

13,04

Квазидвумерные кристаллы алмаза: осаждение из газовой фазы и структурно-морфологические свойства

© А.М. Алексеев^{1,2}, Р.Р. Исмагилов^{1,2}, Е.Е. Ашкинази², А.С. Орехов^{1,3},
С.А. Малыхин¹, А.Н. Образцов¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
Москва, Россия

E-mail: am.alekseev@physics.msu.ru

(Поступила в Редакцию 11 января 2016 г.)

Методом осаждения из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока, получены алмазные пленки, преимущественно состоящие из плоских кристаллитов микрометрового размера толщиной в несколько десятков нанометров. Структура кристаллитов исследована методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и дифракции. Обсуждается возможный механизм формирования кристаллитов плоской формы в ходе процесса осаждения алмаза из газовой фазы. Показано, что полученные результаты находятся в согласии с теоретическими представлениями о формировании кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 15-19-00279.

1. Введение

Уникальные физические свойства алмаза, такие как исключительно высокие твердость и коэффициент теплопроводности, оптическая прозрачность в широком спектральном диапазоне, высокая подвижность носителей заряда и др., привлекают к этому материалу повышенное внимание в связи с перспективами его практического использования [1–3]. Редкость и ограниченность размеров и форм алмазов природного происхождения делают чрезвычайно важными разработки методов искусственного получения этого материала в виде тонких пленок. С точки зрения практического применения во многих случаях требуются кристаллы алмаза в виде низкоразмерных монокристаллических структур. Как правило, такие структуры создаются посредством методов эпитаксиального роста монокристаллического алмаза и его последующего ионного травления, отличающихся высокой стоимостью и технологической сложностью [4–6].

Наиболее распространенным методом искусственного синтеза пленок алмаза, обеспечивающим достаточно высокую степень структурного совершенства получаемого материала, является осаждение из газовой фазы, активированной тем или иным способом. Активация газовой среды стимулирует протекание различных химических реакций между углеродсодержащими и другими компонентами газовой смеси, в результате которых происходит конденсация углерода на подложке [7]. Структура и форма алмазного кристалла, образующегося в ходе газофазного осаждения, зависят от скоростей его роста в различных кристаллографических направлениях, а также процессов вторичной нуклеации, образования двойников

и различных дефектов упаковки [8–11]. Данные факторы определяются условиями, при которых осуществляется рост, в первую очередь температурой в зоне конденсации и относительной концентрацией компонентов газовой смеси [7,9]. Ввиду сложности и большого количества взаимосвязанных друг с другом процессов, происходящих в ходе газофазного осаждения алмаза [12,13], многие детали механизмов его роста по сей день остаются не до конца понятными. Детальное изучение механизмов роста различных граней алмазных кристаллов, а также факторов, определяющих скорости их роста и процессы образования дефектов в их структуре, чрезвычайно важно для того, чтобы контролируемо и с высокой степенью повторяемости получать данным методом алмазы уникальной формы, востребованные для множества приложений в современных технологиях [14,15].

Для современных нанотехнологий значительный интерес представляют, в частности, квазидвумерные алмазные и алмазоподобные структуры [16,17]. Возможность существования таких форм углеродных материалов, как графан и диаман, была предсказана теоретически в работах [18] и [19] соответственно. Пластинчатые кристаллиты алмаза гексагональной формы были получены в работе [20], а также методом газофазного химического осаждения в плазме СВЧ-разряда на различных подложках [21,22]. В этих работах главным фактором, определившим форму и огранку образовавшихся кристаллитов, являлась крайне высокая температура в зоне осаждения (порядка 1100°C). Согласно имеющимся литературным данным, повышение температуры осаждения в диапазоне от 800 до 1000°C приводит к увеличению скорости роста граней {111} [23], в то время как при температуре выше

1000°C происходит значительное уменьшение скорости роста граней {111} алмаза (относительно скоростей роста граней {100}). Для образования нового атомарного слоя на грани {111} необходимо первичное формирование на ней трехатомного зародыша. Вероятность этого процесса уменьшается с увеличением температуры выше 1000°C по причине интенсивного перехода углеродных адатомов с поверхности кристалла обратно в газовую фазу [20,24].

В настоящей работе плоские алмазные кристаллиты, имеющие толщину несколько десятков нанометров и поперечные размеры несколько микрометров, были получены в результате осаждения из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. Обсуждаются потенциальные механизмы образования таких структур и происходящие в ходе плазмохимического осаждения процессы, обуславливающие структуру и форму растущих кристаллитов.

