

10. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. – Л.: Наука, 1976. – 140 с.
11. Алесковский В. Б. Химия твердых веществ. – М.: Высшая школа, 1978. – 258 с.
12. Кольцов С. И. Химическое конструирование твердых веществ. – Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1990. – 48 с.
13. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений: Учеб.пособие. – СПб: Изд-во С.-Петербург.ун-та, 1996. – 256 с.

Поступила 29.06.11

УДК 621.921.34:621.921.34

Е. Е. Ашкинази¹, канд. техн. наук; А. А. Шульженко², член-корр. НАН Украины; В. Г. Ральченко¹,
А. П. Большаков¹, кандидаты физико-математических наук; В. И. Конов¹, член-корр. РАН;
А. Н. Соколов², В. Г. Гаргин², кандидаты технических наук

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва

²Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ РОСТА CVD-АЛМАЗА ИЗ МЕТАН ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ В СВЧ РАЗРЯДЕ НА СВОЙСТВА АРМИРУЮЩЕЙ КОМПОНЕНТЫ ГИБРИДНОГО АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА (ГАКТМ)

В настоящей работе представлены результаты по эмиссионно-спектроскопическим исследованиям СВЧ плазмы в процессе газофазового роста CVD алмаза при осаждении поликристаллических алмазных пластин на кремниевых подложках, а также по исследованию морфологических особенностей получаемых из них армирующих вставок ГАКТМ.

Ключевые слова: CVD алмаз, газофазового рост, ростовая поверхность.

Созданный в ИСМ им. В.Н.Бакуля НАНУ совместно с ИОФ РАН новый износостойкий гибридный термостойкий алмазный композит имеет градацию твердости 50/120–140 ГПа [1]. При этом твердость 50 ГПа обеспечивается прочностью связей алмаз–алмаз при консолидации алмазных порошков в термостабильном поликристаллическом алмазном композите АКТМ, содержащем в межзеренном пространстве карбидкремниевую связку. Большие значения твердости принадлежат CVD алмазной армирующей компоненте ГАКТМ, имеющей исходную твердость ~75 ГПа. В процессе баротермического спекания её твердость возрастает более, чем на 20–80%, достигая твердости 105–140 ГПа, как видно верхнее значение выше, чем у твердой грани природного алмаза. Предел твердости 140 ГПа относится к CVD алмазной вставке замедленного роста, так называемого «светлого алмаза оптического качества», а твердость 105–115 ГПа относится к «черному алмазу – black diamond» быстрого роста [2]. Их отличие состоит в степени совершенства выращенного материала, содержания структурных дефектов и определяется скоростью роста CVD-алмаза из метан-водородной смеси в СВЧ разряде.

За последние 10–15 лет, благодаря развитию технологии выращивания алмазных покрытий и пластин из газовой фазы (метод CVD – chemical vapor deposition), этот уникальный материал стал доступным и востребованным для многих областей, где используются экстремальные свойства алмаза. Метод синтеза алмаза из СВЧ плазмы (MPCVD) в смесях углеводородов (метана) и водорода обеспечивает наивысшую чистоту материала среди других известных CVD методов и позволяет получать поли- и монокристаллический алмаз с минимальным содержанием примесей бора и азота (менее 100 ppb) [3] т.е. на 1–2 порядка ниже, чем для лучших природных кристаллов или синтезируемых при высоких давления и температурах (метод HPHT). В современных СВЧ плазмохимических реакторах можно получать пластины CVD алмаза толщиной от нескольких нанометров до нескольких миллиметров, толстые (> 300 мкм) структурно-совершенные CVD слои и отделенные от подложки алмазные пластины. Важным направлением современных исследований в технологии CVD алмаза является получение поликристаллического алмаза инструментального назначения, в частности для получения CVD армирующей компоненты ГАКТМ. Однако широкому

применению этого материала для производства инструмента препятствует сравнительно высокая его себестоимость, определяемая в конечном счете скоростью роста в СВЧ разряде.

