

УДК 541.1; 539.26; 666.233

И. В. СЕЛЬСКАЯ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДА**

Реальная структура искусственных пленок на основе углерода определяет большинство их физических свойств. Важнейшую роль в этом играют параметры синтеза: давление, температура, концентрация газа. Правильно выбранные условия синтеза дают возможность управлять процессом роста и получать материалы с заданной структурой. Рентгенодифракционным методом изучались особенности роста и реальная структура тонких алмазных пленок. Начальный этап роста пленки сопровождается сильной конкуренцией между зародышеобразованием алмаза и формируемой карбидной фазой. Исследования реальной структуры алмазных пленок показали, что в зависимости от температуры подложки структура пленок изменяется. Выявлена температурная зависимость формирования карбидов. В алмазных пленках, в зависимости от температуры подложки, присутствует текстура с осью $\langle 110 \rangle$ или $\langle 311 \rangle$ или двойная текстура $\langle 110 \rangle + \langle 311 \rangle$.

структура, давление, температура, концентрация, пленки, карбиды, текстура, синтез, углерод, алмазная фаза, вольфрам

Одной из проблем в материаловедении тонких пленок является создание пленочных структур с необходимыми свойствами. Реальная структура искусственных пленок определяет большинство их физических свойств [1, 2]. Важнейшую роль в этом играют параметры синтеза: давление, температура, концентрация газа [3, 4]. Правильно выбранные условия синтеза дают возможность управлять процессом роста и получать материалы с заданной структурой. Поэтому вопросы диагностики реальной структуры пленок представляют интерес как для технологии синтеза, так и для последующего использования тонких пленок. Синтез алмаза проводят как на алмазных, так и на чужеродных подложках, используя практически все методы тонкопленочной технологии [5, 6].

В данной работе изучалось влияние температуры подложки на начальный этап роста и реальную структуру пленок на основе углерода, полученных на поликристаллических вольфрамовых подложках как с затравочными материалами, так и без затравок. В качестве затравочных материалов использовали мелкодисперсный природный алмазный порошок. Синтез кристаллических алмазных пленок осуществляли методом химической транспортной реакции [3, 7, 8] в системе графит-водород-метан при давлениях ниже атмосферного. Рентгенодифракционным методом изучалась реальная структура алмазных пленок. Изучение начального роста алмазных пленок с «затравкой» и без «затравки» проводили поэтапно в три стадии (через каждые 10 минут синтеза) в течение 30 минут (пленку каждый раз наращивали).

Согласно работам [9, 10, 11], в которых изучали начальный процесс осаждения алмазной пленки на различных подложках, было выявлено, что начальный этап роста пленки сопровождается сильной конкуренцией между зародышеобразованием алмаза и формируемой карбидной фазой как на монокристаллических, так и на поликристаллических подложках. Тем не менее, характер этих карбидных фаз зависит от типа подложки [9]. Карбидная фаза является промежуточным слоем между подложкой и алмазной пленкой.

Наши эксперименты по синтезу алмаза показали, что до формирования алмазных пленок из пара, содержащего CH_4 , H_2 и углерод летящий от угольного активатора, на W подложке образуются карбиды W_2C и WC толщиной до 0,8 мкм. Возможно проникновение одного карбида в другой и в приповерхностный слой W, что подтверждают авторы работы [12]. В этих двухфазных областях одна фаза располагалась, как правило, в порах, образуемых зернами второй фазы, т. е. происходит диффузия

углерода по границам зерен. Отмечается, что диффузия углерода происходит быстрее по свободной поверхности пор и трещин, чем в объеме кристалла. Диффундирующий углерод, взаимодействуя с вольфрамом, при высоких температурах образует карбиды W_2C и WC . Контроль карбида W_2C вели по интенсивностям рентгеновских отражений от плоскости (101) [ASTM card 20–1314, 20–1315. (American Soc. for Testing and Materials. Philadelphia)] и для карбида WC по интенсивности отражения от плоскости (101).

Рассмотрим результаты исследований по зародышеобразованию и формированию начальной стадии алмазной фазы при следующих условиях синтеза: 2 % CH_4 и 98 % H_2 , давления 10,7 кПа, для температур подложки 1 053, 1 083 и 1 113 К без нанесения на вольфрамовую подложку «затравок» и с «затравками».