2. Экспериментальные методики

Для получения алмазных поликристаллических пленок использовалась методика газофазного осаждения углерода из смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока [25–27]. Установка состоит из герметичной металлической камеры с водяным охлаждением, вакуумного поста и системы регуляторов, контролирующей подачу компонентов газовой смеси в реакционную камеру. Внутри камеры расположены два электрода цилиндрической формы. Блок питания создает напряжение, необходимое для инициации и поддержания тлеющего разряда с заданной силой тока. Конструкция установки дает возможность задавать и длительное время поддерживать определенные значения таких параметров, как давление газовой смеси в камере, скорость прокачки различных компонентов смеси и сила тока разряда. Температура подложки измерялась при помощи оптического пирометра через окно в боковой стенке камеры.

В качестве подложек использовались кремниевые пластины Si (100). Для удаления слоя оксида с поверхности и увеличения интенсивности нуклеации на начальной стадии роста подложки подвергались предварительной обработке в спиртовой суспензии алмазного порошка с размером частиц 1–2 μm при помощи ультразвуковой ванны с возможностью регулирования мощности. Подобная обработка способствует более быстрому и однородному формированию углеродных пленок в газоразрядной плазме [7].

Осаждение алмазного материала осуществлялось при следующих параметрах: температура подложки около 1000°C, давление газовой смеси в камере 9.5 кПа, отношение концентраций метана и водорода 3:97, сила тока разряда 9 А. Длительность процесса составляла 2 h. Данные условия были выбраны из соображений стабильности тлеющего разряда в плазме, необходимости обеспечения осаждения углеродного материала в алмазной

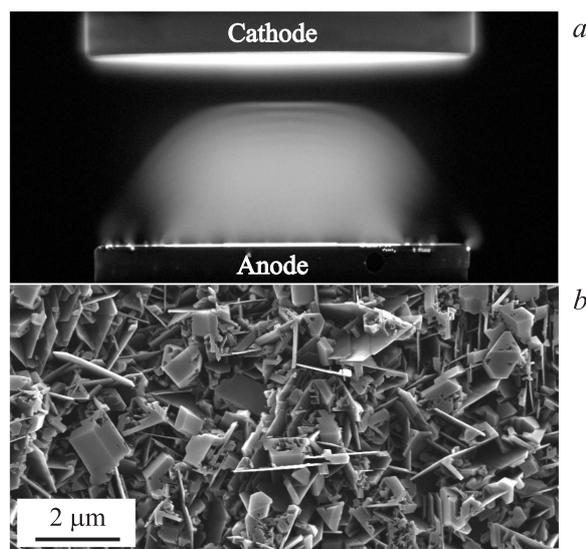


Рис. 1. *a)* Фотография тлеющего газового разряда при плазмохимическом осаждении (диаметр электродов 50 mm). Подложка из кремния 20 × 20 mm толщиной около 0.5 mm (на фотографии не видна) находится в углублении в аноде. *b)* РЭМ-изображение поликристаллической алмазной пленки, образованной плоскими кристаллитами.

фазе с высокой степенью структурного совершенства и минимизации скорости роста граней {111} образующихся алмазных кристаллитов. На рис. 1, *a* представлена полученная в ходе процесса осаждения фотография типичного вида плазмы тлеющего газового разряда.

Микроскопическое исследование образцов производилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) HELIOS NANOLAB 600i при ускоряющем напряжении 5 kV и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI TITAN 80-300 при ускоряющем напряжении 300 kV. Для ПЭМ-исследований одиночного алмазного кристаллита применялась стандартная „Н-bar“-методика. Вкратце данная методика подразумевает покрытие слоем платины области подложки с индивидуальным квазидвумерным алмазом; создание с помощью сфокусированного ионного пучка тонкого среза композитного покрытия, содержащего слой платины, алмазную пластинку и материал подложки; крепление среза на микродырчатую сетку электронного микроскопа (с помощью OmniProbe) с последующим уменьшением толщины при помощи сфокусированного ионного пучка. Дифракционная картина была получена в результате рассеяния пучка электронов при прохождении перпендикулярно плоскости одиночного кристаллита.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *b* приведено РЭМ-изображение участка углеродной пленки, образовавшейся в результате процесса синтеза, проведенного при описанных выше параметрах. Полученный материал представляет собой совокупность