Цель работы – изучение влияния скорости роста CVD-алмаза из метан-водородной смеси в СВЧ разряде на свойства армирующей компоненты ГАКТМ.

Техника эксперимента и оборудование

Исследования режимов осаждения поликристаллических алмазных пластин в СВЧ плазме проводили в модернизированном реакторе ARDIS-100 производства ООО «Оптосистемы» (г. Троицк) [4] на базе разработанного в ЦЕНИ ИОФ РАН реактора УПСА-100.

Схема проведения процесса синтеза алмаза в рабочей камере СВЧ-плазменного реактора показана на рис. 1.

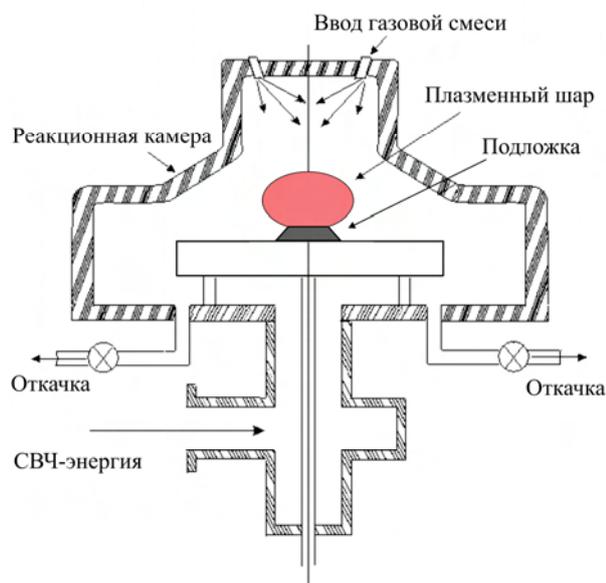


Рис. 1. Схема камеры с СВЧ разрядом для осаждения алмазных пленок

СВЧ излучение от магнетрона «Тошиба» мощностью до 6 кВт подается в камеру через коаксиальный волновод. В камере реализуется радиальная мода электромагнитного поля с максимумом интенсивности в центре, где размещается подложкодержатель, выполненный из молибдена, на который помещается монокристаллическая подложка.

Газовая смесь подается через верхнюю крышку камеры, типичный суммарный расход газа около 1 л/мин. Предусмотрена возможность подачи одновременно 4-х различных газов: водорода, метана, кислорода, а также аргона или азота. Установка управляется компьютером, процесс роста может поддерживаться непрерывно в течение более 100 часов.

Реактор оснащен миниспектрометром FSD8 предназначенным для регистрации и анализа спектров оптической эмиссии СВЧ, как в области видимого диапазона, так и областей ближайших инфракрасного и ультрафиолетового излучения. В качестве входной оптической щели измерительной схемы служит оптическое волокно диаметром 50, 100 или 200 мкм (возможно и более), снабженное

оптическим разъемом, установленном на стенке прибора и позволяющим подключать внешний оптоволоконный кабель для доставки оптического излучения. Входное отверстие, являющееся полированным торцом оптоволоконна, находится в фокальной плоскости сферической (вогнутой) дифракционной решетки и служит для ввода исследуемого излучения, доставленного оптоволоконным кабелем. Дифракционная решетка раскладывает световой сигнал на монохроматические составляющие и создает в своей фокальной плоскости изображение спектра. В этой фокальной плоскости установлен оптический датчик с линейно расположенными светочувствительными элементами. После осаждения алмазного слоя пластины отжигались на воздухе при температуре 590 °С в течение 30 минут для удаления включений аморфного и/или графитоподобного углерода, затем исследовались методами КР спектроскопии и электронной микроскопии.

