

بررسی تاثیر پارامترهای موثر در رشد نانوکریستال الماس با استفاده از دستگاه HFCVD

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

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

چکیده

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 (CH_4/CH_4+H_2) به عنوان پارامتر مستقل انتخاب شده و تغییرات پارامترهای ساختاری مانند میزان متوسط زبری سطح، درصد کریستالیت و سایز کریستال الماس نسبت به این پارامترها بررسی شده است. در این پروژه از سیستم HFCVD به عنوان فرآیند و از گازهای کربن دار مانند 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, Tehran¹

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, crystallinity 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.

مقدمه

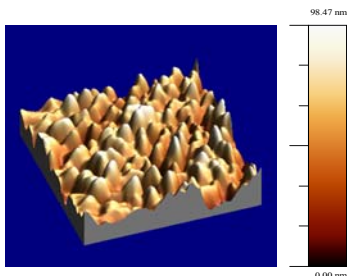
ویژه خواص الکتریکی وابسته به کاربردهای الکترونی اش انجام گرفته است [۳]. رسوب گذاری بخار شیمیایی (CVD) برای رشد الماس در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فیلمان داغ رسوب گذاری بخار شیمیایی (HFCVD) [۴] ، CVD پلاسما همانند میکروویو (MWCVD) [۵] یا جریان مستقیم (DC-CVD) [۶] برای رشد فیلم های پلی کریستال الماس بر روی زیرلایه های همبافت مانند Si(۱۰۰) به کار گرفته شده اند. در میان روش های گوناگون CVD ، HFCVD یکی از رایج ترین روش ها به سبب هزینه سرمایه ای پایین و توانایی افزایش مقیاس اش بوده است. در طول سیستم HFCVD ، انواع گوناگون گاز شکل گرفته در نزدیک فیلمان و بر روی آن و انتقالشان به زیرلایه نقش مهمی را در رشد فیلم الماس بازی می کند [۷و۸]. به علت کارایی بالا ، راحتی در اداره کردن و نیازهای ساده در تجهیزاتش،

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 ۱mm وجود دارند اما فیلم های نانوکریستالی الماس به ضخامت زیر $1\mu m$ 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 (۵/۵ eV) شناخته می شود و از اینرو یک ماده ساختاری ایده ال برای ابزارهای الکترونیکی با کارایی بهتر است [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 بر روی رشد و خواص فیزیکی گوناگون به

سرانجام پس از رشد لایه نانو الماسی بر روی نمونه ها، آنالیزهای AFM, RAMAN, XRD انجام شد.

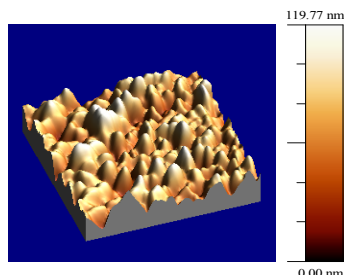
نتایج و بحث

نتیجه آنالیز AFM انجام گرفته بر روی کلیه نمونه ها پس از حکاکی (یا Etching) که در شکل ۱ آمده است، نشان می دهد که میزان زبری متوسط سطح برابر با ۱۱/۷۶۲۱ نانومتر است. مشاهده می کنیم که بعد از فرایند Etching متوسط زبری سطح افزایش یافته است که به معنی افزایش مراکز هسته زایی بر روی سطح است. این امر نشانگر اینست که فرایند رشد امکان پذیر است. اگر زبری مناسب بر روی 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 بر روی نمونه ها در زمان های رشد به ترتیب ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه نشان می دهند که میزان زبری متوسط در سطوح آنها به ترتیب برابر ۱۳/۰۱۲۱، ۱۶/۱۷۲۳، ۱۲/۶۳۶۶ و ۱۵/۶۳۳۲ نانومتر است. تصویر AFM مربوط به نمونه رشد یافته در ۳۰ دقیقه در شکل ۲ در زیر آمده است.



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

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 [۹ و ۱۰].

جزئیات آزمایش

در این پروژه نمونه ها ویفرهای Si(۱۰۰) نوع p در ابعاد ۱cm × ۱cm هستند. به هنگام تغییر زمان رشد؛ نسبت شار مجموع گازهای ورودی به سیستم ثابت و همچنین به هنگام تغییر نسبت شار مجموع گازهای ورودی به سیستم ثابت باقی می ماند.