Установлено, что при температуре подложки 1 053 К в начальный период синтеза в течение 10 минут наблюдается появление карбида W_2C и WC . При дальнейшем синтезе фаза карбида W_2C стабилизируется. В течение 20 минут синтеза наблюдается монотонный рост карбида WC , о чем свидетельствует увеличение интенсивности рентгеновских отражений от плоскости (101) WC . Дальнейший рост этого карбида также стабилизируется. При указанной температуре подложки алмазная фаза образуется после 30 минут синтеза, т. е. после формирования стабильных карбидов WC и W_2C . Отражение рентгеновских лучей от плоскости алмаза (111) [ASTM card 6–0675. (American Soc. for Testing and Materials. Philadelphia)] пленки регистрируется на дифрактограмме после 30 минуты синтеза. Толщина алмазной пленки порядка 0,15 мкм. После следующих 10 минут синтеза на дифрактограмме от пленки ($d = 0,3$ мкм) также присутствует отражение только от плоскости (111), т. е. в этом случае образуется алмазная пленка, которая состоит из кристаллитов алмаза с ориентацией плоскостью (111) относительно поверхности подложки. Кроме того, положение линии $2\theta_{(111)} = 43^\circ 93'$ алмаза на дифракционной картине дает межплоскостное расстояние $d_{(111)} = 0,206$ нм, которое совпадает с межплоскостным расстоянием для линии природного алмаза от плоскости (111) [9].

Описанные выше закономерности роста карбидов W_2C и WC имеют место при температуре подложки 1 053 К с применением затравочных алмазных порошков.

В течение первых 10 минут синтеза идет быстрый рост фазы карбида W_2C . На дифрактограмме от пленок выявляются сильные отражения от W_2C . Контроль пленок после следующих 10 минут синтеза показал, что интенсивность отражения от плоскости (101) карбида W_2C резко возрастает. В процессе синтеза карбидная фаза W_2C увеличивается. Карбид WC после первых 10 минут синтеза на дифрактограмме не регистрируется. Отражение от плоскости (101) карбида WC на дифрактограмме фиксируется после 20 минут синтеза. При дальнейшем синтезе карбид WC растет стабильно. При температуре подложки 1 053 К алмазная пленка на «затравках» регистрируется на дифрактограмме после 20 минут синтеза. На рентгеновских дифрактограммах от пленок появляются отражения от плоскостей алмаза (111) и (220). Отношение интенсивностей отражений этих плоскостей 100:73, т. е. в пленках ($d = 0,45$ мкм) наблюдается текстура с осью $\langle 110 \rangle$. Это говорит о том, что в пленках преобладает рост кристаллитов с ориентацией плоскостью (110) относительно поверхности подложки. На дифрактограмме, отражающий дальнейший процесс синтеза (третий этап в течение 10 минут), присутствуют отражения от плоскостей (111), (220), (311) алмаза с отношением интенсивностей (111):60:(220):100:(311):35. В пленках толщиной 1,8 мкм появляется двойная текстура $\langle 110 \rangle + \langle 311 \rangle$. В этом случае наблюдается преимущественный рост кристаллитов алмаза с ориентацией плоскостью (110) и (311).

При температуре подложки 1 083 К (синтез без затравочных алмазных порошков) в начальный период синтеза (после 10 минут) наблюдается быстрое формирование карбида W_2C , о чем свидетельствует сильный дифракционный максимум от плоскости (101) W_2C , а после следующих 10 минут синтеза (и в дальнейшем) наблюдается уменьшение интенсивности отражения от плоскости (101) W_2C . Возможно, это связано с растворением данной фазы. Карбид WC быстро растет в течение первых 10 минут синтеза, а в процессе дальнейшего синтеза рост фазы WC стабилизируется. Можно предположить, что рост карбида WC происходит за счет карбида W_2C . Следует отметить, что при температуре подложки 1 083 К алмазная пленка фиксируется на дифрактограмме после первых 10 минут синтеза. Об этом свидетельствуют рентгеновские отражения от плоскостей (111), (220), (311), а отношение интенсивностей отражений как 51:100:75, что указывает на сильную двойную текстуру $\langle 110 \rangle + \langle 311 \rangle$ в пленке толщиной порядка 0,26 мкм. Таким образом, преобладает преимущественный рост кристаллитов алмаза с ориентацией плоскостью (220) и (311) относительно подложки вольфрама. Двойная текстура сохраняется в пленке на протяжении всего начального роста, но происходит ослабление текстуры $\langle 311 \rangle$, а отражение от плоскости (111) усиливается. Так, после следующих 2×10 минут роста пленки ($d = 0,5$ и $d = 0,7$ мкм) на

