

05;12

Начальные стадии роста алмазной пленки при использовании наноалмазов в качестве центров зародышеобразования

© А.Я. Вуль, В.Г. Голубев, С.А. Грудинкин, А. Krüger, H. Naramoto

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580, Japan
Advanced Science Research Center of Japan Atomic Energy Research
Institute, Takasaki 370-1292, Japan
E-mail: grudink@gvg.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2002 г.

На основе анализа данных сканирующей электронной микроскопии рассмотрены особенности механизма начальной стадии роста CVD алмазной пленки на предварительно осажденных центрах зародышеобразования из наноалмазов детонационного синтеза.

Введение

Несмотря на значительный прогресс в технологии роста алмазных пленок методом химического газофазного осаждения (различные модификации метода CVD [1]), механизмы зародышеобразования и начальных стадий роста пленок на подложках, материалы которых не имеют химического сродства к углероду, остаются во многом неясными. В то же время хорошо известно, что именно зародышеобразование является критическим фактором, влияющим на практически важный технологический параметр — скорость роста пленки, которая изменяется в различных модификациях CVD метода от десятков до тысяч нанометров в час. Так, в методе CVD с горячей нитью скорость роста достигает $10 \mu\text{m/h}$, а при использовании микроволновой плазмы $1 \mu\text{m/h}$ [2]. Общей технологической идеей, направленной на ускорение процесса зародышеобразования при CVD росте алмазных пленок, является замена гетерогенного роста на гомогенный, осуществляемый за счет предварительного нанесения на поверхность подложки алмазных кристаллитов. В этом смысле привлекательным с технологической

точки зрения представляется использование алмазных кристаллитов как можно меньших размеров, что обеспечивает максимально высокую концентрацию зародышей на подложке. Насколько нам известно, наноалмазы детонационного синтеза со средним размером кристаллических кластеров 5 нм были впервые использованы как центры зародышеобразования при росте алмазных пленок методом плазмохимического газофазного осаждения (PECVD) в работе [3]. Авторам удалось существенно повысить скорость образования зародышей и соответственно скорость роста алмазной пленки на кремниевой подложке.

Нами ранее сообщалось о том, что применение наноалмазов детонационного синтеза позволяет при термическом газофазном осаждении с горячей нитью (HFCVD) выращивать алмазные пленки на различных подложках (сапфир, нержавеющая сталь, кремний, плавленый кварц) при скоростях роста порядка $1 \mu\text{m/h}$ [4]. Приведенные в этой работе данные позволяют предложить механизм, описывающий особенности начальной стадии роста пленки на наноалмазных зародышах.

Слои наноалмазов, полученных из детонационного углерода путем удаления неалмазной фазы азотной кислотой [5], осаждались на подложку из изопропиловой суспензии наноалмаза. Размеры алмазных нанокластеров в порошке, используемом для приготовления суспензии, составляли около 5 нм [6]. Эти кластеры объединены в агрегаты. Как видно из рис. 1, минимальный размер такого агрегата составляет около 50 нм, что хорошо согласуется с оценкой величины агрегата в суспензии наноалмазов, приведенной ранее в [5]. Агрегат образуется в среднем из 10 алмазных кластеров.

Рост алмазных пленок проводился методом HFCVD из водородно-метановой смеси, детали технологии приведены в [7]. При этом оказалось, что для эффективного роста алмазной пленки необходимо осуществить прогрев подложки с нанесенным слоем наноалмазов до температуры $750\text{--}850^\circ\text{C}$ в атомарном водороде непосредственно в CVD камере перед началом процесса роста.

В спектрах комбинационного рассеяния света полученных пленок наблюдается интенсивный и узкий (6 cm^{-1}) пик на частоте 1332 cm^{-1} , соответствующий кристаллической алмазной фазе [4]. Регистрируемый слабый и широкий пик на частоте 1550 cm^{-1} свидетельствует о присутствии незначительного количества sp^2 гибридного углерода. Незначительное содержание sp^2 гибридного углерода подтверждается также тем, что метод рентгеновской дифракции не выявляет кристаллическую sp^2 фазу.

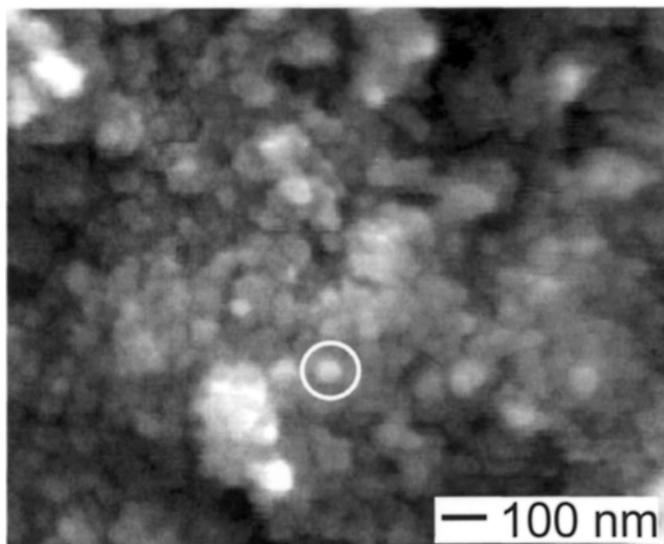


Рис. 1. Электронная микрофотография порошка наноалмазов. Кругком выделен хорошо различимый на фотографии единичный агрегат, состоящий из алмазных нанокластеров.

