

06  
**О возможности разращивания алмазов в среде углеводородов**

© С.К. Брантов, В.Б. Ефимов<sup>†</sup>

Институт физики твердого тела РАН,  
 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
<sup>†</sup> e-mail: efimov@issp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 6 сентября 2017 г.)

Исследована возможность увеличения размеров кристаллов алмаза от 25 μm путем проведения их отжига при температуре 1450 К в среде углеводородов. Исходные кристаллы алмаза вводятся в слой поливинилацетата на поверхности монокристалла кремния и подвергаются термической обработке в среде метана низкого давления при наличии внешнего электрического поля напряженностью до 0.04 В/μm. В этих условиях электрически заряженные ионы продуктов диссоциации метана ускоряются и приобретают кинетическую энергию, сопоставимую с достаточной для создания sp<sup>3</sup>-гибридных связей, что может приводить к увеличению размеров исходных затравочных кристаллитов. Полученные пластины композита характерной толщиной до 1.2 mm, содержащие консолидированные кристаллы алмаза в матрице углерода, могут использоваться в качестве теплопроводящих и электроизолирующих прокладок в устройствах охлаждения изделий электронной техники.

DOI: 10.21883/JTF.2018.06.46015.2472

**Введение**

Способы получения алмазоподобных пленок на подложках из кремния и некоторых металлов хорошо изучены. К настоящему времени для их приготовления используются в основном термическое разложение метана в электрическом поле методами „горячей нити“ [1], физическое осаждение из пара в микроволновой плазме [2–4] и развиваемый нами способ пиролиза метана в зазоре между двумя углеродными пластинами, между которыми создается разность электрических потенциалов [5–7].

Параллельно проводятся попытки увеличения алмазов путем пиролиза метана на исходных затравочных кристаллах. Следует отметить работу [8], в которой сообщается о получении крупных друз, из которых удалось выделить желтый алмаз весом 2.3 ст. По ходу процесса растущий на затравке сросток алмаза периодически извлекался из реакционной камеры с удалением слоя пиролитического углерода путем отжига в среде водорода. К сожалению, работа [8] пока не получила продолжения и подтверждения.

В настоящей работе затравочные кристаллы алмаза перед проведением пиролиза метана в электрическом поле жестко крепятся на поверхности полированной пластины кремния слоем поливинилацетата (PVAC), который после карбонизации при нагреве становится дополнительным источником углерода для растущих углеродных кристаллов [9]. В цели работы входят изучение возможности повышения размеров и массы исходных алмазов при пиролизе и консолидации их в друзы. Получаемый композиционный материал, содержащий увеличенные кристаллы алмаза в матрице пирографита, может быть использован для изготовления теплопроводящих прокладок между активными элементами изделий электроники (ИЭ) и радиаторами их охлаждения.

**Эксперимент**

В качестве затравочных использовались технические алмазы АСМ 28/20 средними размерами 25 μm (~ 5 · 10<sup>-6</sup> ст). На поверхность полированной пластины толщиной 650 μm, вырезанной из монокристаллического кремния (ориентация (001)), наносили слой PVAC [-CH<sub>2</sub>-CH(OCOCH<sub>3</sub>)-]<sub>n</sub>, в который втирали алмазный порошок. Далее пластину помещали в реакционную ячейку, показанную схематически на рис. 1. Расстояние между верхней и нижней пластинами составляло ~ 2 mm. Как и в работе [6], для нагрева нижней пластины через нее пропускают электрический ток I<sub>1</sub> ~ 700 А, а между верхней и нижней пластинами прикладывают постоянную разность потенциалов ΔU. После откачки рабочей камеры до давления ~ 7 Pa подложку прогревали до температуры 1400–1450 К и в камеру вводили газообразный метан до начального давления 600 Pa. Потенциал смещения между пластинами поддерживали на уровне ΔU ≈ 80 V. При этом между пластинами

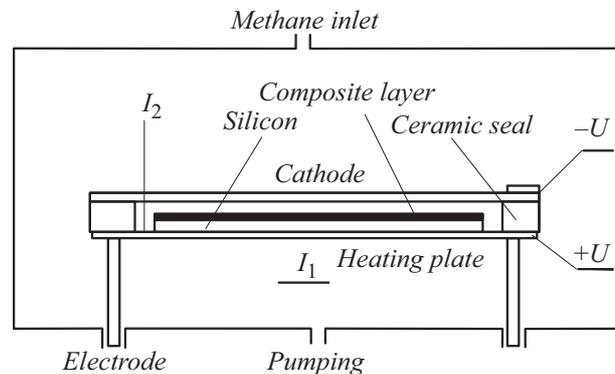


Рис. 1. Принципиальная схема реакционной ячейки для проведения разращивания алмазов.