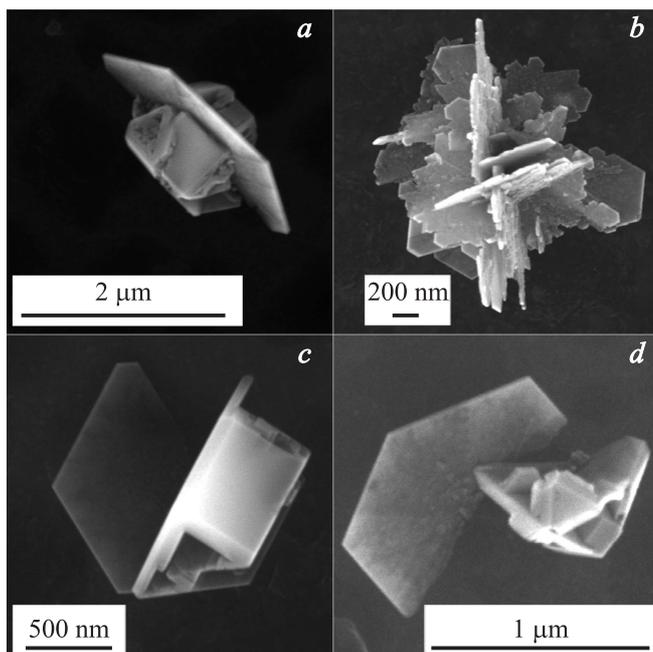


Рис. 2. Типичные РЭМ-изображения плоских алмазных кристаллитов. *a, c* — алмазные кристаллиты в сочетании с объемными кристаллами, *b, d* — РЭМ-изображения участка пленки, содержащего изолированную группу плоских алмазных кристаллитов.

множества плоских алмазных кристаллитов размером в несколько микронетров.

На рис. 2 приведены РЭМ-изображения участков образца с пониженной концентрацией начальных зародышей, в результате чего кристаллиты выросли изолированно. Толщина плоских кристаллитов составляет всего несколько десятков нанометров. Во многих случаях они имеют гексагональную форму и относительно ровную границу. Главная плоскость практически бездефектна. В некоторых частях пленки наблюдались частицы, форма которых указывает на возможность одновременного формирования пластинчатых кристаллитов и кристаллитов кубооктаэдрической формы.

ПЭМ-изображения и дифракционные картины, полученные в результате прохождения пучка электронов перпендикулярно плоскости одиночных кристаллитов, демонстрируют высокую степень структурного совершенства с почти полным отсутствием дефектов (типичные изображения представлены на рис. 3). Наблюдаемая вращательная симметрия шестого порядка свидетельствует о кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$. Межплоскостные расстояния $\{022\}$, вычисленные на основании данных дифракционных картин, составили 1.260 Å, что совпадает с теоретическими оценками [28], рассчитанными по формуле $d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{0.5}$ для постоянной решетки алмаза $a = 3.567$ Å и индексов Миллера $\{hkl\}$, равных $\{022\}$ соответственно. Таким образом, данные структуры представляют собой алмазные монокристаллы, сформированные гранями $\{111\}$, рост которых в

направлении $\langle 111 \rangle$ происходит крайне медленно, что обуславливает соответствующую огранку и относительно малое число атомарных слоев, сформировавшихся в данном направлении. При этом в направлении $\langle 100 \rangle$ рост кристалла происходит намного быстрее.

Дополнительным подтверждением того, что данные плоские структуры сформированы гранями $\{111\}$, является угол, образованный парами отдельных кристаллитов, формирующих группу на рис. 2, *b*. Данный угол (70.5°) соответствует углу между различными гранями семейства $\{111\}$, например (111) и $(\bar{1}\bar{1}1)$. Аналогичная структура также наблюдалась для других квазидвумерных кристаллов с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой [29].

Механизм формирования кристалла алмаза в виде гексагональной плоскости был предложен в работе [20]. Согласно данной модели, на поверхности кристалла в пространстве между двумя дефектами упаковки грани $\{111\}$ образуются входящие углы, являющиеся благоприятными областями для присоединения атомов углерода в процессе его разрастания. Присоединяющиеся в данной области атомы будут иметь более одной связи с кристаллической решеткой и соответственно будут намного более стабильными по отношению к травлению и переходу обратно в газовую фазу. Данное обстоятельство способствует интенсивному разрастанию кристалла в пространстве между указанными дефектами упаковки в направлениях, перпендикулярных направлению $\langle 111 \rangle$.

