

CLUSTER GROWTH MECHANISM OF NANOSTRUCTURED DIAMOND

Melnikova V.A.*

Technical center NAS of Ukraine,
13 Pokrovskaya str., Kiev, 04070 Ukraine

Introduction

The obtaining of diamond in thermodynamic unstable area of a constitutional diagram by the chemical vapor deposition (CVD) method bases on decomposition reactions of carbon materials on carbon and hydrocarbon radicals and condensation its in diamond modification on a substrate. There are created conditions for etching of stable graphite phase by an atomic hydrogen. The vapor deposition process is extremely sensitive to change of technological parameters, that allows to change structure and properties over a wide range. This is the diversity of morphologies. It is no full clearness in consideration of elementary growth processes CVD diamond films as yet [1,2]. The most unstudied materials are ballas-type diamond, in which the factor of a crystallographic anisotropy does not appear. The aim of this work is the research of the growth mechanism of the globular forms diamond.

Results and discussion

The diamond crystals and films were obtained from methane-hydrogen gas mixture (concentration methane 0.5-3 vol.%) by a hot filament CVD method at pressure of 15-60 mm Hg on substrates of a tungsten, silicon, sapphire, fluorite etc. at velocity deposition 1 $\mu\text{m}/\text{ч}$ (Fig.1). The X-ray diffraction analysis confirms a monophase constitution of these condensed films. The structure was studied by scanning and transmission electron microscopy by means of ionic thinning sample preparations. The globular diamond particles grow from vapor under high supersaturation, which occur at substrate temperatures in an interval 500-700°C. At lower temperatures form graphite and amorphous carbon, at higher - diamond in polyhedral shape.

The fine globular structure is shown on Fig.2. By microdiffraction and darkfield technique was established, that each globule is a polycrystal consisting from sectorial grains. The size sectors makes 5-10°, they are oriented randomly. The ballas-type globular CVD diamond can be relate to sphaerocrystalline structure due to radially-spicular and wedges-shaped forms of grains. Because as basic structural component is the

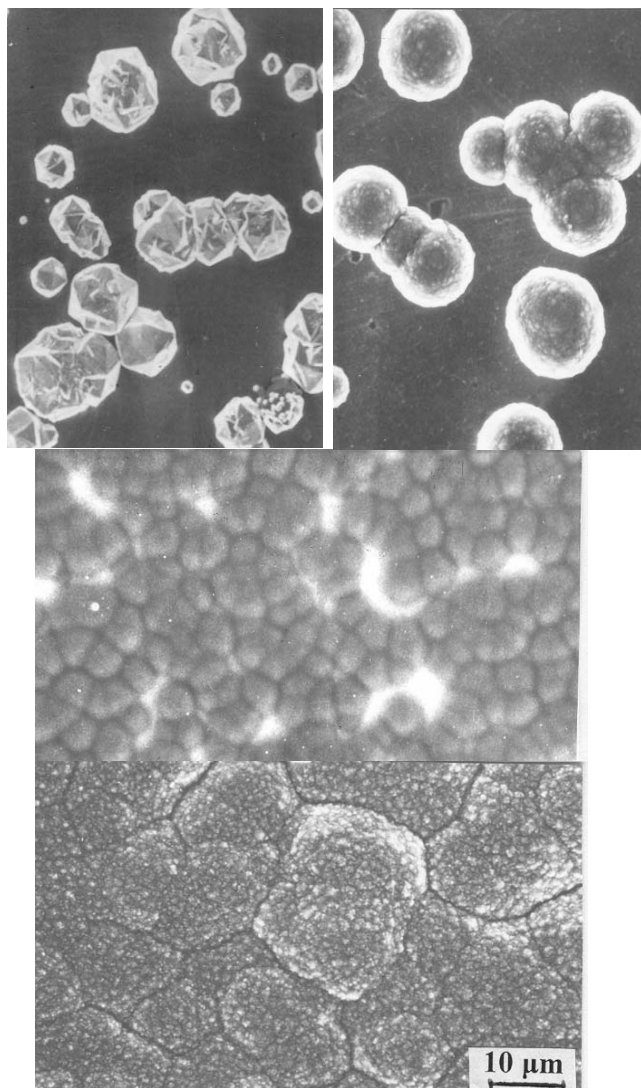


Fig.1. SEM images of the diamond crystals and films.

scattering coherent area of size about 100 nm, this diamond can be classified as nanocrystalline materials.

