

## بررسی تاثیر پارامترهای موثر در رشد نانو کریستال الماس با استفاده از دستگاه HFCVD

قرآن نویس ، محمود ؛ فتحی کناری ، محبوبه ؛ نصیری ، سعید

گروه نانو فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، حصارک بعد از میدان دانشگاه ، تهران

چکیدہ

در این پروژه با توجه به اینکه هدف پروژه بررسی وابستگی پارامترهای ساختاری به پارامترهای رشد و معرفی نقطه بهینه رشد می باشد، دو پارامتر زمان رشد و نسبت گازمتان به کل گازورودی به سیستم(+H+CH+CH) به عنوان پارامتر مستقل انتخاب شده و تغییرات پارامترهای ساختاری مانند میزان متوسط زبـری سطح، درصد کریستالیته و سایز کریستال الماس نسبت به این پارامترها بررسی شده است. در این پروژه از سیستم HFCVD به عنوان فرآیند و از گازهای کـرین دار ماننـد متان و گازهای رقیق کننده مانند هیدروژن استفاده شده است.

## Study of the effect of effective parameters on the growth of diamond nanocrystal using HFCVD

Ghoranneviss, Mahmood; Fathi kenari, Mahboubeh; Nasiri, Saeid

Nanophysics Department, Islamic Azad University, Tehran Science and Research Branch, Tehran<sup>1</sup>

## Abstract

Given the fact that the goal of the current paper is both to study how structural parameters depend on growth parameters and to introduce optimum point, the time of the growth and methane gas ratio to total entrance gas in system  $(CH_4/CH_4+H_2)$  were chosen as independent parameters and changes of the structural parameters like surface average roughness, crystallity percent and diamond crystal size have been studied regarding these parameters. In this project, HFCVD system has been employed as process,  $CH_4$  as carburized gas and  $H_2$  as a diluting gas.

ویژه خواص الکتریکی وابسته به کاربردهای الکترونی اش انجام گرفته است [۳]. رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD) برای رشد الماس در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فیلمان داغ رسوب گذاری بخار شیمیایی (HFCVD)[٤]، J، CVD پلاسما همانند میکروویو (MWCVD)[٥] یا جریان مستقیم زیرلایه های همبافت مانند (۲۰۰)[٥] به کار گرفته شده اند. در میان روش های گوناگون Si(۱۰۰) به کار گرفته شده اند. در میان موش های گوناگون CVD ، FCVD بحکی از رایج ترین روش بوده است. در طول سیستم HFCVD ، انواع گوناگون گاز شکل بوده است. در طول سیستم HFCVD ، انواع گوناگون گاز شکل بوده است. در ادول میلمان و برروی آن و انتقالشان به زیرلایه نقش مهمی را دررشد فیلم الماس بازی می کند[۷و۸]. به علت کارآیی بالا ، راحتی در اداره کردن و نیازهای ساده در تجهیزاتش،

مقدمه

رسوب گذاری فیلم های نانو کریستال الماس بخش بزرگی از توجهات را در سال های اخیر به خود جلب کرده است. گرچه کاربردهای بسیاری برای فیلم های میکروکریستالی الماس به ضخامت (سیا وجود دارند اما فیلم های نانوکریستالی الماس به ضخامت زیر mm<sup>1</sup>با تناوب بیشتری استفاده می شوند[۱]. الماس به خاطر خواص بی نظیرش از قبیل تحرک پذیری بالای الکترون و حفره، قدرت بالای میدان شکست و انرژی گاف بزرگ (eV ٥/٥) شناخته می شود و از اینرو یک ماده ساختاری ایده ال برای ابزارهای الکترونیکی با کارآیی بهتراست[۲]. به علاوه الماس یک ماده جذاب در زمینه های کاربردی بسیاری به علت سختی بالا و رسانندگی گرمایی بزرگش است و نیز خواص شیمیایی پایدار و مطالعات بسیاری که برروی رشد و خواص فیزیکی گوناگون به

HFCVD به طور گسترده ای در سنتز الماس استفاده شده است. تسهیلات HFCVD می تواند به آسانی به روز شود ، مانند به کار بردن بایاس مستقیم و DC پلاسما [۹و ۱۰]. **جزییات آزمایش** 

در این پروژه نمونه ها ویفرهای (۱۰۰)Si نوع p در ابعاد ۱cm×۱cm

به هنگام تغییر زمان رشد؛ نسبت شار مجموع گازهای ورودی به سیستم ثابت وهمچنین به هنگام تغییرنسبت شار مجموع گازهای ورودی به سیستم ثابت باقی می ماند.

