

УДК 679.826, 621.793.162

СИНТЕЗ В СВЧ-ПЛАЗМЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК СО СНИЖЕННОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ

© 2024 г. А. К. Мартьянов^{1,*}, И. А. Тяжелов¹, С. С. Савин², А. Ф. Попович¹,
В. С. Седов¹, академик РАН В. И. Конов¹

Поступило 14.12.2023 г.

После доработки 14.12.2023 г.

Принято к публикации 25.12.2023 г.

Изучается влияние добавок азота на вторичное зародышеобразование (нуклеацию) алмаза при его синтезе методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Серия поликристаллических алмазных пленок толщиной 2 мкм была выращена на кремниевых подложках в газовых смесях метан–водород–азот с различной концентрацией азота (0–1%). Структура и шероховатость выращенных пленок были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и оптической профилометрии. Показано, что малые добавки азота играют ключевую роль в процессах вторичной нуклеации алмаза, оказывая значительное влияние на морфологию пленок. Сравнение характеристик выращенных поликристаллических алмазных пленок позволило найти оптимальную концентрацию азота $[N_2] \approx 0.2\%$ для формирования нанокристаллических алмазных пленок с низкой шероховатостью поверхности и повышенной скоростью роста. Полученные результаты предполагается использовать для оптимизации параметров CVD-синтеза поликристаллических алмазных пленок для применения в качестве защитных или снижающих трение слоев, а также для изготовления сверхтвердых режущих инструментов.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, тонкая пленка, химическое осаждение из газовой фазы, СВЧ-плазма, спектроскопия КР, шероховатость, скорость роста

DOI: 10.31857/S2686740024030046, EDN: KANZCC

Поликристаллический алмаз обладает исключительной твердостью, теплопроводностью и химической инертностью и широко используется в качестве покрытия режущих инструментов [1] и теплоотводящих систем [2]. Метод синтеза алмаза при высоких давлениях и температурах (НРНТ) позволяет формировать монокристаллы высокого качества [3], однако этот метод не подходит для формирования алмазных пленок на неалмазных подложках. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) – универсальный метод синтеза кристаллов и пленок алмаза с точным контролем их свойств

[4]. При использовании неалмазных подложек алмазные нано- или микрочастицы должны быть предварительно нанесены на подложки, чтобы инициировать CVD-рост [5]. В процессе CVD-роста атомы углерода из газообразного источника (обычно метана CH_4) достраивают поверхность затравочного кристалла [6]. Синтез поликристаллических алмазных (ПКА) пленок осуществляется по механизму конкурентного роста Ван-дер-Дрифта [7]: случайно ориентированные кристаллиты разрастаются с различной скоростью, и медленно растущие кристаллиты блокируются более быстрыми. Данный процесс приводит к увеличению среднего размера зерен с увеличением толщины пленки, что увеличивает шероховатость ее поверхности [8] и считается отрицательным фактором для применений ПКА пленок для покрытий режущих инструментов [9]. Однако можно ограничить увеличение размера

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Наноцентр МИРЭА – Российский технологический
университет, Москва, Россия

*E-mail: martyanov@nsc.gpi.ru

зерен за счет стимулирования вторичного зародышеобразования (нуклеации) – образования новых зародышей алмаза на существующих кристаллических поверхностях [10]. Использование данного механизма позволяет получать микрокристаллические (МКА, размер зерна >100 нм), нанокристаллические (НКА, размер зерна 10–100 нм) и ультрананокристаллические (УНКА, размер зерна <10 нм) алмазные пленки [11]. Одним из основных методов стимуляции вторичной нуклеации алмаза для получения нанокристаллических алмазных пленок является использование небольших добавок азота [12–14]. Однако физические и химические причины процессов вторичной нуклеации алмаза до сих пор неясны. Также не приводились данные по шероховатости ПКА пленок, выращенных при добавках различных концентраций азота.