возникал ток  $I_2$ , плотность которого не превышала  $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . По мере увеличения общего давления в результате выделения водорода давление газа в камере возрастало, поэтому мы периодически откачивали газ и напускали свежий метан. При нагреве в среде метана слой PVAC превращается в слой пиролитического углерода и приобретает характерный для последнего металлический блеск.

Хорошо известно [9], что в описанных условиях выделяющийся при распаде метана атомарный водород активно газифицирует графит и практически не взаимодействует с алмазом, что создает условия для его преимущественного роста. Время выдержки образца при повышенной температуре составляет 3–4 h. По завершении процесса слой PVAC отделяется от подложки кремния механически, либо растворением кремния в кислотах. После измельчения слоя в агатовой ступке из него выделяются образцы для дальнейших исследований.

Для изучения транспортных характеристик полученного композита использовались плоские образцы характерными размерами  $\sim 15 \times 40 \text{ mm}$  и толщиной 0.5–1.2 mm. Измерения электропроводности проводились четырехзондовым методом на постоянном токе при комнатной температуре. Токовые и потенциальные медные контакты крепились к образцу серебряной пастой. Расстояние между потенциальными контактами составляло 3.1 cm. Сечение образца  $\sim 0.2 \text{ cm}^2$ . Удельное сопротивление композита составило  $\sim 2000 \Omega \cdot \mu\text{m}$ . Для измерений теплопроводности полученного композита была использована методика стационарного теплового потока.

## Основные характеристики полученного материала

О структуре и физических свойствах полученного материала судили по результатам измерений методами оптической, электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей, а также измерений электрического сопротивления и теплопроводности образцов.

На рис. 2 приведена оптическая микрофотография исходной алмазной крошки ACM 28/20 детонационного синтеза, которую использовали в качестве затравок. Рентгеновские исследования показали наличие в таких крошках наноразмерных кристаллитов. Следует отметить множество дефектов на внешней поверхности отдельных кристаллитов, что означает, что они обладают высокой поверхностной энергией.

Рис. 3, *a* иллюстрирует, как выглядит поверхность слоя PVAC с затравочными кристаллами по завершении процесса обработки в метане. Наблюдается существенное увеличение размеров отдельных кристаллитов и сращивание их в друзы. Можно видеть, что исходные затравочные кристаллы увеличиваются в размерах почти вдвое и углеродные кристаллы достигают размеров до

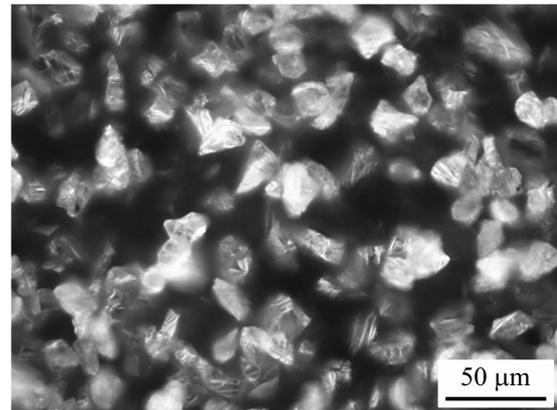


Рис. 2. Оптическая микрофотография исходных кристаллов алмаза ACM 28/20.