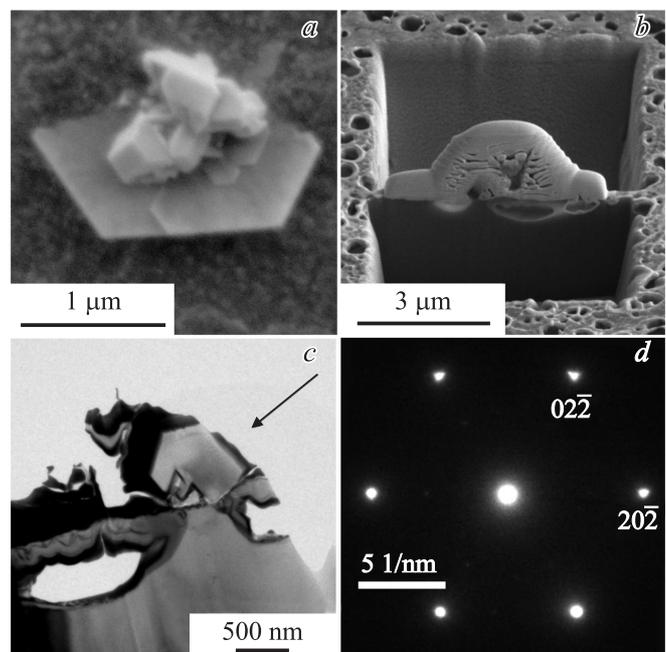


Рис. 3. РЭМ-изображение плоского алмазного кристаллита (*a*), РЭМ- (*b*) и ПЭМ-изображения (*c*), полученные во время процедуры подготовки пластин для дифракционных исследований по стандартной „Н-бар“-методике с использованием напыления Pt. *d* — картина дифракции электронов после прохождения пучка перпендикулярно плоскости кристаллита.

При наличии двух пар дефектов (в двух соседних секторах роста $\{111\}$) входящий угол, т.е. благоприятное для присоединения новых углеродных атомов место, появляется также в области их пересечения. Осаждение атомов в данной области приводит к формированию объемного кристаллита параллельно с описанным выше процессом разрастания кристалла алмаза в плоскости, т.е. к образованию структуры, приведенной на рис. 2, а, с. При этом в зависимости от соотношения скоростей разрастания объемного и плоского кристаллитов их размер в итоге может значительно различаться. Как указывалось ранее, скорость роста граней $\{111\}$ алмаза зависит от вероятности образования трехатомного зародыша на данной грани, которая значительно понижается с увеличением температуры в зоне конденсации углерода. В случае крайне высоких температур (более 1000°C) рост граней $\{111\}$ будет происходить настолько медленно, что образовавшийся в итоге кристалл будет иметь плоскую форму с ярко выраженной 111 -огранкой. Корректность описанной модели была подтверждена результатами компьютерного моделирования, проведенного в работе [20].

При разрастании зародыша, содержащего только одну плоскость двойникования, скорее всего, образуется объемный зеркально-симметричный кристалл (например, бипирамида), что также было подтверждено результатами компьютерного моделирования в работе [20]. По этой причине естественно предположить, что для формирования алмазного кристалла в форме гексагональной плоскости необходимо наличие двух или более плоских граней в его структуре, являющихся плоскостями двойникования. Такое предположение хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов для кристаллов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой, проведенных на основании усовершенствованного метода Вульфа [30,31], в котором учитывается кинетика растущего кристалла, а также энергия плоскостей двойникования [32,33]. Согласно данным работы [32], формирование ГЦК-кристалла плоской гексагональной формы является результатом большой скорости роста граней $\{100\}$ и наличия нескольких параллельных плоскостей двойникования. Главная плоскость при этом оказывается сформирована гранью $\{111\}$.

Таким образом, формирование алмазных кристаллов плоской гексагональной формы в результате осаждения из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока, при описанных ранее условиях обусловлено высокой температурой в зоне конденсации, приводящей к крайне низкой скорости роста кристаллитов в направлениях $\langle 111 \rangle$, а также наличием дефектов упаковки в областях роста граней $\{111\}$. Низкая концентрация метана в газовой смеси способствует осаждению углерода в алмазной фазе с высокой степенью структурного совершенства.

4. Заключение

Технология осаждения углерода из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного

тока, была использована для получения поликристаллических алмазных пленок, сформированных плоскими кристаллитами микрометрового размера толщиной в несколько десятков нанометров. В результате исследования методами РЭМ, ПЭМ и методом дифракции электронов была установлена высокая степень их структурного совершенства, а также получены данные, позволившие сформулировать возможный механизм их формирования в результате плазмохимического осаждения. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими данными для ГЦК-кристаллов, основанными на результатах использования усовершенствованного метода Вульфа с учетом двойникования и кинетики формирующегося кристалла. Такие алмазные кристаллиты, имеющие плоскую форму и толщину в несколько десятков нанометров, с учетом низкой стоимости и массовости их получения представляют большой интерес для целого ряда приложений в электронике, оптике и других областях современных нанотехнологий.