جدول ۱. شرایط دستگاه در مرحله Etching

P <sub>o</sub>	Dis <sub>f</sub>	P <sub>w</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>f</sub>	Gas Flow
(Torr)	(mm)	(Torr)	(°C)	(°C)	(sccm)
۰۵	۱.	۵_۲	00.	17	۱۰۰

ابتدا نمونه ها را در دستگاه آلتراسونیک<sup>۱</sup> با استون، اتانول و آب مقطر هرکدام به مدت ۱۰دقیقه فرا صوتی می کنیم، تا نمونه ها ازهر گونه آلودگی پاک شوند. سپس نمونه ها را بوسیله دستگاه HFCVD به مدت ۱۵دقیقه با گاز H<sub>۲</sub> حکاکی (یا Etching) می کنیم. شرایط دستگاه در این مرحله در جدول۱، در زیر آمده است.

در مرحله رشد، ابتدا زمان رشد در ٤ نمونه اول را به ترتیب در ۱۵، ۳۰، ٤٥ و ۲۰ دقیقه در دستگاه HFCVD تغییر داده ایم. سپس در ٤ نمونــه دوم نســبت شــارگازهای ورودی بـه سیســتم ( ۲۲۰ ۲۲۰ CH+ H۲ ) را بـه ترتیـب در ۱/۱۰، ۱/۹، ۸/۸ و ۱/۷ تغییرداده ایم. {مخلوطی از گازهای ۲۲۰ها++CH<sup>\*</sup> CH<sup>\*</sup> ۲۰۱۶ به نسبت تغییرداده ایم. {مخلوطی از گازهای ۳۰ sccm ازگاز ۲۰۱۶ (درمجموع ۱/۱۰ یعنی ۲۷۰ sccm ازگاز ۲۰ و ۱/۱۰ در ایـن مرحله در جـدول ۲ در زیر آمده است.

جدول ۲. شرایط دستگاه در مرحله رشد

P <sub>o</sub>	Dis <sub>f</sub>	P <sub>w</sub>	T <sub>s</sub>	T <sub>f</sub>	Gas Flow
(Torr)	(mm)	(Torr)	(°C)	(°C)	(sccm)
۱۵	۱.	۱.	Ŷ••	۲۰۰۰	

<sup>1</sup> ultrasonic

سرانجام پس از رشـد لايـه نـانو الماسـي بـرروي نمونـه هـا، آناليزهاي AFM,RAMAN,XRD انجام شد.

نتايج و بحث

نتیجه آنالیز AFM انجام گرفته برروی کلیه نمونه ها پس از حکاکی (یا Etching) که در شکل ۱ آمده است، نشان می دهد که میزان زبری متوسط سطح برابر با ۱۱/۷٦۲۱ نانومتر است. مشاهده می کنیم که بعد از فرایند Etching متوسط زبری سطح افزایش یافته است که به معنی افزایش مراکز هسته زایی برروی سطح است. این امر نشانگر اینست که فرایند رشد امکان پذیر است. اگر زبری مناسب برروی سطح نداشته باشیم و سطح صاف باشد، آنگاه فرایند رشد به دلیل عدم وجود مراکز هسته زایی بسیار مشکل و حتی در مواقعی غیر ممکن می شود.