дифрактограмме присутствуют линии от плоскостей (111):(220):(311), а отношение интенсивностей отражений выполняется как 80:100:56 и 78:100:59.

Синтез алмазных пленок с затравочными порошками при температуре подложки 1 083 К дал следующие результаты. В течение первых 10 минут синтеза рентгеновский контроль пленок показал, что в тонком покрытии на основе углерода присутствуют карбидные фазы W_2C и WC . Причем интенсивность от плоскости (101) карбида W_2C сильнее, чем интенсивность максимума от плоскости (101) от карбида WC . В дальнейшем, контроль поведения карбидов (2×10 минут синтеза) выявил, что карбидная фаза W_2C растворяется (наблюдается уменьшение интенсивности от максимума (101)). А для карбида WC интенсивность от линии (101) увеличивается, что показывает на его рост. Для данной температуры алмазная фаза регистрируется на первых 10 минутах синтеза. На дифрактограмме от пленки 0,65 мкм присутствуют отражения от плоскостей (111) и (220) причем отношение интенсивности выполняется как 100:49, т. е. в пленке присутствуют кристаллиты с текстурой $\langle 110 \rangle$, которая усиливается при следующих 10 минутах синтеза [(110):(220) как 90:100].

При повышении температуры подложки до 1 113 К (синтез без затравочных порошков) для начального периода синтеза в течение 10 минут наблюдается быстрый рост карбида W_2C , что подтверждают сильные рентгеновские отражения от плоскости (101) W_2C . Но через следующие 10 минут синтеза интенсивность дифракционного максимума от плоскости (101) W_2C уменьшается, т. е. идет растворение данной фазы. Уменьшение интенсивности отражения от (101) сохраняется на протяжении всего синтеза. После каждого этапа синтеза для карбида WC прослеживается монотонное увеличение интенсивности отражения от плоскости (101) WC , что свидетельствует о росте фазы WC . Можно предположить, что рост карбида WC происходит за счет карбида W_2C . При температуре подложки 1 113 К алмазная фаза на дифрактограмме регистрируется после 20 минут синтеза. На дифрактограмме от пленки ($d = 0,12$ мкм), кроме максимума от плоскости (111), присутствует максимум и от плоскости (220), причем интенсивность последнего сильнее (38:100:0). Для пленок толщиной 0,2 мкм, выращенных после 30 минут синтеза, на дифрактограмме также имеются отражения от плоскостей (111):(220), а отношение интенсивностей рентгеновских отражений практически сохраняется 45:100:0. Алмазные пленки на начальном этапе роста имеют кристаллиты с осью текстуры $\langle 110 \rangle$, т. е. кристаллиты растут с ориентацией плоскостью (110) относительно поверхности подложки.