Список литературы

- [1] Y. Gogotsi. MRS Bull. **40**, 1110 (2015).
- [2] D. Goodwin, J. Butler, M. Prelas, G. Popovici, L. Bigelow. Handbook of industrial diamonds and diamond films. Marcel Dekker, N.Y. (1998). 1180 p.
- [3] H. Pierson. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Noyes Publ., N.Y. (1993). 399 p.
- [4] A. Albrecht, G. Koplovitz, A. Retzker, F. Jelezko, S. Yochelis, D. Porath, Y. Nevo, O. Shoseyov, Y. Paltiel, M.B. Plenio. New J. Phys. **16**, 093 002 (2014).
- [5] T.M. Babinec, B.J. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J.R. Maze, P.R. Hemmer, M. Loncar. Nature. Nanotechnol. **5**, 195 (2010).
- [6] M.J. Burek, B.J. Shields, N.P. de Leon, B. Hausmann, Y. Chu, Q. Quan, M.D. Lukin, M. Loncar. CLEO: Sci. Innov. **1**, CM1M. 2 (2012).
- [7] J. Gracio, Q. Fan, J. Madaleno. J. Phys. D **43**, 374 017 (2010).
- [8] F.T. Tuyakova, E.A. Obratsova, R.R. Ismagilov. J. Nanophoton. **10**, 12 517 (2016).
- [9] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl. Diam. Relat. Mater. **3**, 373 (1994).
- [10] A.A. Zolotukhin, M.A. Dolganov, A.M. Alekseev, A.N. Obratsova. Diam. Relat. Mater. **42**, 15 (2014).
- [11] A. Zolotukhin, P.G. Kopylov, R.R. Ismagilov, A.N. Obratsova. Diam. Relat. Mater. **19**, 1007 (2010).
- [12] R.R. Ismagilov, I.R. Khamidullin, V.I. Kleshch, S.A. Malykhin, A.M. Alexeev, A.N. Obratsova. J. Nanophoton. **10**, 12 503 (2016).
- [13] R.R. Ismagilov, A.A. Zolotukhin, P.V. Shvets, A.N. Obratsova. J. Nanoelectron. Optoelectron. **7**, 90 (2012).
- [14] I. Aharonovich, J.C. Lee, A.P. Magyar, D.O. Bracher, E.L. Hu. Laser Photon. Rev. **7**, L61 (2013).
- [15] I. Aharonovich, E. Neu. Adv. Opt. Mater. **2**, 911 (2014).
- [16] B. Hausmann, B. Shields, Q. Quan, Y. Chu, N. de Leon, R. Evans, M. Burek, A. Zibrov, M. Markham, D. Twitchen. Nano Lett. **13**, 5791 (2013).
- [17] M. Kasprczyk, A. Jorio, E. Neu, P. Maletinsky, L. Novotny. Opt. Lett. **40**, 2393 (2015).
- [18] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. Phys. Rev. B **75**, 153 401 (2007).

- [19] Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.Г. Квашнин, Д.Г. Квашнин. Письма в ЖЭТФ **90**, 144 (2009).
- [20] J.C. Angus, M. Sunkara, S.R. Sahaida, J.T. Glass. *J. Mater. Res.* **7**, 3001 (1992).
- [21] C.-A. Lu, L. Chang. *Mater. Chem. Phys.* **92**, 48 (2005).
- [22] C.-A. Lu, L. Chang. *Diam. Relat. Mater.* **13**, 2056 (2004).
- [23] B. Spitsyn, L. Bouilov, B. Derjaguin. *J. Cryst. Growth* **52**, 219 (1981).
- [24] D.M. Gruen. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **29**, 211 (1999).
- [25] Р.Р. Исмагилов, П.В. Швец, А.Ю. Харин, А.Н. Образцов. *Кристаллография* **56**, 336 (2011).
- [26] R.I. Ismagilov, P.V. Shvets, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **4**, 243 (2009).
- [27] R.R. Ismagilov, P.V. Shvets, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. *Chem. Vap. Deposition* **19**, 332 (2013).
- [28] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **17**, 79 (1988).
- [29] D. Seo, C.I. Yoo, I.S. Chung, S.M. Park, S. Ryu, H. Song. *J. Phys. Chem. C* **112**, 2469 (2008).
- [30] L. Marks. *J. Cryst. Growth* **61**, 556 (1983).
- [31] G. Wulff. *Z. Krist.* **34**, 449 (1901).
- [32] E. Ringe. *IUCrJ* **1**, 530 (2014).
- [33] E. Ringe, R.P. Van Duyne, L.D. Marks. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15859 (2013).