شکل ۱. تصویر سه بعدی AFM از سطح نمونه پس از Etching

آنالیز AFM انجام شده برروی نمونه ها در زمان های رشد به ترتیب ۱۵، ۳۰، ٤٥ و ۲۰ دقیقه نشان می دهند که میزان زبری متوسط در سطوح آنها به ترتیب برابر ۱۳/۰۱۲۱ ، ۱۲/۱۷۲۳ ، ۱۲/٦٣٦٦ و ۱۵/٦۳۳۲ نانومتر است. تصویر AFM مربوط به نمونه رشد یافته در ۳۰ دقیقه در شکل۲ در زیر آمده است.



شکل ۲. تصویر سه بعدی AFM از سطح نمونه پس از ۳۰ دقیقه رشد

www.SID.ir

هرگاه نمودار زبری متوسط سطح مربوط به ایـن ٤ نمونـه بـر حسب زمان رشد را در یک دستگاه رسم کنیم، با نمودار ۱ در زیـر مواجه می شویم.



نمودار ۱. زبری متوسط سطح مربوط به ٤ نمونه اول بر حسب زمان رشد

با توجه به نمودار و تصاویر AFM به دست آمده، مشاهده می کنیم که با افزایش زمان از ۱۵ به ۳۰ دقیقه؛ هسته های اولیه ایجاد شده رشد یافته اند و به این ترتیب منجر به افزایش زبری سطح شده و از طرفی با توجه به هسته زایی های مجدد که در طول فرايند اتفاق افتاده است منجر به ايجاد ذرات جديد شده است و از اینرو ما شاهد افزایش تعداد ذرات و نیز کاهش محدوده ذرات بوده ایم که در نتیجه همه این موارد باعث می شود تا زبری سطح افزایش یابد. اما با افزایش زمان به ٤٥ دقیقه؛ افزایش محدوده ذرات و نیز افزایش میانگین سایز ذرات به دلیل رشد ذرات و همپوشانی برخی ذرات با یکدیگر تعداد ذرات کاهش یافته و سطح از نظر زبری با کاهش مواجه می شود. در ادامه با افزایش زمان به ٦٠ دقيقه؛ علاوه بر افزايش محدوده سايز ذرات، تعداد ذرات نيز افزایش یافته و باعث افزایش زبری سطح می شود (هسته زایی مجدد موثرتر). آنالیز AFM انجام شده برروی نمونه ها در نسبت های گازی به ترتیب ۱/۱۰، ۱/۹، ۱/۹ و ۱/۷ نشان می دهند که میزان زبری متوسط در سطوح آنها به ترتیب برابر ۱٦/۱۷۲۳ ، ۱۲/۸۸۷۱ ، ۱۲/٦۲۲۵ و ۱۲/۲۸٤۲ نانومتر است. کمترین میزان زبری را در نمونه رشد داده شده در نسبت ۱/۷ ملاحظه می کنیم. تصویر AFM مربوط به این نمونه در شکل۳ در زیر آمده است.



شکل ۳. تصویر سه بعدی AFM از سطح نمونه در نسبت ۱۸۷ هرگاه نمودار زبری متوسط سطح مربوط به این ٤ نمونه بر حسب نسبت های گازی را رسم کنیم، با نمودار ۲ مواجه می شویم.



نمودار ۲. زبری متوسط سطح مربوط به ٤ نمونه دوم بر حسب نسبت گازی

با توجه به نمودار و تصاویر AFM به دست آمده، مشاهده می کنیم که در بازه نسبت ۱/۹–۱/۱۰؛ باافزایش نسبت متان به کل گاز، منجر به افزایش هسته زایی هایی شده که می تواند در کنار رشد کریستال های قبلی، کریستال های جدید رشد کرده و باعث کاهش زبری سطح شود. در برخی نقاط هم این رشد باعث همپوشانی کریستال ها شده و کاهش زبری سطح را به دنبال داشته باشد. در بازه نسبت ۱/۹–۱/۹ و۱/۷–۱/۸؛ نیز بنا به دلایل قبل، با کاهش زبری مواجه هستیم. با این تفاوت که تغییرات و اثربخشی دراین موردبا شدت کمتری همراه است. این کاهش شدت می تواند مربوط به رشد هسته های مجددی شده که در این افزایش نسبت متان و افزایش رادیکال های ساختاری کریستالی الماسی، مدت زمان کمتری را برای نوآرایی داشته و ازاین رده با افزایش رادیکال های کربن، ساختارهای گرافیتی بیشتری درکنار ساختارهای الماسی تشکیل می شوند که این امرمنجربه کاهش شدت زبری سطح می شود. آنالیز RAMAN انجام شده برروی نمونه ها در زمان های رشد به ترتیب ۱۵، ۳۰، ٤٥ و ٦٠ دقیقه نشان می دهند که در نمونه  $cm^{-1}$  اولD الماسی $(I_G)$  در  $(I_G)$  ۱۳٤۳  $em^{-1}$  و G گرافیتی  $(I_G)$  در