Эмиссионно-спектроскопические исследования СВЧ плазмы в процессе газофазового роста CVD алмаза

Одним из наиболее быстрых и относительно простых способов диагностики СВЧ плазмы является метод оптической эмиссионной спектроскопии. Он позволяет выяснить какие именно активные частицы, ответственные за образование алмаза, присутствуют в плазме и, кроме того, проследить за эволюцией спектров при изменении состава рабочей газовой смеси, что является важным, например, при нахождении корреляций между наличием определенных радикалов и скоростью роста алмазной пленки. Установлено, что при повышении концентрации метана цвет плазмы меняется от фиолетового в чистом водороде до зеленого, когда содержание метана достигает 4 %. Спектры оптической эмиссии из плазмы снимались из области, близкой к поверхности подложки. Спектры основных линий метан-водородной плазмы представлены в табл. 1.

Таблица 1. Основные элементы метан-водородной плазмы

Элемент	Длина волны, нм
H α	656
H $_2$	581
C $_2$	503
CH	430-470

В чистой водородной плазме четко видна линия атомарного водорода H α , к которой затем при добавлении метана прибавляются линии радикалов CH и C $_2$ (468 нм и 503 нм). Чем больше становится поток CH $_4$, тем все более зеленой становится плазма, а пики углеводородных радикалов и C $_2$ увеличивают свою интенсивность. При соотношении CH $_4$ /H $_2$ равном 2% зеленая часть плазмы преобладает над фиолетовой.

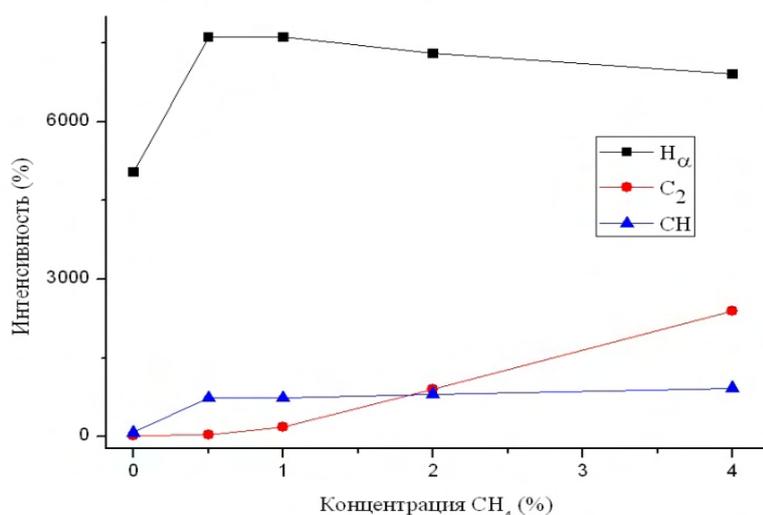


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий H α , C $_2$ и CH от концентрации CH $_4$

Становится более заметен пик на 503 нм, соответствующий C $_2$. При 4% CH $_4$ плазма становится практически вся зеленой, а в спектре преобладают линии C $_2$ над линиями углеводородов. На рис. 2 представлен график зависимости интенсивности линий H α , C $_2$ и CH от концентрации CH $_4$. Интенсивность линии атомарного водорода возрастает с добавлением метана, что, возможно, связано с ростом температуры плазмы, и мало изменяется с увеличением концентрации CH $_4$ в смеси. Похожим образом ведет себя полоса CH $_x$. Интенсивность линии радикала C $_2$ растет практически линейно с ростом концентрации метана (при

1% CH $_4$ и выше). Существует эффект увеличения скорости роста при добавлении N $_2$ в газовую смесь.

Из литературы по росту CVD алмаза известно, что мизерные (несколько десятков миллионных долей) добавки азота в рабочую смесь приводят к увеличению скорости роста пленки. Однако, если содержание азота в “стандартных” ростовых условиях (1-4 % CH $_4$, температура подложки не выше 850-900 °C) превышает несколько сотен ppm (particals per million), то происходит подавление роста алмаза и начинает образовываться графит и аморфный углерод.

В табл. 2 приведены данные для набора образцов, выращенных при вариации содержания метана от 1,5 до 5% в смеси метан-водород. Прочие условия оставались неизменными: СВЧ мощность 5000 Вт, давление 100 Торр, температура подложки 720°C.