There are investigated the superficial structure (growth surface) of the films with different degree of continuous. On crystal boundaries are observed the smallest particles (clusters) of size 5-20 nm (Fig.3). The surface of globules is coated with a porous layer consisting of these clusters. At temperature lower 700°C the carbon nucleuses with sp^3 -hybridisation arise in

* E-mail: vmelnikova@ukr.net

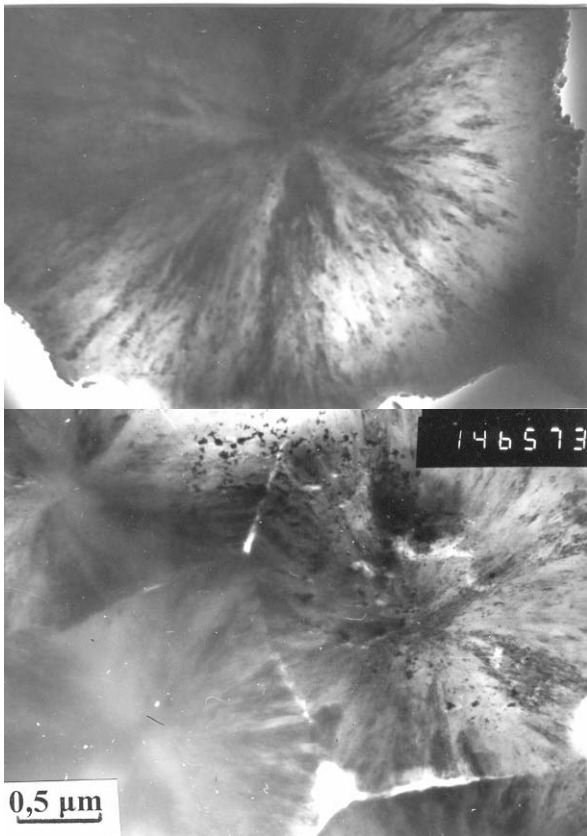


Fig.2. Spherulitic structure of CVD diamond films consist of globular crystals.

a gas phase. They form the growth centres on the surface substrate with distribution density 10^6 - 10^7 cm^{-2} as a results of process adsorption-desorption at the stage of nucleation.

Chemical vapor deposition of diamond films goes through four stages on time: nucleation, growth of nuclei, coalescence, formation of continuous layer. After rise of centers the clusters deposit on their rough surface, on the areas with negative curvature. The coalescence and coagulation develop in a system of interacting clusters in porous envelope around globules at the stage of the growth. The diamond crystal grows at the expense of absorption of clusters by their reorientation and recrystallization. The coalescence does not go on liquid-type mechanism, because diamond is characterised by very low diffusion coefficient. In this case appear fluctuation effects. At coagulation appear incoherent nanoparticles look as an accumulation of impurities. Therefore spherulitic films is far from a structural perfection and monodispersible condition. The grains size into globules varies in a broad interval from 5 up to 100 nm.