جدول ۱. شرایط دستگاه در مرحله Etching

P _o (Torr)	Dis _f (mm)	P _w (Torr)	T _s (°C)	T _f (°C)	Gas Flow (sccm)
۱۰ ^{-۵}	۱۰	۵-۲	۵۵۰	۱۷۰۰	۱۰۰

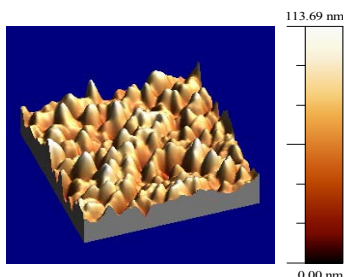
ابتدا نمونه ها را در دستگاه آلتراسونیک^۱ با استون، اتانول و آب مقطر هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه فرا صوتی می کنیم، تا نمونه ها از هر گونه آلودگی پاک شوند. سپس نمونه ها را بوسیله دستگاه HFCVD به مدت ۱۵ دقیقه با گاز H_۲ حکاکی (یا Etching) می کنیم. شرایط دستگاه در این مرحله در جدول ۱، در زیر آمده است.

در مرحله رشد، ابتدا زمان رشد در ۴ نمونه اول را به ترتیب در ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه در دستگاه HFCVD تغییر داده ایم. سپس در ۴ نمونه دوم نسبت شار گازهای ورودی به سیستم (CH_۴/CH_۴+H_۲) را به ترتیب در ۱/۱۰، ۱/۹، ۱/۸ و ۱/۷ تغییر داده ایم. {مخلوطی از گازهای CH_۴/CH_۴+H_۲ به نسبت ۱/۱۰ یعنی ۲۷۰ sccm از گاز H_۲ و ۳۰ sccm از گاز CH_۴ (در مجموع ۳۰۰ sccm)}. مشخصات دستگاه در این مرحله در جدول ۲ در زیر آمده است.

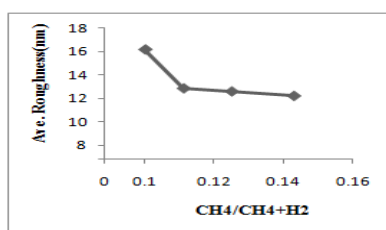
جدول ۲. شرایط دستگاه در مرحله رشد

P _o (Torr)	Dis _f (mm)	P _w (Torr)	T _s (°C)	T _f (°C)	Gas Flow (sccm)
۱۰ ^{-۵}	۱۰	۱۰	۶۰۰	۲۰۰۰	۳۰۰

^۱ ultrasonic



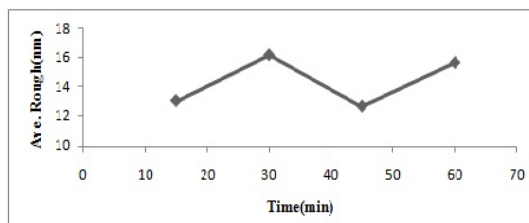
شکل ۳. تصویر سه بعدی AFM از سطح نمونه در نسبت ۱/۷ هرگاه نمودار زبری متوسط سطح مربوط به این ۴ نمونه بر حسب نسبت های گازی را رسم کنیم، با نمودار ۲ مواجه می شویم.



نمودار ۲. زبری متوسط سطح مربوط به ۴ 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؛ با افزایش 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 ۱/۸-۱/۹ و ۱/۸-۱/۷؛ نیز بنا به دلایل قبل، با کاهش زبری مواجه هستیم. با این تفاوت که تغییرات و اثربخشی در این مورد با 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 از این رده با افزایش رادیکال های کربن، ساختارهای گرافیتی بیشتری در کنار ساختارهای الماسی تشکیل می شوند که این امر منجر به کاهش شدت زبری سطح می شود. آنالیز RAMAN انجام شده بر روی نمونه ها در زمان های رشد به ترتیب ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه نشان می دهند که در نمونه اول D الماسی (I_D) در 1343 cm^{-1} و G گرافیتی (I_G) در cm^{-1}

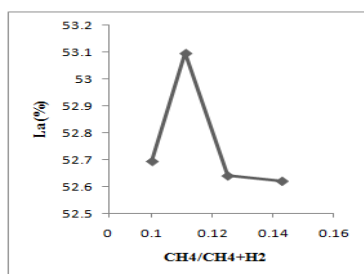
هرگاه نمودار زبری متوسط سطح مربوط به این ۴ نمونه بر حسب زمان رشد را در یک دستگاه رسم کنیم، با نمودار ۱ در زیر مواجه می شویم.



نمودار ۱. زبری متوسط سطح مربوط به ۴ 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 فرایند اتفاق افتاده است منجر به ایجاد ذرات جدید 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 ۴۵ 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 ۶۰ دقیقه؛ علاوه بر افزایش محدوده سایز ذرات، تعداد ذرات نیز افزایش یافته و باعث افزایش زبری سطح می شود (هسته زایی مجدد موثرتر). آنالیز AFM انجام شده بر روی نمونه ها در نسبت های گازی به ترتیب ۱/۱۰، ۱/۹، ۱/۸ و ۱/۷ نشان می دهند که میزان زبری متوسط در سطوح آنها به ترتیب برابر $16/1723$ ، $12/8871$ ، $12/6225$ و $12/2842$ 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 شکل ۳ در زیر آمده است.