При температуре подложки 1 113 К с применением затравочных алмазных порошков в течение первых 10 минут синтеза быстро растут карбиды W_2C и WC . Это следует из дифрактограмм, на которых видно сильное отражение от плоскости (101) карбида W_2C и (101) WC . На дифрактограмме, полученной после следующих 10 минут синтеза, интенсивность рентгеновского отражения от плоскости (101) карбида W_2C убывает, что свидетельствует о растворении карбидной W_2C фазы. Карбид WC растет стабильно. Можно заключить, что рост карбида WC происходит за счет карбида W_2C . Алмазная фаза на «затравках» при температуре подложки 1 113 К на дифрактограмме регистрируется после первых 10 минут синтеза. Рентгеновский контроль от алмазного покрытия толщиной 1,1 мкм показал, что на дифрактограмме от пленок присутствуют отражения от плоскостей (111) и (220). Отношение интенсивностей отражений от этих плоскостей составляет 100:82, что указывает на наличие кристаллитов с осью текстуры $\langle 110 \rangle$. Дальнейший рост пленок не влияет на текстуру. После следующих 2×10 минут синтеза до толщины $d = 1,7$ мкм (отношение интенсивностей отражений дает (111):(220) как 100:60) и до $d = 2,75$ мкм (отношение интенсивностей отражений от плоскостей (111):(220) составляет 100:40). Но с увеличением толщины алмаза интенсивность отражения от плоскости (220) убывает.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что начальному росту алмазной фазы на вольфрамовой подложке предшествует образование карбидов W_2C и WC . Последовательность образования $W_2C \rightarrow WC \rightarrow$ алмаз имеет место при выращивании пленок как на «затравках», так и без «затравок». Выявлена температурная зависимость формирования карбидов. Рентгенодифракционные исследования реальной структуры алмазных пленок показали, что в зависимости от температуры подложки структура пленок изменяется. В пленках содержится текстура с осью $\langle 110 \rangle$, преобладает преимущественный рост кристалликов алмаза с ориентацией плоскостью (110) относительно подложки вольфрама. С повышением температуры подложки наблюдается произвольная ориентация кристалликов нарастающего алмаза. В пленках проявляется текстура с осью $\langle 110 \rangle$ или двойная текстура $\langle 110 \rangle + \langle 311 \rangle$. Выявлено, что затравочный алмазный порошок влияет на начало роста алмазной пленки. Для пленок, полученных на затравках, время формирования алмазной фазы уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алмазосодержащие пленки с микро-и нанокристаллической структурой, выращенные из активируемой газовой фазы [Текст] / А. Н. Блаут-Блачев, Л. Л. Буйлов, В. И. Золотаревский [и др.] // Известие высших учебных заведений. Химия и химическая технология. ИГХТУ. – Иваново, 2010. – Т. 53, № 10. – С. 59–64.
2. Баринов, И. Н. Высокотемпературные датчики давления на основе поликристаллического алмаза [Текст] / И. Н. Баринов, В. С. Волков // Датчики и системы: методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации (Датчики и системы – 2012) : Тр. Междунар. науч.-техн. конф. с элементами научной школы для молодых ученых (г. Пенза, 22–26 октября 2012 г.) / под ред. Е. А. Ломтева, А. Г. Дмитриенко. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2012. – С. 91–93.
3. Спицын, Б. В. Кристаллизация алмаза методом химической транспортной реакции [Текст] / Б. В. Спицын // Техника средств связи. Серия: Технология производства и оборудование. – 1991. – Вып. 4. – С. 71–76.
4. Баринов, И. Н. Особенности процессов химического осаждения пленок поликристаллического алмаза [Текст] / И. Н. Баринов, В. С. Волков // Известия ПГПУ. – Пенза, 2012. – № 29. – С. 343–347.
5. Influence of the substrates (Si, Cu, Ti, Ni) on the diamond nucleation and growth process [Текст] / F. Le Normand, S. Rey, L. Demuysk, L. Constant, J. C. Arnault // 10th European conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide. 12–17 September 1999. Prague Hilton Atrium, Czech Republic : Abstract Book / by European conference on Diamond, diamond-like materials, carbon nanotubes, nitrides & silicon carbide, 10., Praha, 1999. – Amsterdam : Elsevier science, 1999. – P. 5.224.
6. Spitsyn, V. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surface [Текст] / V. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, V. V. Derjagun // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 52. – P. 219–226.
7. Кулакова, И. И. Химический синтез алмаза и метастабильность [Текст] / И. И. Кулакова, А. П. Руденко // Proceeding of 4th International Symposium on diamond films and related materials / editors A. F. Belyanin [et al.]. – Kharkov : [s. n.], 1999. – P. 61–76.
8. Сельская, И. В. Зависимость реальной структуры и скорости роста алмазных пленок от давления газовой смеси CH_4+H_2 и температуры подложки [Текст] / И. В. Сельская, В. Д. Александров // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 2. – С. 15–22.
9. Bachmann, P. K. Monitoring the early stages of diamond growth [Текст] / P. K. Bachmann, D. Leers and P. V. Wiechert // Diamond 1992: Covering All Aspects of Diamond and Related Materials; ICNDST-3, Third International Conference on the New Diamond Science and Technology Jointly with Diamond Films '92, 3rd European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Coatings; Abstracts, August 31 – September 4, 1992, Convention Center «Stadthalle» Heidelberg, Germany / Edited by P. K. Bachmann, A. T. Collins and M. Seal. – Amsterdam : Elsevier science, 1992. – P. 8.91.
10. Xiang-Lu Jiang. Studies on transition layers between CVD diamond films and substrates of strong carbide forming elements [Текст] / Xiang-Lu Jiang // Diamond 1992 : Covering All Aspects of Diamond and Related Materials; ICNDST-3, Third International Conference on the New Diamond Science and Technology Jointly with Diamond Films '92, 3rd European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Coatings; Abstracts, August 31 – September 4, 1992, Convention Center «Stadthalle» Heidelberg, Germany / Edited by P. K. Bachmann, A. T. Collins and M. Seal. – Amsterdam : Elsevier science, 1992. – P. 8.49.
11. Aleksandrov, V. D. Effect of synthesis conditions on growth rate and structure of diamond films [Текст] / V. D. Aleksandrov, I. V. Sel'skaya // Inorganic materials. – New-York, 2003. – Vol. 39, № 5. – P. 455–458.
12. Креймер, Г. С. О реактивной диффузии углерода в вольфрам [Текст] / Г. С. Креймер, Л. Д. Эфрос, Е. А. Воронкова // Журнал технической физики. – 1952. – Т. XXII, Вып. 5. – С. 858–873.