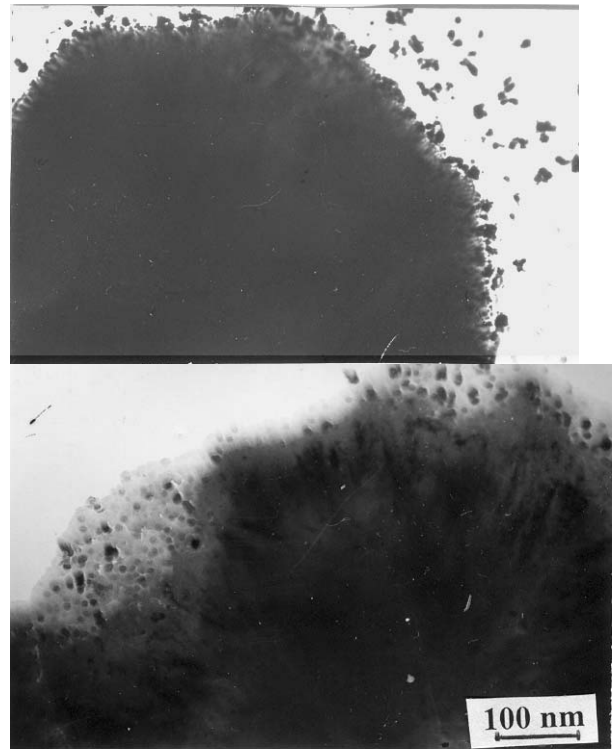


Fig.3. TEM images of distribution of clusters on a surface of sphaerocrystalline diamond by deposition from vapor phase.

Conclusions

It is ground of the data on a fine structure of diamond films was investigated the mechanism of nucleation and growth of globular crystals. As against the polyhedral shapes of diamond, when for growth it is necessary to create continuous steps for association of carbon, in this model the clusters occur in a gas phase, then connecting to diamond particles as whole. The offered model of diamond films growth can be explained in conformity with colloidal theory of nucleation.

References

1. Norgard C., Matthews A. Two step diamond growth for reduced surface roughness. *Diamond and Related Materials*, 1996; 5:332-337.
2. Ece M., Oral B., Patscheider J. Nucleation and growth of diamond films on Mo and Cu substrates. *Diamond and Related Materials*, 1996; 5:211-216.

КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА НАНОСТРУКТУРНОГО АЛМАЗА

Мельникова В.А.*

Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская 13, Киев, 04070 Украина

Введение

Получение алмаза в термодинамически нестабильной области диаграммы состояния методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) базируется на реакциях разложения углеродсодержащих веществ на углерод и углеводородные радикалы с последующей конденсацией атомов углерода в алмазной модификации на поверхности подложки. Для реализации этого механизма создаются условия, при которых термостабильный графит вытравливается атомарным водородом. Процесс газофазного осаждения чрезвычайно чувствителен к изменению технологических параметров, что позволяет в широких пределах изменять структуру и свойства конденсатов. В алмазных пленках поражает многообразие морфологических структур. Пока нет полной ясности в рассмотрении элементарных процессов роста CVD алмазных пленок [1,2]. Наименее изученными являются балласные формы алмаза, во внешней форме которых не проявляется фактор кристаллографической анизотропии. Задача данной работы заключалась в исследовании механизма роста глобулярных форм CVD алмаза.

Результаты и обсуждение

Из метано-водородной смеси (0,5-3 об.% метана) методом горячей нити (HFCVD) при давлениях 15-60 мм рт.ст. были получены алмазные кристаллы и пленки различной морфологии на подложках вольфрама, кремния, сапфира, флюорита при скорости осаждения 1мкм/ч (рис.1). Рентгеноструктурным анализом подтверждено монофазное состояние полученных конденсатов. Структура пленок была изучена методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием методики ионного утонения.

Алмазные тонкие пленки, состоящие из кристаллов глобулярных форм, растут из газовой фазы в условиях высоких пересыщений, которые создаются при температурах подложки в интервале 500-700°C. При более низких температурах кристаллизуются графит и аморфный углерод,