Таблица 2. Скорость роста алмазных пластин, выращенных в СВЧ разряде при различных концентрациях метана в смеси метан/водород

Номер образца	Толщина образца, мкм	Конц. метана в газе, %	Скорость роста, мкм/час
1	600	1.5	2.6
3	390	2.5	4.1
3	320	4.0	3.9
4	310	5.0	4.1

С обогащением смеси метаном скорость осаждения увеличивается с 2,5 до 4,1 мкм/час, однако при этом алмаз темнеет (оптическое поглощение на длине волны 532 нм возросло в 4 раза).

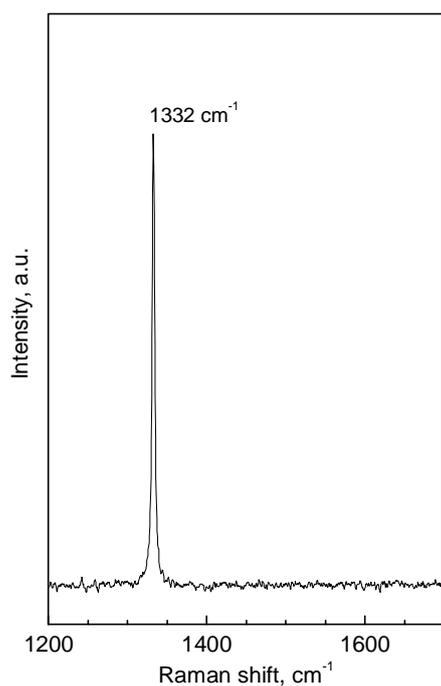


Рис. 3. Рамановский спектр алмазной пластины, выращенной в СВЧ разряде в смеси 2%CH₄/98%Н₂

Спектры Рамановского рассеяния света в алмазе позволяют судить как о степени дефектности материала, так и наличии включений аморфного углерода или графита в них. Спектры снимали на приборе LABRAM HR (Hogiba, Франция) при возбуждении рассеяния излучением аргонового ионного лазера на длине волны 488 нм, сфокусированным в пятно 2-5 мкм. Полученные Рамановские спектры исследованных образцов потемневших алмазов не обнаруживали углеродных фаз отличных от алмаза (рис. 3).

Для достижения более высоких скоростей роста алмаза 5,5 мкм/час были использованы тройные смеси Н₂-О₂-СН₄. Это позволяло поднять концентрацию метана в газе до 6-10% без образования графитовой фазы в объеме алмаза благодаря травлению включений неалмазных фаз (аморфный углерод, графит) кислородом.

Морфология CVD алмазных компонентов ГАКТМ, выращенных с различной скоростью роста (СЭМ).

Использовался низковакуумный сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-6480LV фирмы "JEOL". Изучали

микроэлектронные изображения армирующих вставок исходных CVD алмазных пластин 4x1 (длина x ширина) мм и толщиной 0,4 мм, выращенных с различной скоростью роста. Микроэлектронные изображения фрагментов ростовой поверхности CVD алмазов выращенных с различными скоростями роста показаны на рис.4.

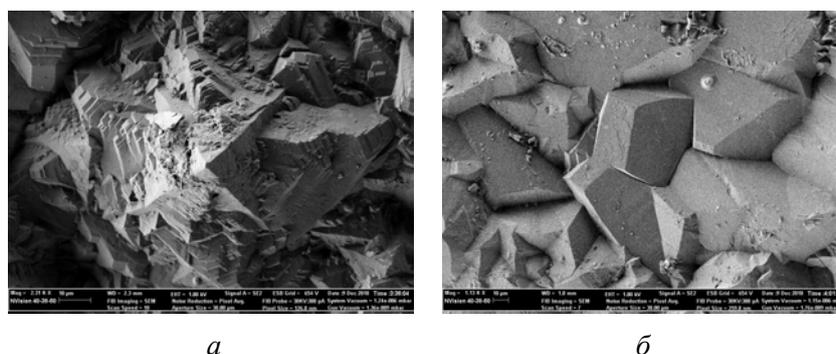


Рис.4. Изображение фрагментов ростовой поверхности CVD алмазов выращенных с различной скоростью роста

