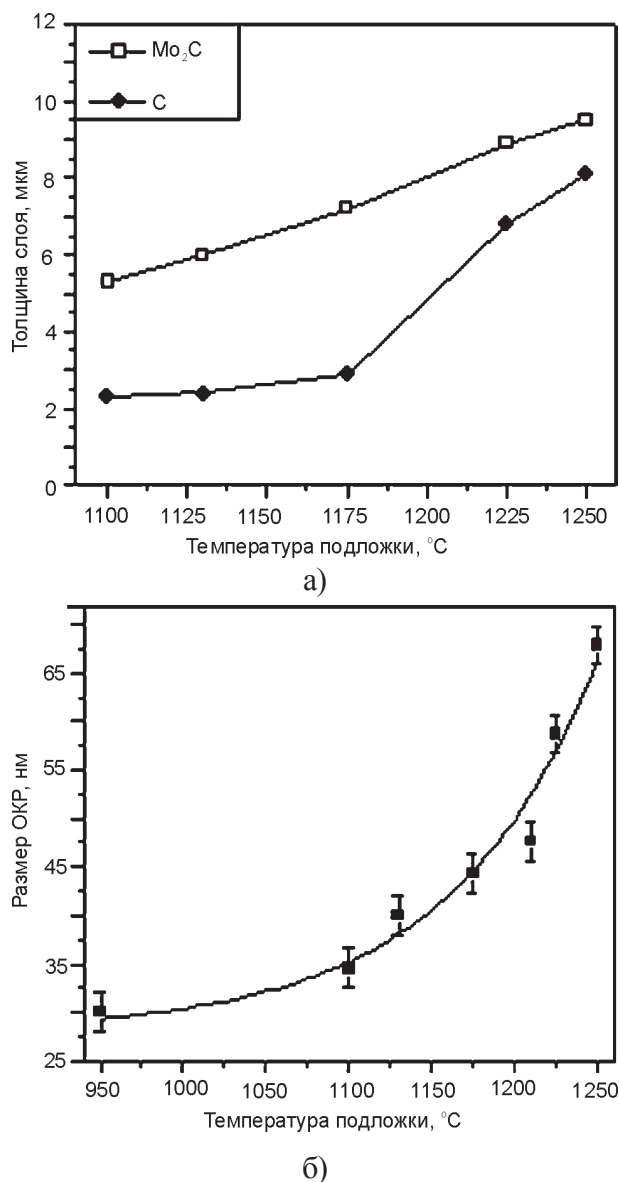


Рис. 3. Влияние температуры “засеянной” кристалликами алмаза подложки на субструктуру формирующихся алмазных пленок: а) – эффективная толщина слоев алмаза (С) и карбида (Mo₂C) на поверхности подложки из молибдена после 1 ч. осаждения пленки; б) – размер областей когерентного рассеяния в алмазных пленках.

Экспериментально установлено, что для изготовления алмазных пленок на подложках из кремния необходимо снижать температуру до 900 – 950 °C в связи с тем, что при более высоких температурах возникают локальные дуговые разряды, которые приводят к разрушению поверхности подложки. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, кристаллический карбидный слой на поверхности подложек из кремния не образуется (рис. 2 (кривая 3)). Это исключает возмож-

ность формирования зародышей алмазной пленки на зернах карбида, вследствие чего зарождение пленок алмаза на подложках из кремния происходит значительно хуже, чем на подложках из молибдена. Обработка поверхности подложки алмазной пастой не дает желаемых результатов. Даже после 20 часов осаждения формирование сплошной пленки не наблюдается. Существенно изменить процесс зародышеобразования и увеличить скорость осаждения удастся с помощью механической обработки поверхности подложки порошком наноалмаза, мелкие частицы которого вдавливаются в хрупкий поверхностный слой кремниевой пластины значительно лучше, чем более крупные частицы алмазной пасты. На обработанных наноалмазом кремниевых подложках после одного часа осаждения плотность образования зародышей алмаза составляет $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, а скорость роста пленки достигает 1 мкм/ч. Средний размер зерен алмаза в таких пленках не превышает 500 нм (рис. 1г).

Важной структурной характеристикой пленок является размер областей когерентного рассеяния – блоков в объеме зерен с достаточно совершенной кристаллической структурой, разделенных малоугловыми границами. Наличие малоугловых границ, образованных дислокационными стенками, может существенно влиять на многие свойства материала, в первую очередь механические, электрические, оптические. Оказалось, что размер ОКР в кристаллитах алмаза, определенный рентгеновским методом, существенно ниже размера зерен, зависит от температуры подложки и составляет от 30 нм до 70 нм. Установлено, что размер ОКР в алмазных пленках на “засеянных” подложках экспоненциально растет с ростом температуры (рис. 3б) независимо от типа подложки и способа ее предварительной обработки. Следует отметить, что эта зависимость не связана с различной толщиной пленок. Для анализа влияния толщины конденсатов на их субструктуру тонкие алмазные пленки, полученные после одного часа осаждения, при тех же условиях дора-

щивали до 57 мкм. Оказалось, что с увеличением толщины пленки наблюдался рост среднего размера зерен алмаза в 2 – 3 раза, однако размер ОКР в пленках не изменялся.