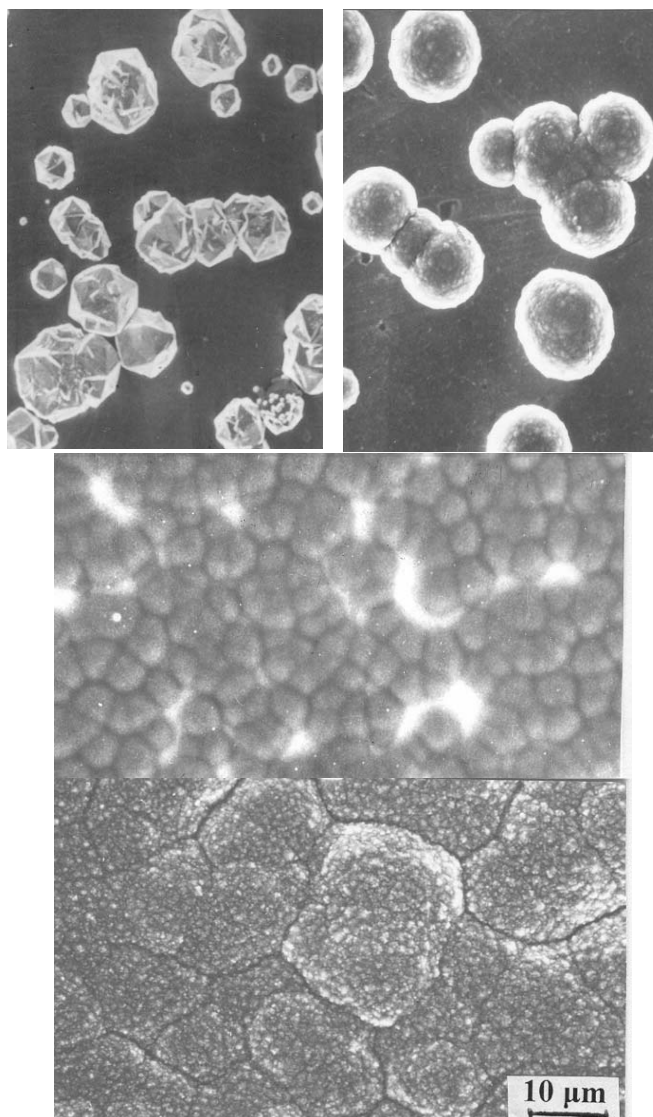


Рис.1. Микроструктура CVD алмазных кристаллов и пленок.

при более высоких - алмаз в полиэдрической форме. Тонкая структура глобул показана на рис.2. С помощью микродифракции и темнопольной методики установлено, что каждая частица представляет собой поликристалл, состоящий из секториально расположенных зерен. Разворот секторов составляет 5-10°, но друг относительно друга они ориентированы произвольно. Радиально-лучистое строение позволяет отнести глобулярные формы CVD

* E-mail: vmelnikova@ukr.net

алмаза к сферолитным структурам. Так как основной

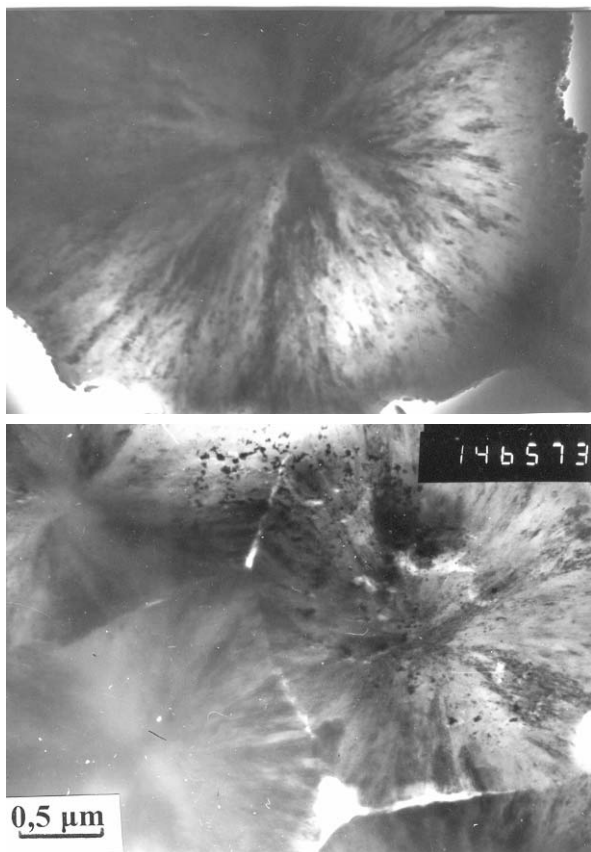


Рис.2. Сферолитная структура CVD алмаза.