В данной работе исследовано влияние небольших добавок азота (N_2) в газовую смесь при CVD-росте на структуру и шероховатость выращенных ПКА пленок. В частности, целью являлось определение пороговых концентраций азота для перехода структуры пленок из МКА в НКА.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек использовались пластины полированного монокристаллического кремния (100) размерами $10 \times 10 \times 0.35$ мм. Для нанесения центров зародышеобразования алмаза использовали суспензию наноалмазных частиц в воде (размеры частиц 3–7 нм, дзета-потенциал >+50 мВ, Кардиффский университет). Подложки помещали в суспензию на 1 мин, затем каждую подложку сушили отдельно центрифугированием при 3000 об/мин в течение 30 с. Синтез алмазных пленок осуществлялся на установке плазмохимического осаждения алмаза из газовой фазы (MPCVD) (2.45 ГГц, 5 кВт, ООО “Оптосистемы”). В качестве прекурсоров использовались особо чистые газы: водород 99.9999%, метан 99.9995%, азот 99.999%. Концентрации газов в данной работе определяются как объемные концентрации или как отношение соответствующего индивидуального расхода газа (sccm) к общему расходу. Концентрация метана на протяжении всех экспериментов составляла 4%. Концентрация азота определяется как $v_N = [N_2]/([H_2] + [CH_4] + [N_2])$.

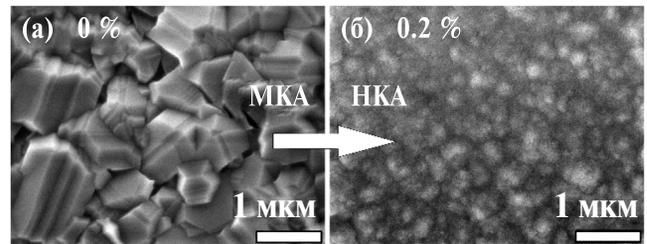


Рис. 1. Изображения РЭМ ПКА пленок, синтезированных при температуре подложки $T_s = 850$ °С и различных концентрациях азота v_N .

Температуру подложек в процессе измерения двухлучевым пирометром METIS M322 (SensorTherm GmbH, Германия) с точностью ± 10 °С. При температуре подложки 850 °С, давлении 73 Торр и мощности СВЧ 4.4 кВт были выращены ПКА пленки в газовой смеси метан–водород с добавкой азота в концентрации 0–1%. Толщина поликристаллических алмазных пленок контролировалась непосредственно в процессе роста с помощью лазерной интерферометрии [15] и составила 2 мкм для всех образцов. При этом время роста варьировалось от 26 мин до 2 ч 3 мин в зависимости от скорости роста. Морфологию поверхности синтезированных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA3 (SEM, Чехия). Значения шероховатости поверхности пленок (среднеквадратичной высоты поверхности (RMS), S_q по стандарту ISO 25178) измеряли на площади 140×140 мкм с использованием оптического профилометра ZYGO NewView 5000 с объективом $\times 100$ с латеральным разрешением 0.45 мкм и вертикальным разрешением 3 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

На рис. 1 представлена морфология поверхности алмазных пленок, осажденных при различных концентрациях азота v_N . Образец, полученный без добавления N_2 , имеет типичную структуру МКА пленки с хорошо ограниченными хаотически ориентированными кристаллитами микронного размера (рис. 1а). Увеличение концентрации азота до 0.2% приводит к уменьшению среднего размера зерна и к переходу к НКА структуре пленки при $v_N \approx 0.2\%$ (рис. 1б).

