

06;15

Определение содержания и энергии связи водорода в алмазных пленках

© А.М. Полянский¹, В.А. Полянский^{2,3}, Ю.А. Яковлев²,
Н.А. Феоктистов⁴, В.Г. Голубев⁴, А.Я. Вуль⁴

¹ Научно-производственный комплекс „Электронные и пучковые технологии“, Санкт-Петербург

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: info@electronbeamtech.com

Поступило в Редакцию 8 января 2015 г.

Показана возможность прямого определения концентрации и энергии связи водорода в образцах алмазных пленок методом нагрева в вакууме при использовании промышленного анализатора водорода АВ-1. Математическая обработка измеренных временных зависимостей потока водорода в вакуум при различных температурах образца позволила определить энергии связи водорода со структурами алмазных пленок. Энергии связи водорода принимают значения в диапазоне от 0.20 до 1.80 eV. Значения энергий связи водорода велики по сравнению с энергией теплового движения 0.025 eV и в несколько раз ниже энергии C–H-связи, равной 4.29 eV. Широкий интервал значений энергии связи водорода свидетельствует о наличии ловушек водорода различной природы или нескольких механизмов взаимодействия водорода со структурами алмазных пленок.

Влияние водорода на тип гибридизации электронных орбиталей атомов углерода в различных наноструктурах уже давно является предметом интенсивных исследований. Возможность различного типа гибридизации — линейной („карбиновой“) sp , „графитоподобной“ sp^2 и „алмазной“ sp^3 , а также их комбинацией, определяет разнообразие углеродных наноструктур — от графена до фуллерена [1].

Вопрос о методе прямого определения концентрации водорода и его влиянии на соотношение sp^2/sp^3 -гибридизации, т. е. на соотношение „графитовой“ и „алмазных“ фаз, существен для технологии химического осаждения углеродных пленок из газовой фазы (CVD-технологии) [2]. Водород определяет свойства гидрогенизированного графена [3] и

алмазных частиц [4,5]. В работе [6] показано, что термообработка в атмосфере водорода в интервале температур, традиционно используемых для CVD-роста алмазных пленок (600–700°C), приводит к частичной трансформации нанографита в наноалмаз. В работе [7] установлено, что существует оптимальная концентрация водорода в газовой фазе, приводящая к максимальному значению соотношения sp^3/sp^2 -фаз в гидrogenизированных углеродных пленках. В работе [7] обнаружено формирование в среде водорода алмазных зерен размером до 100 nm с sp^3 -гибридизацией связей атомов углерода из sp^2 -фазы при аномально низкой температуре 300°C.

Большой практический интерес представляет исследование характера связей водорода с наноструктурами алмаза, так как водород может существенно влиять на полезные свойства аморфных алмазоподобных покрытий, например таких, как сверхнизкие значения коэффициента трения [8]. Очевидно, что подобного рода исследования неизбежно связаны с необходимостью определения содержания водорода и его энергий связи в изучаемых структурах. В настоящее время содержание водорода в пленках определяется, как правило, косвенными методами [9].

В данной работе для экспериментального определения концентрации водорода использован промышленный масс-спектрометрический анализатор АВ-1 [10]. По методике, описанной в работе [11], определены значения энергий связи водорода.