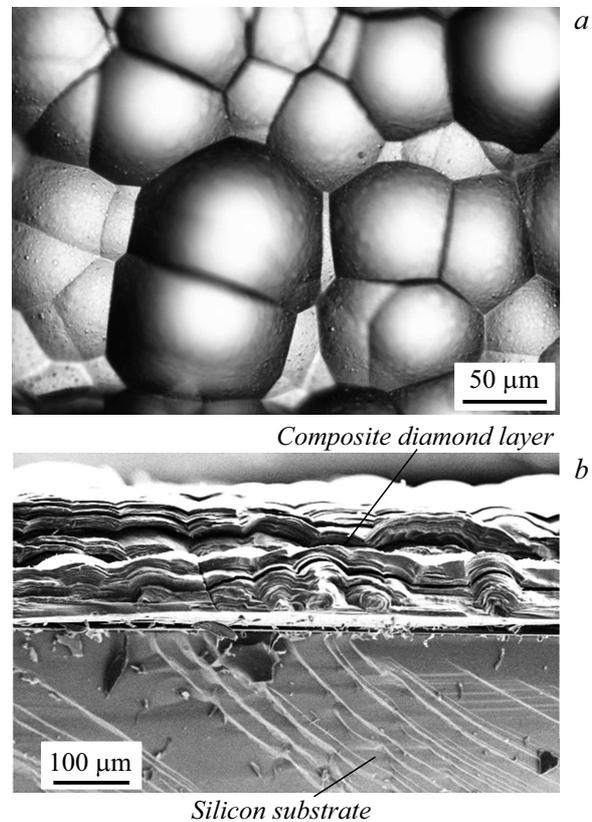


Рис. 3. *a* — оптическая микрофотография поверхности слоя PVAC с алмазами по завершении процесса разрачивания. *b* — SEM-изображение поперечного сечения слоя PVAC с алмазами на поверхности подложки кремния.

$50 \mu\text{m}$ . Геометрические размеры выделенных из композита углеродных друз с вкрапленными алмазными зернами (рис. 4) достигают 2 mm. Как показали наши измерения, при длительном отжиге в метановой атмосфере на поверхности исходных алмазных кристаллов нарастает слой пиролитического углерода, и процесс формирования алмазной фазы на этом прекращается [10–12].

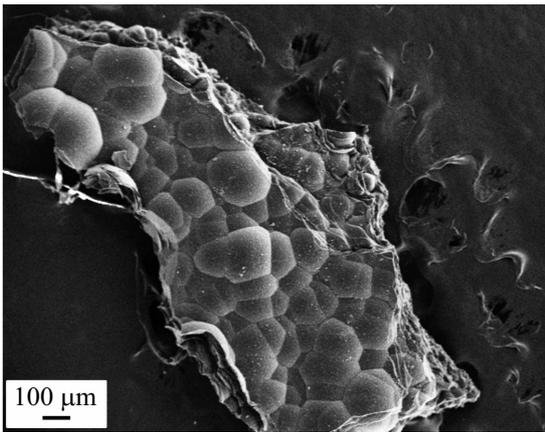


Рис. 4. Вид алмазной друзы после отделения от подложки кремния.

На рис. 3, *b* приведено изображение поверхности излома образца композита.

Для более детального изучения структуры полученных кристаллов слой композита отделялся от подложки кремния и подвергался механическому измельчению в агатовой ступке. После просеивания через сито с ячейкой  $400\ \mu\text{m}$  кристаллы, которые не прошли сквозь ячейки сита, были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты этих исследований приведены на рис. 4.

На рис. 5 приведен XRD-спектр, снятый с поверхности пластины композита. Помимо линий алмаза (111) и кристаллического графита (220), присутствовавших на спектре исходного порошка алмазов, обнаружен уширенный пик слоистого графита (002). Аморфный углерод не наблюдается. Сравнение рентгеновских спектров затравочных алмазных кристаллитов и композита после наращивания показывает сужение пиков, соответствующих структуре алмаза для композита, что свидетельствует о резком увеличении размеров алмазных кристаллитов в полученном материале.

Для оценки теплопроводности полученного композита при комнатных температурах была использована методика стационарного теплового потока. На свободном торце образца крепился нагреватель, противоположный торец образца крепили в медной обойме, которую использовали для отвода тепла, выделяемого на нагревателе. Возникающая разность температур измерялась медь-константановой термопарой (диаметр проводов  $50\ \mu\text{m}$ ), которая предварительно калибровалась. Расстояние между контактами термопары составляло порядка  $20\ \text{mm}$  в разных экспериментах. Для предотвращения утечек тепла от нагревателя в окружающее пространство образец для измерения теплопроводности был помещен в пенопластовый футляр. Измерения проводились с небольшими нагревами образца при увеличении величины нагрева и при его уменьшении. Результаты измерений приведены на рис. 6. Измерения теплопро-

водности показали, что коэффициент теплопроводности образцов материала, прошедших стадию рекристаллизации, составляет  $k \approx 92.8\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , тогда как тот же параметр для исходного материала в виде слоя PVAC с алмазным наполнителем  $k \approx 13.8\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ . Теплопроводность электронной системы  $k_e$ , оцениваемая из соотношения Видемана–Франца, приводит к значению  $k_e \approx 3.5 \cdot 10^{-2}\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , следовательно, вклад переноса тепла носителями заряда пренебрежимо мал и основную роль играет решеточная компонента — перенос тепла фононами. Отметим, что удельная теплопроводность исследованных нами образцов оказалась приблизительно на порядок ниже теплопроводности алмазного монокристалла [13]. Теплопроводность совершенных алмаз-