При увеличении концентрации азота до значения 0.2% наблюдается резкое увеличение скорости роста ПКА пленок от 1 до 3 мкм/ч

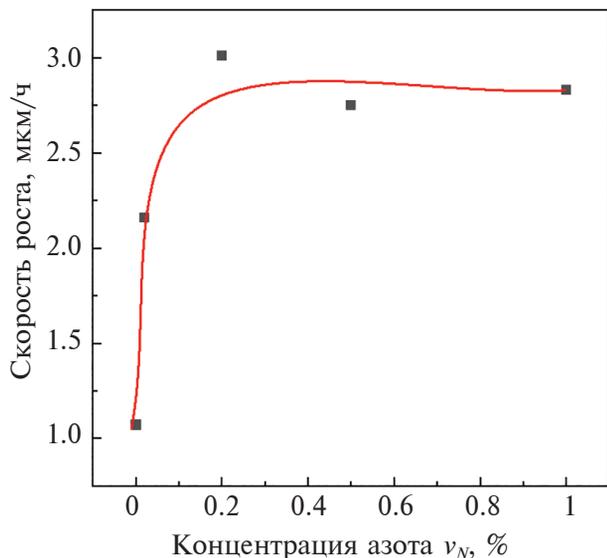


Рис. 2. Скорость роста ПКА пленок, синтезированных при различных концентрациях азота v_N .

(рис. 2). Однако дальнейшее увеличение концентрации азота в процессе синтеза (когда переход от МКА к НКА структуре алмазной пленки уже произошел) не стимулирует скорость роста, а, наоборот, приводит к ее плавному снижению до 2.5 мкм/ч при повышении концентрации азота до 1%.

Измеренные значения шероховатости поверхности выращенных пленок представлены на рис. 3. Постепенное увеличение концентрации азота приводит к резкому (более чем в 2 раза) снижению шероховатости поверхности при $[N_2] \approx 0.2\%$. Дальнейшее увеличение концентрации азота не приводит к существенному снижению шероховатости поверхности.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние концентрации азота при синтезе ПКА пленок в СВЧ-плазме на скорость роста, а также структуру и шероховатость полученных покрытий. В диапазоне концентраций азота 0.1–0.2% находится пороговое значение для перехода структуры алмазных пленок из МКА в НКА. Использование пороговой концентрации азота позволяет снизить более чем в 2 раза шероховатость алмазной пленки с одновременным трехкратным повышением скорости роста.

Полученные результаты дают ценную информацию для контролируемого синтеза ПКА

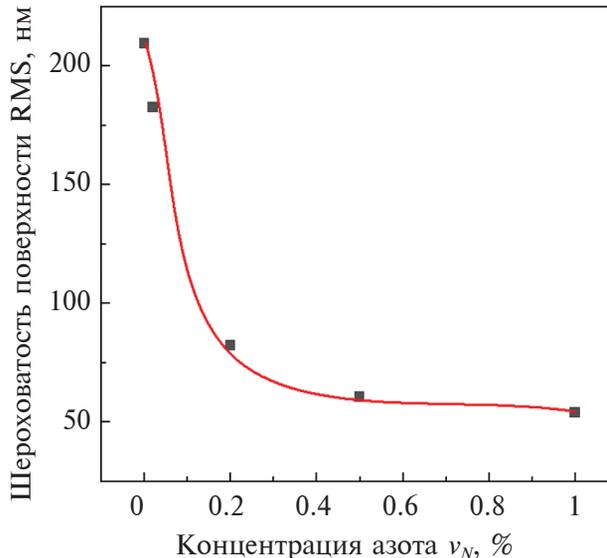


Рис. 3. Значения “среднеквадратичной высоты поверхности” (RMS) алмазных пленок, выращенных при различных концентрациях азота v_N .

пленок с заданными структурными свойствами для применения в качестве защитных или снижающих трение слоев, а также для сверхтвердых режущих инструментов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00082, <https://rscf.ru/project/22-72-00082/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lucca D.A., Klopstein M.J., Riemer O. Ultra-precision machining: cutting with diamond tools // J. Manufacturing Science and Engineering. 2020. V. 142. № 11. P. 110817.
2. Abdullah M.F., Hussin M.R.M., Ismail M.A., et al. Chip-level thermal management in GaN HEMT: Critical review on recent patents and inventions // Microelectronic Engineering. 2023. P. 111958.
3. Dobrinets I.A., Vins Victor.G., Zaitsev A.M. HPHT-Treated Diamonds: Diamonds Forever. 2013accessed. V. 181.
4. Sedov V.S., Martyanov A.K., Khomich A.A., et al. Deposition of diamond films on Si by microwave plasma CVD in varied CH_4 - H_2 mixtures: Reverse nanocrystalline-to-microcrystalline structure transition at very high methane concentrations // Diamond and Related Materials. 2020. V. 109. P. 108072.
5. Mandal S. Nucleation of diamond films on heterogeneous substrates: a review // RSC Adv. 2021. V. 11. № 17. P. 10159–10182.