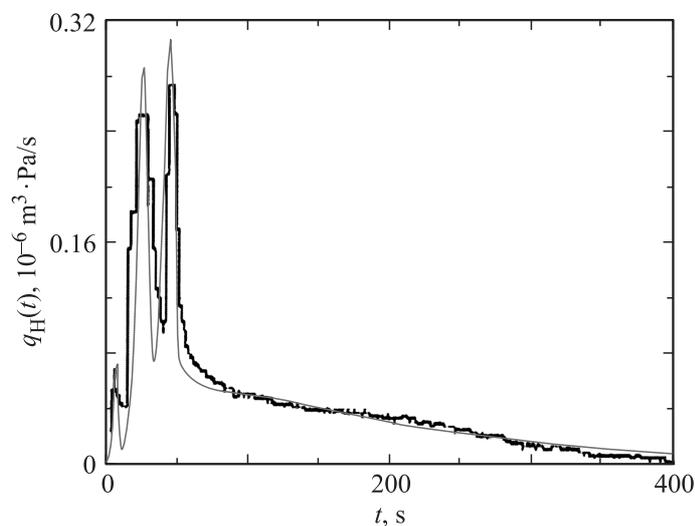
Для исследований были подготовлены образцы поликристаллических алмазных пленок, нанесенных на кремниевые подложки с предварительно осажденным слоем частиц детонационных наноалмазов, играющих роль центров зародышеобразования. Пленки выращивались методами горячей нити (HFCVD) и микроволнового осаждения (MWCVD) в газовой смеси водород–метан по технологии, описанной ранее в работах [12,13]. Экспериментальные условия получения пленок приведены в табл. 1.

Содержание водорода определялось при температурах экстракции 530 и 750°C. Установлено, что при температуре 750°C экстрагируется весь водород из монокристаллических кремниевых подложек и его полное содержание не превышает 1 ppm. В экспериментах с алмазными пленками на подложке из кремния содержание водорода оказалось в сотни раз выше, поэтому величиной потока водорода из подложки можно пренебречь. В качестве эталона для калибровки анализатора

Таблица 1. Экспериментальные условия выращивания алмазных пленок

Образец	Температура подложки, °С	Давление, Torr	Концентрация метана, vol.%	Толщина пленки, μm	Модификация CVD-метода
G88	550	10	1	2	HF
G96	800	20	1	5	HF
D37	700	10	1	0.3	MW

водорода АВ-1 использована мера потока молекулярного водорода в вакуум [11]. Подготовка прибора проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ 21132.1-98. Характерный вид экстракционной кривой приведен на рисунке. Результаты измерения содержания водорода приведены в табл. 2.



Экстракционная кривая, полученная при исследовании алмазной пленки D37. Температура экстракции 750°C . Тонкой линией показан результат аппроксимации экспериментальной кривой с использованием методики, изложенной в работе [10]. Уровни энергии связи водорода, определенные в образце D37, составили 0.21, 0.26, 0.6, 0.82 и 1.8 соответственно.

Таблица 2. Результаты анализа содержания водорода в образцах нанодлмазных пленок

Тип образца	Температура экстракции, °C	Масса образца, mg	Масса пленки, mg	Содержание водорода, ppm
G96	530	39.2	1.55	1017.00
	750			614.5
D37	530	81.45	0.093	239.0
	750			653.0
G88/VD1	530	26.37	0.62	464.0
	750			356.0

Прогрев исследуемых образцов в вакууме происходит медленно за счет теплового излучения кварцевой стенки экстрактора. Экспериментальная зависимость потока водорода от времени может быть пересчитана в зависимость потока водорода от температуры исследуемого образца. Наличие многих максимумов характерно для экстракционных кривых, наблюдаемых в различных материалах. Каждый максимум кривой связан с ловушками водорода определенного типа и с определенной температурой образца в процессе анализа. Применение методики [11] позволяет аппроксимировать экстракционную кривую, используя модель многоканальной диффузии, и определить энергию связи водорода. Пример применения этой методики для образца D37 приведен на рисунке. В образцах D37, G88 можно выделить 5 различных энергетических состояний водорода. Значения энергий связи водорода в образце D37 равны, в eV: 0.21, 0.26, 0.60, 0.82, 1.80. В образцах G96 можно выделить 4 энергетических состояния водорода со значениями энергий связи от 0.2 до 1.4 eV.

Определенные значения концентрации водорода в алмазных пленках, существенно большие, чем в других материалах, можно связать с тем, что водород находится на границах между кристаллическими зернами. Если предположить, что водород находится в объеме зерен, то его количество было бы существенно меньшим, а энергия связи приблизилась бы к значению 4.29 eV, соответствующему энергии C–H-связи, или 3.70 eV — энергии C–C-связи в структуре алмаза.

