

Исследования наноалмазов на кремниевой подложке

Влияние водорода на соотношение sp^2/sp^3 гибридизации атомов углерода, то есть на соотношение «графитовой» и «алмазных» фаз, в углеродных пленках, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы, уже давно является предметом интенсивных исследований. Эти исследования до последнего времени не потеряли своей актуальности. Так, в [1] было показано, что термообработка в атмосфере водорода в интервале температур, традиционно используемых для CVD роста алмазных пленок (600-700⁰С), приводит к частичной трансформации нанографита в наноалмаз. В недавно опубликованной работе [2] показано, что существует оптимальная концентрация водорода в газовой фазе, приводящая к максимальному значению соотношения sp^3/sp^2 фаз в гидрогенизированных углеродных пленках. Подобное влияние водорода на формирование 100 нм алмазных зерен с sp^3 гибридной связью атомов углерода из sp^2 фазы при аномально низкой температуре 300 °С обнаружено и в [3].

Очевидно, что подобного рода исследования неизбежно связаны с необходимостью определения содержания водорода в изучаемых структурах. Это содержание определяется, как правило, косвенными, а не прямыми методами.

Слои наноалмазов осаждались из водной и изопропиловой суспензий ультрадисперсного алмаза (УДА). Исходным веществом для получения суспензий являлся углерод, полученный методом промышленного детонационного синтеза из смеси тринитротолуол - гексоген 60/40. Порошок УДА выделялся из детонационного углерода путем удаления неалмазной фазы азотной кислотой при температуре 200-230 °С. Размеры нанокластеров УДА в порошке, используемом для приготовления суспензии,

составляли около 45 Å. В самой же суспензии размеры коллоидных частицы (агрегатов), были в диапазоне от 20 до 500 нм. Непосредственно перед нанесением суспензии на поверхность материала она подвергалась ультразвуковому воздействию на частоте 2.5 МГц в течение одного часа. Слои наноалмазов на подложках (кварц, кремний, сапфир, молибден, нержавеющая сталь) формировались путем нанесения суспензии с последующим выпариванием жидкой фазы.

Осаждение алмазной пленки методом горячей нити (образцы G88, G96).

Рост алмазных пленок проводился методом термического газозольного осаждения (HFCVD) из водородно-метановой смеси. Температура вольфрамовой спирали варьировалась от 2000 до 2300 °С, подложки от 550 до 850 °С, поток водорода составлял 500 sccm. Концентрация метана в водороде варьировалась от 0,5 до 2,5%. Накал вольфрамовой спирали измерялся оптическим пирометром, температура подложки - термопарой платина- платина-родий Pt – PtRh. Расстояние между вольфрамовой спиралью и поверхностью подложки составляло 8-10 мм.

Метод микроволнового (2,45 ГГц) разряда (образец D37).

Подложками служили оптически полированные кремниевые пластины n-типа ориентации (100) и плавленый кварц. Температура подложки контролировалась Pt-PtRh термопарой, вставленной в держатель подложки. Рост алмазных пленок осуществлялся из водородо – метановой смеси. Концентрация метана составляла 1-3%, расход водорода –250 sccm, давление 10-30 Торг, температура подложки ~700 °С при мощности микроволнового разряда ~300-500 W. Скорость роста алмазной пленки составляла 0.1-0.4 мкм/час.

Определение содержания водорода производилось методом вакуум-нагрева при температуре экстракции 530 °С и 750 °С. Измерения проводились с помощью анализатора водорода АВ-1. Подготовка прибора производилась в соответствии с требованиями ГОСТ 21132.1-98.

Характерная экстракционная кривая приведена на рисунке 1.

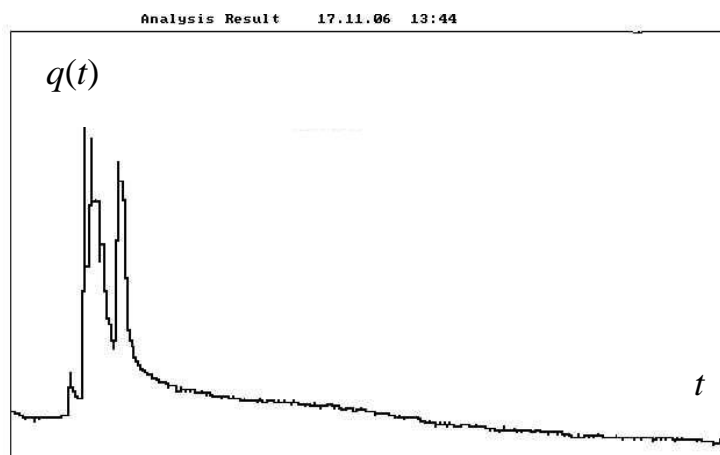


Рис. 1. Экстракционная кривая для образца наноалмазов D37. Температура экстракции 750 °С

Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Результаты анализа содержания водорода в образцах наноалмазов

Тип образца	Температура экстракции [°C]	Масса образца [мг]	Содержание водорода [млн ⁻¹]
G96/VD2	530	39,2	5058,0
	750		3072,4
D37	530	81,45	34,52
	750		94,21
G88/VD1	530	26,37	1380,2
	750		1059,4

Анализ результатов позволяет сделать несколько выводов:

1. «Естественные» концентрации водорода в наноалмазах в тысячи раз выше, чем в обычных материалах.

2. Имеется несколько энергий связи водорода – ловушек различной природы.

3. Наблюдается большой разброс в значениях естественных концентраций, следовательно, имеется значительная разница в наноструктуре представленных образцов, которая обеспечивает столь различные содержания водорода.

Поскольку наноматериалы отличаются от обычных прежде всего большим удельным вестом межзеренных границ, то огромные с точки зрения обычных материалов концентрации водорода можно объяснить только тем, что водород находится в межзеренной границе. Если бы он находился в зернах, то вряд ли мы наблюдали какую либо разницу с обычными материалами.

Следовательно, можно сделать предположение о том, что водород в наноматериалах находится в межзеренной границе и взаимодействует с поверхностью зерен.

Литература

1. Алексенский, А. Е. Влияние водорода на структуру ультрадисперсного алмаза / А. Е. Алексенский, [и др.] // ФТТ.-2000.-, том .42, №8.- с.1531-1534.
2. Silinskas, M. Hydrogen influence on the structure and properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited by direct ion beam / M. Silinskas, [и др.] // Thin Solid Films.-2008.- Vol. 516, № 8.- p. 1683-1692.
3. Wang, C. Nanocrystalline diamond embedded in hydrogenated fullerenelike carbon films / C. Wang, [и др.] // Journal of Applied Phys.-2008.-Vol. 103, № 5.- Art. Num. 056110.