۱۵۸۳ ، در نمونه دوم  $I_{\rm D}$  در <sup>-</sup>۱۳۲۱ و  $I_{\rm G}$  در <sup>-</sup>۱۵۷۹ ، در نمونه نمونه سوم  $I_{\rm D}$  در <sup>-</sup>۱۳۲۱ و  $I_{\rm G}$  در <sup>-</sup>۱۵۹۰ و در نمونه رمونه سوم  $I_{\rm D}$  در <sup>-</sup>۱۳۲۱ و  $I_{\rm G}$  در <sup>-</sup>۱۵۹۰ مشاهده می شود. چهارم  $I_{\rm D}$  در <sup>-</sup>۱۳۲۰ و  $I_{\rm G}$  در <sup>-</sup>۱۵۸۲ مشاهده می اید و در درصد کریستالیته از فرمول زیر به دست می آید و یکی از نتایج آنالیز RAMAN است [۱۱].

(درصد کریستالیته)  $La = \epsilon \ell / I_D/I_G$  (درصد کریستالیته)  $I_D$ ,  $I_G$  (درصد کریستالیته) هرگاه مقادیر  $I_D$ ,  $I_G$  ,  $I_G$  از نمودارهای RAMAN به دست آورده را در فرمول (۱) قرار دهیم، درصد کریستالیته مربوط به هرکدام از زمان های رشد را می توان محاسبه کرد. نمودار درصد کریستالیته بر حسب زمان رشد در نمودار ۳ در زیر آمده است.



نمودار ۳. درصد کریستالیته مربوط به ٤ نمونه اول بر حسب زمان رشد

با توجه به شکل مشاهده می کنیم که در بازه زمانی ۳۰ -۱۵ دقیقه ؛ هسته های اولیه شروع به رشد می کننـد و درصـد بالاتری از کریستال ها شکل می گیرند. در بازه زمانی ٤٥-۳٠ و ٦٠-٤٥ دقيقه؛ با افزايش زمان، هسته هاي ثانويه شكل مي گیرند. به دلیل شکل گیری این هسته های ثانویه ، استرس (فشارداخلی) برروی کریستال های تشکیل شده افزایش می یابد که مانع از گسترش شکل گیری کریستال های جدید می شود ومانع رشد بیشتر کریستال های اولیه و حتی در مواقعی که این استرس زیاد باشد، باعث ترک خوردگی کریستال های شکل گرفته می شود. آنالیز RAMAN انجام شده برروی نمونه ها در نسبت های گازی به ترتیب ۱/۱۰، ۱/۹، ۱/۹ و ۱/۷ نشان می دهند که در نمونه اولD الماسی (I<sub>D</sub>) در ۱۳۰۱ cm<sup>-۱</sup> و G گرافیتی (I<sub>G</sub>) در ۱۵۵۸ cm<sup>-۱</sup> ، در نمونه دوم  $I_D$  و היא איז א אין אין אין א גע א אין א אין א אין א ווא אין א  $I_G$  . א ווא  $I_D$  ווא  $I_D$  אין א  $I_D$  در '۱۲۹۹ در IG و در نمونـه چهارم  $I_G$  در '۱۲۹۹ در  $I_G$ در 'IT۰۲ cm<sup>-۱</sup> وI<sub>G</sub> در 'Ioov cm<sup>-۱</sup> مشاهده می شود. هرگاه