Таким образом, при использованных параметрах тлеющего разряда, размер ОКР в пленках алмаза (L) определяется температурой подложки (T), а процесс формирования малоугловых границ является термически активируемым. Энергия активации процесса ΔE была вычислена путем аппроксимации экспериментальных точек в координатах $L - 1/T$ экспоненциальной зависимостью вида: $L = L_1 + L_2 e^{-\Delta E/kT}$ (где k – постоянная Больцмана; $L_1 = 29$ нм, $L_2 = 7 \cdot 10^8$ нм – коэффициенты аппроксимирующей функции). Полученное значение ΔE составляет 2,2 эВ, что совпадает с энергией движения дислокаций в материале со структурным типом алмаза. Следовательно, размер ОКР определяется возможностью сформированных в объеме зерен дислокаций двигаться, выстраиваясь в дислокационные стенки, которые представляют собой энергетически выгодную устойчивую конфигурацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии исследовано влияние температуры подложки и ее предварительной подготовки на процессы зарождения и роста поликристаллических алмазных пленок, полученных в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем, в смеси водорода и метана. Установлено, что во всем исследованном диапазоне температур (900 – 1300 °С) механическая обработка поверхности подложек из поликристаллического Мо алмазной пастой и подложек из монокристаллического Si наноалмазом обеспечивает существенное повышение плотности центров зародышеобразования алмаза и позволяет осаждать качественные сплошные пленки толщиной от 2 мкм со скоростью не менее 1 мкм/ч.

Средний размер зерен в алмазных пленках на обработанных подложках определяется

плотностью образования зародышей алмаза на их поверхности, практически не зависит от температуры осаждения и не превышает 2 мкм для пленок на молибденовых подложках, обработанных алмазной пастой. Показано, что обработка подложек из кремния порошком детонационного ультрадисперсного алмаза позволяет в тлеющем разряде осаждать качественные алмазные пленки с размером зерна 500 нм при температуре 900 °С.

Сделано предположение, что размер областей когерентного рассеяния в полученных алмазных пленках определяется подвижностью дислокаций и экспоненциально растет от 30 нм до 70 нм при увеличении температуры осаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков.: ИПП “Контраст”, 2006. – 344 с.
2. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И., Бизюков Ю.А., Брык В.В., Колупаева И.З. Осаждение алмазных покрытий с использованием тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем//Физическая инженерия поверхности. – 2003, –Т.1, № 1. – С. 49-55.
3. Pashnev V.K., Strel'nitskij V.E., Opalev O.A., Gritsina V.I., Vyrovets I.I., Bizyukov Yu.Ya. Influence of a Transverse Magnetic Field on the Characteristics of a DC Gas Discharge//Plasma Physics Reports. – 2004. – Vol. 30, № 9. – P. 15-20.
4. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И., Выровец И.И., Бизюков Ю.А., Столбовой В.А. Использование тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для синтеза алмазных покрытий//ВАНТ, Серия: Вакуум чистые материалы, сверхпроводники (14). – 2004, №6. – С. 50-60.
5. Дворкин В.В., Дзбановский Н.Н., Паль А.Ф., Суетин Н.В., Юрьев А.Ю., Детков П.Я. Использование ультрадисперсного наноалмаза для селективного осаждения легированных бором алмазных пленок//Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 710-713.
6. Liu Y.K., Tso P.L., Lin I.N., Tzeng Y., Chen Y.C. Comparative study of nucleation process for the growth of nanocrystalline diamond//Diamond and Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 234-238.

7. Cicala G., Bruno P., Benedic F., Silva F., Hassouni K., Senesi G.S. Nucleation, growth and characterisation of nanocrystalline diamond films// *Diamond and Related Materials.*—2005.— Vol. 14. — P. 421-225.
8. Дергунова В.С., Левинский Ю.В., Шурмаков А.Н., Кравецкий Г.А. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. — М: Металлургия, 1974. — 288 с.

**ВИКОРИСТАННЯ МІКРО- ТА
НАНОДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА ДЛЯ
ОСАДЖЕННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ
АЛМАЗНИХ ПЛІВОК
У ТЛЮЧОМУ РОЗРЯДІ**

**І.І. Вировец, В.І Гриціна., О.А. Опалев,
Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницький**

Полікристалічні алмазні плівки осаджувалися на підкладки з полікристалічного Мо і монокристалічного Si у тліючому розряді, стабілізованому магнітним полем, у суміші H_2 і CH_4 . Методами рентгеноструктурного аналізу й оптичної мікроскопії досліджений вплив температури підкладок і їхньої попередньої підготовки на процеси зародження і росту плівок, а також параметри їх субструктури. Показано, що на всьому дослідженому діапазоні температур (900 – 1300 °C) механічна обробка поверхні підкладок алмазною пастою або порошком детонаційного ультрадисперсного алмаза забезпечує істотне підвищення щільності центрів зародишоутворення алмаза та дозволяє осаджувати якісні суцільні плівки товщиною від 2 мкм зі швидкістю не менш 1 мкм/ч.

**USING MICRO- AND NANODISPERSIVE
DIAMONDS FOR DEPOSITION OF
POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS IN
GLOW DISCHARGE**

**I.I. Vyrovets, V.I. Gritsyna, O.A. Opalev, E.N.
Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij**

Polycrystalline diamond films have been deposited on polycrystalline Mo and monocrystalline Si substrates in glow discharge, stabilized by the magnetic field, in mixtures H_2 and CH_4 . The influence of substrate temperature and its preliminary preparation on processes of nucleation, films growth and films substructural parameters was investigated by use of X-ray analysis and optical microscopy. It was shown that in all studied temperature range (900 – 1300°C) processing of substrate surface by diamond paste or nanodiamond powder enables enhancing of nucleation density, allows to deposit the continuous high-quality diamond films with thickness from 2 μm and deposition rate more than 1 μm/h.