Низкие значения концентрации водорода для образцов, полученных методом MWCVD, можно объяснить тем, что разряд приводит к

удалению части слабо связанного водорода с поверхности границ между зёрнами. Это подтверждается более высокой долей сильно связанного водорода. Во всех исследованных случаях измеренные значения концентрации водорода значительно выше, чем в монокристаллическом кремнии, в котором значения концентрации водорода не превышают 1 ppm. Можно предположить, что существует оптимальная концентрация водорода, при которой затраты энергии на синтез алмазов в CVD-процессе минимальны.

Указанное предположение подтверждается данными других исследований. Так в [7] было обнаружено, что длительное насыщение фуллеренов водородом сопровождается их фрагментацией (время опыта 500 h при температуре 673 K и давлении водорода 1.2 МПа). Как установлено в работе [6], термообработка в атмосфере водорода в интервале температур, традиционно используемых для CVD-роста алмазных плёнок (600–700°C), приводит к частичной трансформации sp^2 - в sp^3 -гибридизованный углерод, т. е. перехода нанографита в наноалмаз. Следовательно, можно сделать предположение о том, что водород в углеродных наноструктурах взаимодействует с поверхностью зёрен и может играть роль стабилизатора их размеров. Гипотеза подтверждается, в частности, тем, что большое количество наноматериалов получают в средах, содержащих водород в значительных концентрациях. В этом случае разброс в измеренных нами значениях концентрации водорода можно объяснить в том числе и значительной разницей в размерах кристаллических алмазных зёрен в образцах, представленных для анализа.

Широкий диапазон значений энергии связи водорода свидетельствует о существовании нескольких механизмов взаимодействия водорода со структурами алмазных плёнок. Механизмы такого взаимодействия требуют дальнейшего изучения.

В заключение отметим, что проведенное исследование продемонстрировало возможность прямого определения концентрации водорода в алмазных плёнках с помощью стандартного промышленного оборудования. Поскольку содержание водорода в значительной степени определяет свойства углеродных наноструктур, подобные измерения концентрации водорода позволяют контролировать технологию производства углеродных, в том числе алмазных наноструктур, и делает прямые измерения концентраций водорода в таких объектах необходимым элементом технологии их производства.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-12-00795).

Список литературы

- [1] *Vul' A.Ya., Shenderova O.A.* // Detonation nanodiamonds. Science and Technology / Ed. A. Vul', O. Shenderova. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2014. P. 1.
- [2] *Regel L.L., Wilcox W.R.* // Acta Astronautica. 2001. V. 48. P. 129.
- [3] *Pumera M., Wonga C.H.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 5987.
- [4] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Дидейкин А.Т., Сиклицкий В.И., Вуль С.П.* // ФТТ. 2000. Т 42. С. 1531.
- [5] *Yeganeh M., Coxon P.R., Brieva A.C., Dhanak V.R., Šiller L., Butenko Yu.V.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 155404.
- [6] *Silinskas M., Grigonis A., Kulikauskas V., Manika I.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 1683.
- [7] *Wang C., Yang S., Wang Q., Wang Z., Zhang J.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 056110.
- [8] *Fontaine J., Belin M.L., Le Mogne T., Grill A.* // Tribology International. 2004. V. 37. P. 869.
- [9] *Nickel N.H., Brendel K., Saleh R.* // Phys. Stat. Solidi. 2004. V. 1. P. 1154.
- [10] *Полянский А.М., Полянский В.А., Попов-Дюмин Д.Б.* // Материаловедение. 2005. № 5. С. 51.
- [11] *Polyanskiy A.M., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu.A.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 17381.
- [12] *Yanchuk I.B., Valakh M.Ya., Vul' A.Ya., Golubev V.G., Grudinkin S.A., Feoktistov N.A., Richer A., Wolf B.* // Diamond Relat. Mater. 2004. V. 13. P. 266.
- [13] *Feoktistov N.A., Golubev V.G., Grudinkin S.A., Perova T.S., Moore R.A., Vul' A.Y.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5824. P. 157.