نمودار درصد کریستالیته را بر حسب نسبت های گازی رسم



نمودار ٤. درصد كريستاليته مربوط به ٤ نمونه دوم بر حسب نسبت گازي

با توجه به نمودار مشاهده می کنیم که در بازه نسبت ۱/۹-با افزایش درصد متان، میزان رادیکال ها نیز افزایش می یابد که منجر به رشد سریعتر هسته ها و در نتیجه کریستالیته بیشتر می شود. در بازه نسبت ۱/۸–۱/۹؛ با افزایش متان، میزان گاز متان افزایش می یابد اما با توجه به اینکه این افزایش بدون افزایش انرژی وارد به مولکول های متان است، درنتیجه نسبت رادیکال متان (متیلن) به متان خام کاهش می یابد که این امر منجر به کاهش نوبه خود دایموثر و یا افزایش برخوردهای غیر موثر می شود که به بازه نسبت ۱/۷–۱/۸؛ نیز به دلایل ذکر شده در بالا روند کاهش بازه نسبت ۱/۷–۱/۸؛ نیز به دلایل ذکر شده در بالا روند کاهش این دو نسبت بسیار به هم نزدیک است. در آنالیز RRD با محاسبه و قرار دادن این مقدار در فرمول شرر می توان اندازه کریستال را و قرار دادن این مقدار در فرمول شرر می توان اندازه کریستال را

اندازه کریستال =  $\cdot/9 \lambda$  (FWHM Cos $\theta$ ) (۲)

 $\lambda$  ( ل طول موج پرتو تابیده شده به نمونه است که برابر با ۱.۷۹ آنگستروم است.) از نتایج آنالیز XRD انجام شده برروی نمونه ها در زمان های رشد به ترتیب ۱۵، ۲۰، ٤٥ و ۲۰ دقیقه (با توجه به شکل ٤ و محاسبه سایز کریستال الماسی و گرافیتی با استفاده از فرمول(۲) هر نمونه که به دلیل محدودیت صفحات در اینجا ذکر نشده اند) مشخص شده است که در ۱۵ تا ۳۰ دقیقه ؛ شدت و اندازه FWHM قله های الماسی کاهش می یابد بنابراین سایز

کریستالیته افزایش می یابد. در ٤٥-۳۰ دقیقه؛ با کاهش بیشتر شدت قله های الماسی مواجه هستیم (برای بررسی دقیق تر، باید آنالیز زاویه به زاویه انجام دهیم) و مشاهده می کنیم که قله های الماسی قابل مشاهده ای وجود ندارد. اندازه FWHM افزایش یافته در نتیجه سایز کریستال کاهش می یابد که البته مربوط به کربن و بعضاً گرافیت است. در زمان ٢٠-٤٥ دقیقه؛ هم تعداد قله های الماسی و هم شدت این قله هاافزایش می یابد. در این مورد FWHM قله های گرافیتی هم کاهش و هم افزایش یافته است. در مورد FWHM قله های الماسی در مقایسه با زمان ٤٥ دقیقه (که قله الماسی قابل توجهی وجود ندارد)افزایش یافته است، از طرفی در مقایسه با زمان ٣٠ دقیقه، FWHM قله های الماسی افزایش یافته است (از ١٨٥ به ٢٢.١نانومتر)، بنابراین سایز کریستالیته الماس کاهش می یابد.