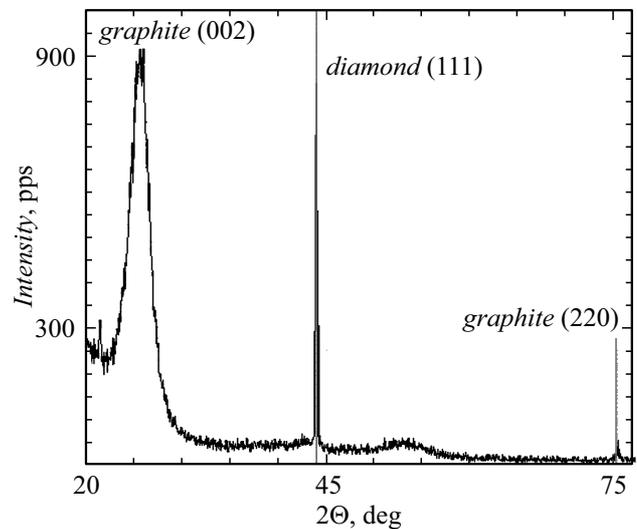


Рис. 5. XRD спектр полученного композита.

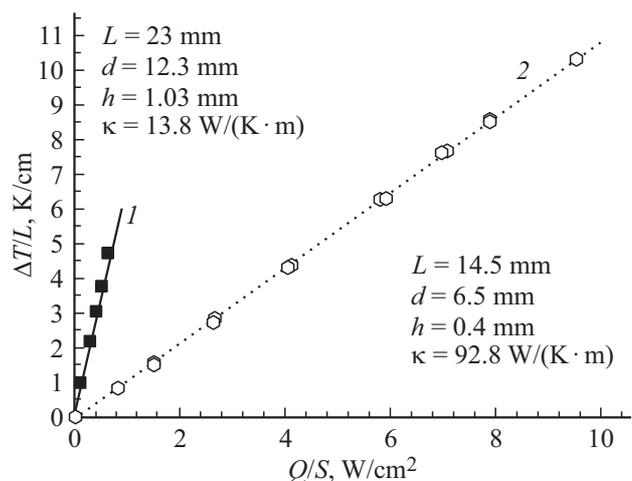


Рис. 6. Результаты оценки теплопроводности полученного материала методом стационарного теплового потока. 1 — исходный материал в виде слоя PVAC с наполнителем из алмазного порошка на поверхности слюды, 2 — материал, прошедший стадию разраствивания исходных алмазов в электрическом поле.

ных кристаллов при комнатных температурах ограничивается фонон-фононным рассеянием, поэтому их теплопроводность быстро возрастает при понижении температуры. Предыдущие измерения теплопроводности алмазных пленок, размеры кристаллитов в которых были порядка 100 нм и 1 мкм [13–15], показали, что при комнатной температуре теплопроводность поликристаллических образцов ограничивается рассеянием фононов на границах кристаллитов и может быть в несколько раз ниже теплопроводности совершенных монокристаллов. Относительно низкая теплопроводность измеренных в настоящей работе образцов может быть связана с сильным рассеянием фононов на межкристаллических границах и на примесях в алмазных кристаллитах.

Как было сказано выше, размеры кристаллитов в исследуемом композите (рис. 3) достигают 50 мкм, что существенно ниже характерной длины свободного пробега фононов при фонон-фононном рассеянии в алмазе при комнатной температуре. Стоит отметить, что измеренная теплопроводность может быть связана с переносом тепла по поликристаллическому графиту, существование которого в композите показывают как рентгеновские спектры, так и исследования сканирующей микроскопии.

## Обсуждение результатов

При проведении описанного выше процесса рекристаллизации исходные кристаллы алмаза подвергаются следующим воздействиям: (i) нагрев в среде метана; (ii) присутствие матрицы PVAC, содержащей углерод; (iii) протекание пиролиза как метана, так и матрицы PVAC при значительной напряженности внешнего электрического поля. Достаточно сложно учесть взаимный вклад перечисленных факторов этих воздействий. В результате проведения процесса на поверхности пластины кремния формируется слой композиционного материала, состоящий из алмазных кристаллитов и углеродной матрицы, который может быть отделен от подложки кремния.