Как видно из изображений поверхности и поперечных сколов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), пленки имеют явно выраженное поликристаллическое строение (рис. 2 и 3). Хорошо наблюдаемые зерна с размерами оснований в единицы микрон являются верхними частями алмазных кристаллитов.

Из изображений поперечного скола видно, что наблюдаемые геометрически правильные структуры представляют собой зерна, состоящие из кристаллитов с размерами около одного микрометра (рис. 2, *b* и 3, *b*). При этом в случае полного покрытия кремниевой подложки наноалмазами кристаллиты, выросшие в направлении нормали к подложке, соприкасаются и образуют сплошную пленку. В том случае, если подложка была не полностью покрыта наноалмазными центрами, пленка вырастает не сплошной и состоит из хорошо различимых, отдельно расположенных поликристаллитов.

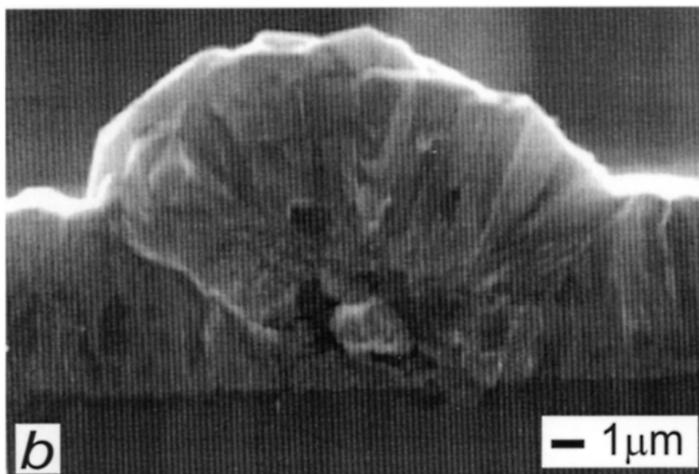
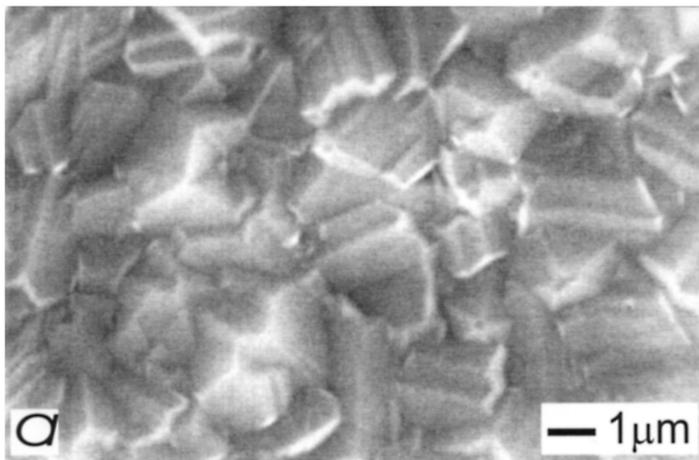


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности (*a*) и поперечного сечения (*b*) алмазной пленки, выросшей на кремнии, полностью покрытом наноалмазными прекурсорами.

Приведенные данные позволяют представить себе механизм начальной стадии роста алмазной пленки на наноалмазных центрах зародышеобразования следующим образом.