نمودار درصد کریستالیت را بر حسب نسبت های گازی رسم کنیم، نمودار ۴ در زیر به دست می آید.



نمودار ۴. درصد کریستالیت مربوط به ۴ نمونه دوم بر حسب نسبت گازی

با توجه به نمودار مشاهده می کنیم که در بازه نسبت ۱/۹-۱/۱۰؛ با افزایش درصد متان، میزان رادیکال ها نیز افزایش می یابد که منجر به رشد سریعتر هسته ها و در نتیجه کریستالیت 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، در نتیجه نسبت رادیکال متان (متیلن) به متان خام کاهش می یابد که این امر منجر به کاهش برخورد های موثر و یا افزایش برخوردهای غیر موثر می شود که به نوبه خود باعث کاهش درصدی از میزان کریستالیت می شود. در بازه نسبت ۱/۷-۱/۸؛ نیز به دلایل ذکر شده در بالا روند کاهش درصد کریستالیت به شدت کمتری ادامه دارد و درصد کریستالیت این دو نسبت بسیار به هم نزدیک است. در آنالیز XRD با محاسبه پهنای نصف ماکزیمم ارتفاع (FWHM) با کمک نرم افزار origin و قرار دادن این مقدار در فرمول شرر می توان اندازه کریستال را در هر مورد به دست آورد.

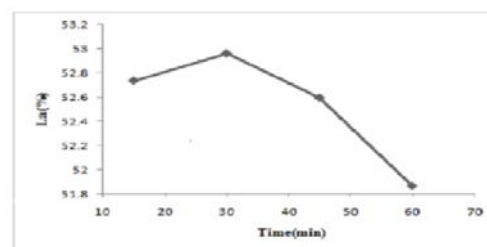
$$(2) \quad \lambda = \frac{0.9}{FWHM \cos \theta} \quad \text{اندازه کریستال}$$

(λ طول موج پرتو تابیده شده به نمونه است که برابر با ۱.۷۹ آنگستروم است.) از نتایج آنالیز XRD انجام شده بر روی نمونه ها در زمان های رشد به ترتیب ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه (با توجه به شکل ۴ 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

در نمونه دوم در 1321 cm^{-1} و I_G در 1579 cm^{-1} ، در نمونه سوم در 1321 cm^{-1} و I_G در 1590 cm^{-1} و در نمونه چهارم در 1320 cm^{-1} و I_G در 1582 cm^{-1} مشاهده می شود. درصد کریستالیت از فرمول زیر به دست می آید و یکی از نتایج آنالیز RAMAN است [۱۱].

$$(1) \quad La = \frac{I_D}{I_G} \quad \text{(درصد کریستالیت)}$$

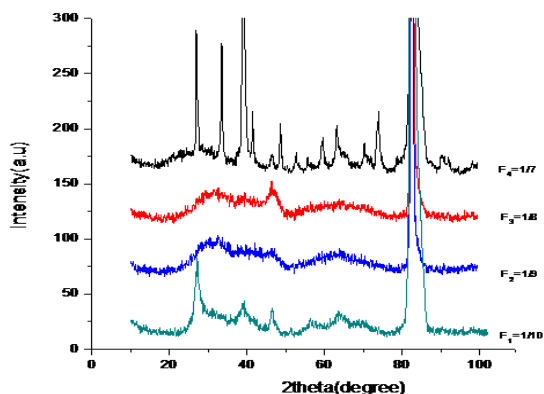
هرگاه مقادیر I_G ، I_D را از نمودارهای RAMAN به دست آورده را در فرمول (۱) قرار دهیم، درصد کریستالیت مربوط به هر کدام از زمان های رشد را می توان محاسبه کرد. نمودار درصد کریستالیت بر حسب زمان رشد در نمودار ۳ در زیر آمده است.



نمودار ۳. درصد کریستالیت مربوط به ۴ 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 کنند و درصد بالاتری از کریستال ها شکل می گیرند. در بازه زمانی ۴۵-۳۰ و ۶۰-۴۵ دقیقه؛ با افزایش زمان، هسته های ثانویه شکل می گیرند. به دلیل شکل گیری این هسته های ثانویه، استرس (فشار داخلی) بر روی کریستال های تشکیل شده افزایش می یابد که مانع از گسترش شکل گیری کریستال های جدید می شود و مانع 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 بر روی نمونه ها در نسبت های گازی به ترتیب ۱/۱۰، ۱/۹، ۱/۸ و ۱/۷ نشان می دهند که در نمونه اول D الماسی (I_D) در 1301 cm^{-1} و I_G گرافیتی در 1558 cm^{-1} ، در نمونه دوم I_D در 1306 cm^{-1} و I_G در 1576 cm^{-1} ، در نمونه سوم I_D در 1299 cm^{-1} و I_G در 1554 cm^{-1} و در نمونه چهارم I_D در 1302 cm^{-1} و I_G در 1557 cm^{-1} مشاهده می شود. هرگاه

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.