Для практического использования материалов данного типа с целью охлаждения изделий электроники требуется сочетание относительно высокой теплопроводности с низкой электропроводностью, чего невозможно достичь при применении металлов и их сплавов. Дополнительно имеет значение пластичность материала прокладки, поскольку поверхность радиатора в области контакта с ИЭ содержит ребра или иглы. Предложенный композиционный материал способен деформироваться без хрупкого разрушения. Полученные нами значения теплопроводности  $\sim 90\text{--}100\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  и удельного электросопротивления  $\sim 2000\ \Omega\cdot\mu\text{m}$  при комнатных температурах не являются выдающимися в указанном контексте, но позволяют рассчитывать на возможность практического использования полученного композита. Алмазоподобные пленки [14] имеют лучшие характеристики, но их сложно использовать после отделения

от подложки кремния. Для сравнения ниже приведены данные по теплопроводности некоторых материалов, которые могут быть использованы для изготовления теплопроводящих прокладок [16]: гибкая углеродная фольга —  $4.8\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ; стеклоглерод —  $3\text{--}8\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ; сапфир —  $37\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ . Теплопроводящие пасты —  $2\text{--}6\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , при этом их теплопроводность заметно снижается при высыхании. Оптимальным материалом является окись бериллия  $\text{BeO}$ , теплопроводность которой составляет  $209\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , но ее использование в устройствах гражданского назначения запрещено из-за высокой токсичности.

## Заключение

Предложен способ получения композиционного материала, содержащего наполнитель в форме кристаллов алмаза в матрице пиролитического углерода. В процессе термической обработки в среде метана низкого давления в присутствии внешнего электрического поля исходные кристаллы алмаза увеличиваются в размерах, улучшается их кристаллическая структура, а сами кристаллиты срачиваются в углеродные друзы. После срачивания друз между собой дальнейшего увеличения массы композита не наблюдается. Выделенные из композита кристаллы алмаза технической ценности не представляют, но слои композита, состоящие из алмазных кристаллитов и пиролитического графита, могут быть использованы в технологии микроэлектроники для изготовления элементов систем охлаждения микросхем и отдельных активных компонентов.

Авторы благодарны А.С. Аронину за проведение электронно-микроскопических исследований, В.И. Орлову за выполнение оптических микрофотографий, И.М. Шмытько за получение спектров дифракции рентгеновских лучей и Л.П. Межову-Деглину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Gray K.J., Windishmann H. // *Diamond Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. P. 903–908.
- [2] May P.W. // *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.* 2000. Vol. 358. P. 473–495.
- [3] Liang Q., Yan C.S., Meng J., Lai J., Krasnicki S., Mao H.K., Hemley R.J. // *Diamond Relat. Mater.* 2009. Vol. 18. P. 698–705.
- [4] Teng K., Chen H., Tzeng G., Tang C., Cheng H., Lin J. // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 111. P. 053701. doi:10.1063/1.3687918
- [5] Брантов С.К., Божко С.И., Рыжкин И.А., Шмытько И., Орлов В.И. // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39. Вып. 2. С. 21–28.
- [6] Брантов С.К., Терещенко А.Н., Штейнман Э.А., Якимов Е.Б. // *ЖТФ.* 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 110–114.
- [7] Брантов С.К., Борисенко Д.Н. // Патент РФ № 2585634 С1. 2016. бюлл. 15.

- [8] *Meng Y.F., Yan C.S., Krasnicki S., Liang Q., Lai J., Shu H., Yu T., Steele A., Mao H.K., Hemley R.J.* // *Phys. Status Solidi A*. 2012. Vol. 209. N 1. P. 101–104.
- [9] *May P.W.* // *Endeavour Magazine*. 1995. Vol. 19. N 3. P. 101–106.
- [10] *Kobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T.* // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 38. N 6. P. 11–14.
- [11] *Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N.* // *J. Crystal Growth*. 1983. Vol. 62. P. 642–644.
- [12] *Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N.* // *J. Appl. Phys.* 1982. Vol. 21. P. 347–352.
- [13] *Lanhua Wei, Kuo P.K., Thomas R.L., Anthony T.R., Banholzer W.F.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70. P. 3764–3768.
- [14] *Efimov V.B., Mezhev–Deglin L.P.* // *Physica B: Cond. Matter*. 1999. P. 263–264.
- [15] *Efimov V., Mezhev–Deglin L.* // *Phys. Stat. Sol. C*. 2004. Vol. 1. P. 2987–2990.
- [16] *Брантов С.К.* // *Функциональные композиты на основе углерода*. 2013. М.: Нобель Пресс, 142 с. ISBN: 978-5-578-55424-5.