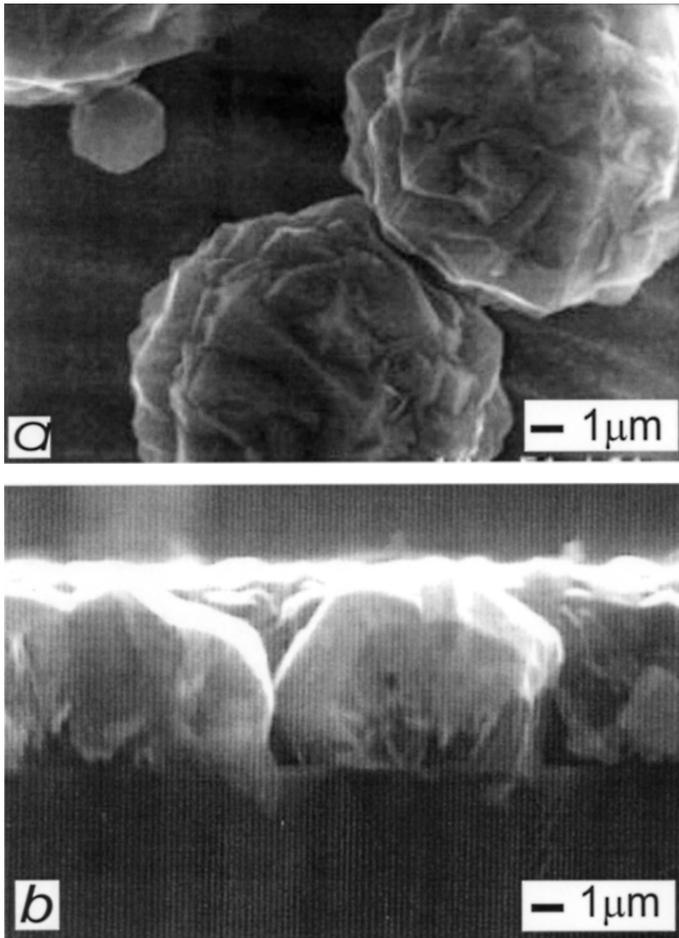


Рис. 3. Электронная микрофотография поверхности (*a*) и поперечного сечения (*b*) алмазной пленки, выросшей на кремнии, не полностью покрытом наноалмазными прекурсорами.

Рост алмазных кристаллитов начинается на поверхности агрегатов, состоящих из нескольких алмазных нанокластеров. При этом направление роста нанокристаллитов задается гранями алмазных кластеров, образующих агрегат.

Травление атомарным водородом поверхности агрегатов является необходимым этапом, поскольку увеличивает концентрацию ненасыщенных sp^3 связей на поверхности наноалмазных зародышей, определяющую скорость роста алмазной пленки на начальной стадии. До такого травления, как было показано в работе [8], только малая доля поверхностных атомов (0.4% от их общего числа) находится в состоянии с ненасыщенной C–C связью. Кроме того, влияние наноалмазов, как центров зародышеобразования, определяется наличием sp^2 оболочки, покрывающей алмазный кластер [9]. Травление в атомарном водороде приводит к удалению такой оболочки, что естественно повышает скорость образования алмазной фазы на центрах зародышеобразования.

В ходе дальнейшего роста пленки начинают взаимодействовать кристаллиты, растущие на соседних агрегатах. Каждое из наблюдаемых на поверхности выросшей пленки поликристаллических зерен микронных размеров представляет собой, таким образом, сросшиеся кристаллиты.

Рассмотренный механизм предполагает многоуровневую иерархию кристаллических размеров в выросшей пленке: алмазный кластер–алмазный агрегат–нанокристаллит–поликристалл. В случае редко расположенных агрегатов, то есть при отсутствии взаимодействия нанокристаллитов, растущих на гранях соседних агрегатов, конечная форма поликристалла микронных размеров должна быть близка к сферической, что и наблюдается в эксперименте (рис. 3, а).

Авторы благодарны Mr. T. Ohnuki за исследование порошка наноалмазов методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения.

Работа авторов ФТИ РАН была поддержана ГНТП программой „Направленный синтез фуллеренов и других атомных кластеров“.

Список литературы

- [1] Angus J.C., Hayman C.C. // *Science*. 1988. V. 241. P. 913–921.
- [2] Moustakas T.D. *Synthetic diamond: Emerging CVD science and technology*, ed. Spear K.E., Dismukes J.P. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1994. P. 145.
- [3] Yara T., Makita H., Hatta A., Ito T., Hiraki A. // *Japan. Journal of Appl. Phys.* 1995. V. 34. P. 312–315.
- [4] Grudinkin S.A., Golubev V.G., Vul' A.Ya. // *Proc. Int. Conf. „Trends in Nanotechnology (TNT 2001)“*. September 3–7. Segovia. Spain. 2001. P. 225.

- [5] Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Вуль А.Я., Бер Б.Я., Смирнов А.Б., Мелехин В.Г., Adriaenssens G.J., Iakubovskii K. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 1. С. 140–145.
- [6] Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. // ФТТ. 1997. Т. 39. С. 1125–1134.
- [7] Байдакова М.В., Вуль А.Я., Голубев В.Г., Грудинкин С.А., Мелехин В.Г., Феоктистов Н.А., Крюгер А. // ФТП. 2002. Т. 36. В. 6. С. 651–657.
- [8] Shames A.I., Panich A.M., Kempinski W., Alexenskii A.E., Baidakova M.V., Osipov V.Yu., Siklitski V.I., Osawa E., Ozawa M., Vul' A.Ya. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2002 (в печати).
- [9] Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 4. С. 740–743.