На рис.4, а отчетливо различима вершина четырехгранной пирамиды с образованными на ее гранях новообразованиями, с неупорядоченным фронтом роста кристаллитов с вершинами в виде квадратных и прямоугольных плоскостей (скорость роста 5 мкм/час), на рис.4, б показан фрагмент наиболее совершенной ростовой поверхности CVD алмаза с ограниченной формой кристаллитов, получена со скоростью роста 1 мкм/час.

Выводы

1. Получены спектры оптической эмиссии СВЧ плазмы в области подложки которые показали, что с повышением концентрации метана от 0,5 до 4 % к линии атомарного водорода Н_α, (длина волны 656 нм) прибавляются линии радикалов СН и С₂ (468 нм и 503 нм) при этом алмаз

темнеет (оптическое поглощение на длине волны 532 нм возрастает в 4 раза), а скорость осаждения увеличивается с 2,5 до 4,1 мкм/час,

2. Достижение более высоких скоростей роста алмаза (до 5,5 мкм/час) возможно за счет повышения концентрации метана в газе до 6-10% при использовании тройных смесей $H_2-O_2-CH_4$.

3. Эффективным способом предотвращения образования графитовой фазы в объеме алмаза и включений неалмазных фаз в виде аморфного углерода и графита является травление кислородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 10-08-90438-Укр_а, № 10-08-01256-а и Национальной академии наук Украины, проект № 29-08-11.

У даній роботі представлені результати по емісійно-спектроскопічним дослідженням СВЧ плазми в процесі газозфазового вирощування CVD алмазу при осадженні полікристалічних алмазних пластин на кремнієвих підкладках, а також результати з дослідження морфологічних особливостей одержуваних з них армуючих вставок ГАКТМ.

Ключові слова: CVD алмаз, газозфазове вирощування, ростова поверхня.

This paper presents the results of the emission-spectroscopic studies of microwave plasma CVD process of diamond growth gazofazovogo the deposition of polycrystalline diamond plates on silicon substrates, as well as to study the morphological features of diamond inserts for a hybrid composite material

Key words: CVD diamond, growth from the gas phase, the growth surface.

Литература

1. Новый гибридный ультратвердый материал / А. А. Шульженко Е. Е. Ашкинази, А. Н. Соколов и др. // Сверхтвердые материалы. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
2. Роль пластической деформации в процессах спекания алмазного гибридного материала на структуру и твердость CVD-алмаза / А. А. Шульженко, Е. Е. Ашкинази, А. Н. Соколов и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр.– К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Сер. Материаловедение. – С. 77–89.
3. High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond / P. M. Martineau¹, M. P. Gaukroger¹, K. B. Guy et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – 21, N 36. – doi: 10.1088/0953-8984/21/36/364223 .
4. Автоматизированный СВЧ-плазмохимический реактор для выращивания микро- и нанокристаллических алмазных пленок и пластин ARDIS 100 // Интернет ресурс – <http://www.cvd-diamond.ru/>.

Поступила 14.07.11

УДК 621.921.34–492.2:539.215

Г. А. Петасюк, Ю. В. Сирота, кандидаты технических наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ЭКСТРАПОЛЯЦИОННО-АФФИННАЯ 3D МОДЕЛЬ ЗЕРНА ПОРОШКОВ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Предложена новая 3D модель зерна порошков сверхтвердых материалов. Приведены примеры и результаты ее применения к решению конкретных задач диагностики характеристик порошков синтетического алмаза.

Ключевые слова: порошки сверхтвердых материалов, 3D модель зерна, диагностика характеристик.

Пространственно-геометрическая (3D) модель зерна порошков сверхтвердых материалов (СТМ) является одним из основных методических элементов в задачах расчетного определения