6. Butler J.E., Cheesman A., Ashfold M.N.R. Recent progress in the understanding of CVD growth of diamond // *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. 2009. P. 103–124.
7. Drift A. Van der. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers // *Philips Res. Rep.* 1967. V. 22. № 3. P. 267.
8. Ralchenko V.G., Pleuler E., Lu F.X., et al. Fracture strength of optical quality and black polycrystalline CVD diamonds // *Diamond and Related Materials*. 2012. V. 23. P. 172–177.
9. Aslantas K., Hopa H.E., Percin M., et al. Cutting performance of nano-crystalline diamond (NCD) coating in micro-milling of Ti6Al4V alloy // *Precision Engineering*. 2016. V. 45. P. 55–66.
10. Kulisch W., Popov C. On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films // *physica status solidi (a)*. 2006. V. 203. № 2. P. 203–219.
11. Fuentes-Fernandez E.M.A., Alcantar-Peña J.J., Lee G., et al. Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications // *Thin Solid Films*. 2016. V. 603. P. 62–68.
12. Bénédic F., Belmahi M., Elmazria O., et al. Investigations on nitrogen addition in the CH₄–H₂ gas mixture used for diamond deposition for a better understanding and the optimisation of the synthesis process // *Surface and Coatings Technology*. 2003. V. 176. № 1. P. 37–49.
13. Asmussen J., Mossbrucker J., Khatami S., et al. The effect of nitrogen on the growth, morphology, and crystalline quality of MPCVD diamond films // *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8. № 2. P. 220–225.
14. Мартыанов А.К., Седов В.С., Заведеев Е.В. и др. Синтез мультислойных алмазных пленок в СВЧ плазме в режимах с периодической инъекцией азота // *Доклады РАН. Физика, технические науки*. 2021. Т. 496. С. 44–47.
15. Sedov V., Martyanov A., Altakhov A., et al. Effect of Substrate Holder Design on Stress and Uniformity of Large-Area Polycrystalline Diamond Films Grown by Microwave Plasma-Assisted CVD // *Coatings*. 2020. V. 10. № 10. P. 939.

SYNTHESIS OF DIAMOND FILMS WITH REDUCED ROUGHNESS IN MICROWAVE PLASMA

**A. K. Martyanov^a, I. A. Tiazhelov^a, S. S. Savin^b, A. F. Popovich^a,
V. S. Sedov^a, Academician of the RAS V. I. Konov^a**

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia*

The work studies the effect of nitrogen additions on the secondary nucleation (nucleation) of diamond during its synthesis by chemical vapor deposition (CVD). A series of polycrystalline diamond (PCD) films 2 μm thick were grown on silicon substrates in methane-hydrogen-nitrogen gas mixtures with different nitrogen concentrations (0–1%). The structure and roughness of the grown films were studied using scanning electron microscopy (SEM) and optical profilometry. It has been shown that small additions of nitrogen play a key role in the processes of secondary nucleation of diamond, having a significant impact on the morphology of films. The comparison of the characteristics of grown PCD allowed us to find the optimal nitrogen concentration [N₂] ≈ 0.2% for the formation of nanocrystalline diamond (NCD) films with low surface roughness and increased growth rate. The results obtained are expected to be used to optimize the parameters of CVD synthesis of PCD films for use as protective or friction-reducing layers, as well as for the manufacture of superhard cutting tools.

Keywords: polycrystalline diamond, thin film, chemical vapor deposition, microwave plasma, Raman spectroscopy, roughness, growth rate