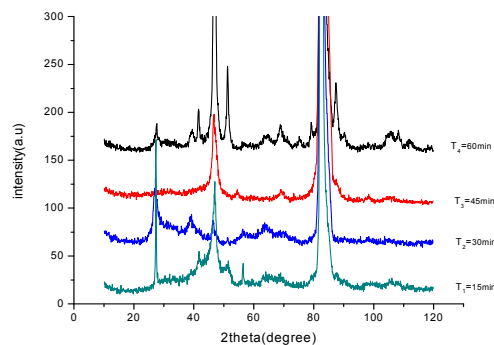


شکل ۵. نتایج آنالیز XRD ۴ نمونه دوم در نسبت های گازی

خلاصه

بالاترین میزان زبری در زمان های ۳۰ دقیقه (با مقدار ۱۶.۱۷) و ۶۰ دقیقه (با مقدار ۱۵.۶۳) و در نسبت گازی (CH_4/CH_4+H_2) ۱/۱۰ (با مقدار ۱۶.۱۷) به دست آمده است. بنابراین در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر برای ساختن ابزارهای سایشی و اصطکاکی مناسبند. بالاترین درصد کریستالیت در زمان های ۱۵ دقیقه (با مقدار ۵۲.۷۳٪) و ۳۰ دقیقه (با مقدار ۵۲.۹۶٪) و در نسبت گازی (CH_4/CH_4+H_2) ۱/۹ (با مقدار ۵۳.۰۹۷٪) به دست آمد. بنابراین در این محدوده زمان رشد و نسبت گازی این مقادیر برای ساختن ابزارهای برش و استفاده در مدارهای یکپارچه مناسبند. بالاترین سایز الماس کریستالی در زمان رشد ۳۰ دقیقه (با مقدار ۱.۲۳ نانومتر) و در نسبت گازی (CH_4/CH_4+H_2) ۱/۹ (با مقدار ۲.۹۸ نانومتر) به دست آمد. 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

کریستالیت افزایش می یابد. در ۳۰-۴۵ 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 ۶۰-۴۵ دقیقه؛ هم تعداد قله های الماسی و هم شدت این قله ها افزایش 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 ۴۵ دقیقه (که قله های الماسی قابل توجهی وجود ندارد) افزایش یافته است، از طرفی در مقایسه با زمان ۳۰ دقیقه، FWHM قله های الماسی افزایش یافته است (از ۰.۱۸۵ به ۱.۲۷ نانومتر)، بنابراین سایز کریستالیت الماس کاهش می یابد.



شکل ۴. نتایج آنالیز XRD ۴ نمونه اول در زمان های مختلف رشد

نتایج آنالیز XRD انجام شده بر روی نمونه ها در نسبت های گازی به ترتیب ۱/۱۰، ۱/۹، ۱/۸، 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، بنابراین سایز کریستال الماس افزایش می یابد. در نسبت ۱/۹-۱/۸؛ 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

پودر الماس برای خراش بر روی زیرلایه و ایجاد مراکز هسته زایی استفاده نشده است.

مرجع ها

- [^۱] H.Li, Hak-Joo, Jong-Keuk Park, Young-Joon Baik, Gyu.WeanHwang, Jeung-Hyun Jeong, Wook-Seong Lee.
- [^۲] Y.L.Li, Z.L.Wang, Q.Wang, X.X.Xia, J.J.Li, C.Z.Gu.
- [^۳] J.E.Field, "The properties of natural and synthetic diamond", Academic press, New York, (1992).
- [^۴] H.S.Liu, D.S.Sandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth" 1995.
- [^۵] 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.
- [^۶] J.C.Angus, C.C.Hayman, *Science* **241**(1998) 913.
- [^۷] H.Rau, F.Picht, *J.Mater. Res.* **7**(1992) 934.
- [^۸] D.W.Kweon, J.Y.Lee, D.Kim, *J.Apl,phys.* **69**(1991) 8329.
- [^۹] T.Dikonimos Makris, R.Giorgi, N.Lisit, L.Pilloni, E.Salernitano, *Diamond Relat.Mater.* **14**(2005) 318.
- [^{۱۰}] CS.Cojocar, M.Larijani, D.S.Misra, M.K.Singh, P.Veis, F.Le Normand, *Diamond relat.Mater.* **13**(2004) 270.
- [^{۱۱}] F.Tuinstra, J.L.J.Koening, *chem.phys.* **53**,1126(1970).