структурной составляющей являются зерна размером около 100 нм, то по уровню дисперсности сферолитный алмаз относится к нанокристаллическим материалам.

Как показали исследования пленок различной степени сплошности, на края сферолитов обнаружены мельчайшие частицы (кластеры) размером 5-20 нм (рис.3). Поверхность глобул покрыта пористым рыхлым слоем из этих кластеров. При низкой температуре подложки зарождение кластеров алмазной модификации из углеродных атомов происходит в газовой фазе. На этапе нуклеации в результате процессов адсорбции-десорбции они образуют систему центров зарождения на подложке с плотностью распределения 10^6 - 10^7 см⁻². На этапе роста кластеры из газовой фазы осаждаются на шероховатую поверхность частиц, на участки с отрицательной кривизной. В системе взаимодействующих кластеров, которые образуют пористую оболочку вокруг глобул, происходят процессы коалесценции и коагуляции. Кристаллы алмаза растут за счет поглощения кластеров путем переориентации последних и перекристаллизации. Из-за очень низких коэффициентов диффузии в алмазе,

коалесценция не протекает по жидкоподобному механизму. В данном случае проявляются

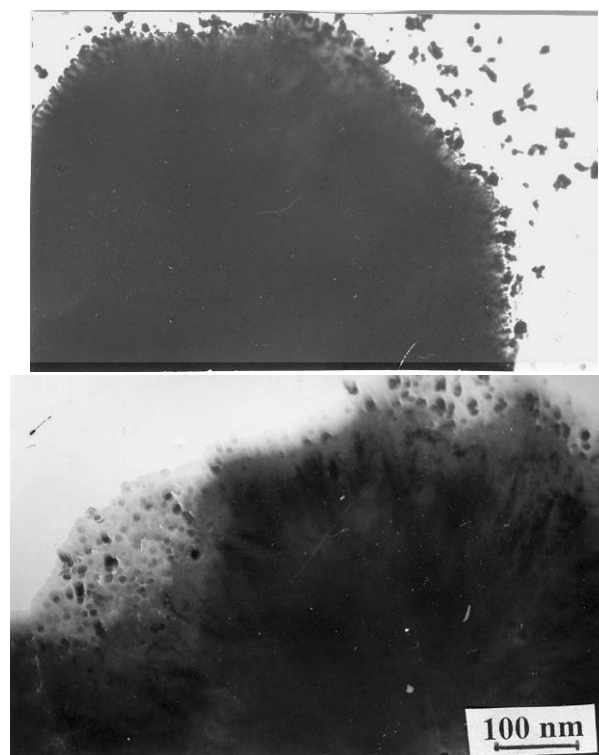


Рис.3. Распределение кластеров на поверхности алмазных сферолитов.

флуктуационные эффекты. При коагуляции кластеры оказываются некогерентно встроенными в структуру сферолита и выглядят как скопления примесей. Поэтому сферолитная структура, как и балласная, далека от совершенства и монодисперсности, размер зерен в глобулах меняется от 5 до 100 нм.

Выводы

На основании данных по тонкой структуре пленок был исследован механизм зарождения и роста конденсированного алмаза сферолитных форм. В отличие от полиэдрических форм алмаза, когда для роста необходимо создать незатухающие ступеньки для присоединения атомов углерода, в данной модели образование кластеров происходит в газовой фазе, поэтому рост осуществляется за счет присоединения их как целого к алмазным частицам. Предложенную модель зарождения и роста алмазных пленок можно отнести к разряду моделей коллоидной нуклеации.

Литература

1. Norgard C., Matthews A. Two step diamond growth for reduced surface roughness. *Diamond and Related Materials*, 1996;5:332-337.
2. Ece M., Oral B., Patscheider J. Nucleation and growth of diamond films on Mo and Cu substrates. *Diamond and Related Materials*, 1996;5:211-216.