Получено 15.05.2013

І. В. СЕЛЬСЬКА

ОСОБЛИВОСТІ РОСТУ І СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Реальна структура штучних плівок на основі вуглецю визначає більшість їх фізичних властивостей. Найважливішу роль у цьому відіграють параметри синтезу: тиск, температура, концентрація газу. Правильно обрані умови синтезу дають можливість управляти процесом зростання і отримувати матеріали із заданою структурою. Рентгенодифракційним методом вивчалися особливості росту і реальна структура тонких алмазних плівок. Початковий етап зростання плівки супроводжується сильною конкуренцією між зародкоутворенням алмазу і формованою карбідною фазою. Дослідження реальної структури алмазних плівок показали, що залежно від температури підкладки структура плівок змінюється. Виявлено температурну залежність формування карбідів. У алмазних плівках, залежно від температури підкладки, присутня текстура з віссю <110> або <311> або подвійна текстура <110> + <311>.

структура, тиск, температура, концентрація, плівки, карбіди, текстура, синтез, вуглець, алмазна фаза, вольфрам

IRINA SELSKAYA
GROWTH CHARACTERISTICS AND STRUCTURE OF THIN FILMS BASED ON
CARBON

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The actual structure of manufactured films based on carbon determine the most of their physical properties. The most important role in this synthesis parameters have been played by pressure, temperature, gas concentration. Properly selected synthesis conditions allow to manage the growth process and to obtain materials with a given structure. X-ray diffraction patterns of growth and the actual structure of diamond thin films were studied. The initial stage of growth of the film is accompanied by a strong competition between the nucleation of diamond and carbide phase formed. Studies of real structure of diamond films showed that, depending on the temperature of the substrate structure of the films change. The temperature dependence of the formation of carbides has been determined. In the diamond films, depending on the substrate temperature, there is a structure with an axis $\langle 110 \rangle$ or $\langle 311 \rangle$ texture or double $\langle 110 \rangle + \langle 311 \rangle$. **structure, pressure, temperature, concentration, films, carbide, texture, synthesis, carbon, diamond phase, tungsten**

Сельська Ірина Володимирівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізика кристалізації, екологічні проблеми в будівництві.

Сельская Ирина Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физика кристаллизации, экологические проблемы в строительстве.

Selskaya Irina – PhD (Chem. Sc.), the Associate Professor of the Department Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physics of crystallization, and environmental problems in construction.