شکل ٤. نتایج آنالیز XRD ٤ نمونه اول در زمان های مختلف رشد

نتایج آنالیز XRD انجام شده برروی نمونه ها در نسبت های گازی به ترتیب ۱/۱۰، ۱/۱۹، ۸/۱ و ۱/۷ (با توجه به شکل ۵ و محاسبه سایز کریستال الماسی و گرافیتی هر نمونه که در اینجا ذکر نشده است) نشان می دهد که در نسبت ۱/۹–۱/۱۰؛ شدت قله های الماسی کاهش می یابد. اندازه FWHM قله های الماسی نیز کاهش می یابد، بنابراین سایز کریستال الماس افزایش می یابد. در نسبت ۱/۸–۱/۹؛ با کاهش بیشتر شدت قله های الماسی مواجه هستیم (برای بررسی دقیق تر، باید آنالیز زاویه به زاویه انجام دهیم). در این حالت مشاهده می کنیم که قله های الماسی قابل مشاهده ای وجود ندارد. اندازه FWHM افزایش یافته در نتیجه

سایز کریستال کاهش می یابد که البته مربوط به گرافیت است. در نسبت ۱/۷–۱/۸؛ هم تعداد قله های الماسی و هم شدت این قله ها افزایش می یابد. در این مورد FWHM قله های الماسی (در مقایسه با نسبت ۱/۹) افزایش یافته است بنابراین سایز کریستال الماس کاهش می یابد.



خلاصه

بالاترین میزان زبری در زمان های ۳۰ دقیقه (با مقدار ۱۹.۱۷) و ۲۰ دقیقه (با مقدار ۱۵.۱۳) و درنسبت گازی (۲۰۹<sub>+</sub>+۲<sub>+</sub>) ۱/۱۰ (CH<sub>1</sub>/CH<sub>1</sub>) به دست آمده است. بنابراین در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر برای ساختن ابزارهای سایشی و اصطکاکی مناسبند. بالاترین درصد کریستالیته در زمان های ۱۵دقیقه (با مقدار ٪۳۲۰) و ۳۰ دقیقه (با مقدار ٪۲۰۹۲) و درنسبت گازی (۲۰۲<sub>+1</sub>+۲) ۹/۱ (با مقدار ٪۳۰۰۹) به دست آمد. بنابراین در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر برای ساختن ابزارهای برش و استفاده مقدار ٪۲۰۹۲) به دست آمد. بنابراین در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر برای ساختن ابزارهای برش و استفاده زمان رشد ۳۰ دقیقه (با مقدار ۲۰۹۲ نانومتر) و در نسبت گازی زمان رشد دا در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر در بنابراین در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر در موارد تجاری و جواهرسازی مناسب ترند. از طرفی در این آزمایش در مرحله پیش رفتار با زیرلایه، از هیچ دستگاه مکانیکی یا مخلوط

پودر الماس برای خراش برروی زیرلایه و ایجاد مراکز هسته زایی

استفاده نشده است.

## مرجع ها

- [1] H.Li, Hak-Joo, Jong-Keuk Park, Young-Joon Baik, Gyu.WeanHwang, Jeung-Hyun Jeong, Wook-Seong Lee.
- [<sup>7</sup>] Y.L.Li, Z.L.Wang, Q.Wang, X.X.Xia, J.J.Li, C.Z.Gu.
- [<sup>\*</sup>] J.E.Field, "*The properties of natural and synthetic diamond*", Academic press, New York, (1992).
- [\*] H.S.Liu, D.S.Sandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth" 1995.
- [4] S.D.Wolter, B.R.Stone, J.T.Glass, P.J.Ellis, D.S.Buhaenko, C.E.Jenkins, P.Southworth, *Appl.phys,let.*62(1993) 1215.
- [<sup>†</sup>] J.C.Angus, C.C.Hayman, *Science* **241**(1998) 913.
- [Y] H.Rau, F.Picht, J.Mater. Res.7(1992) 934.
- [^] D.W.Kweon, J.Y.Lee, D.Kim, J.Apll, phys.69(1991) 8329.
- [<sup>4</sup>] T.Dikonimos Makris, R.Giorgi, N.Lisit, L.Pilloni, E.Salernitano, *Diamond Relat.Mater.***14**(2005) 318.
- [``] CS.Cojocaru, M.Larijani, D.S.Misra, M.K.Singh, P.Veis, F.Le Normand, *Diamond relat.Mater.*13(2004) 270.
- [11] F.Tuinstra, J.L.J.Koening, chem.phys. 53,1126(1970).