



نقش پارامترهای سنتز در رشد نانوساختارهای کربنی الماس و الماس واره به منظور استفاده در صنایع الکترونیک و نیمه هادی

زهرا خلیج*

گروه فیزیک، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

کربن یکی از عناصر بسیار خاص و کلیدی با ویژگی های منحصر بفرد و اعجاز آمیز در جدول تناوبی مندلیف می باشد. این عنصر خاص به دلیل میل واکنش پذیری بالا دارای آلوتروپ های مختلف و جذابی می باشد. از میان تمامی آلوتروپ های گوناگون کربن، الماس و کربن شبه الماس، دو آلوتروپ خاص بوده که اولی به صورت طبیعی یافت می شود و مورد دوم بصورت آزمایشگاهی تولید می گردد. این دو آلوتروپ از نظر ویژگی بسیار به هم شبیه بوده و در برخی موارد نقاط تمایزی دارند که هر کدام به نوع خود در صنایع مختلف دارای کاربرد می باشد. برای تولید هر کدام از این آلوتروپها پارامترهای کلیدی وجود دارد. انتخاب نوع بستر، نوع و درصد گازهای واکنش دهنده، نحوه آماده سازی قبل، بعد و همچنین حین رشد در نمونه، تاثیر مستقیمی روی تولید و خلوص الماس و کربن شبه الماس دارد. در این مقاله به معرفی این دو آلوتروپ و پارامترهای موثر در رشد، و مزایا و معایب آن پرداخته شده است.

واژه های کلیدی: الماس، کربن شبه الماس، رسوب گذاری بخارات شیمیایی

Khalaj.z@gmail.com

ایمیل نویسنده مسئول:

نام کربن شبه الماس (DLC) شناخته شده است دارای ساختار غیر کریستالی و متشکل از اتمهای کربن و هیدروژن می باشد و معمولاً دارای ساختارهایی با هیبریداسیون sp^3 کمتر از ۵۰٪ می باشد. با توجه به خواص فوق العاده برجسته، این دو ساختار کربنی دارای کاربرد های فراوانی در حوزه علوم و صنایع گوناگون می باشند. با پیشرفت تکنولوژی استفاده از دستگاهای رسوب گذاری بخارات شیمیایی (CVD)، تولید لایه های الماس و DLC با استفاده از روشهای مختلف CVD به عنوان یکی از

موضوعات مهم در دستور کار تحقیقاتی محققین قرار گرفت. در این مقاله به معرفی آلوتروپهای مهم کربن از جمله الماس، کربن های آمورف و کربن شبه الماس خواهیم پرداخت. همچنین با بررسی شباهت و تفاوت های این ساختارها به مطالعه عوامل مهم و پارامترهای تاثیر گذار در سنتز این مواد اشاره خواهیم نمود.

۲- الماس

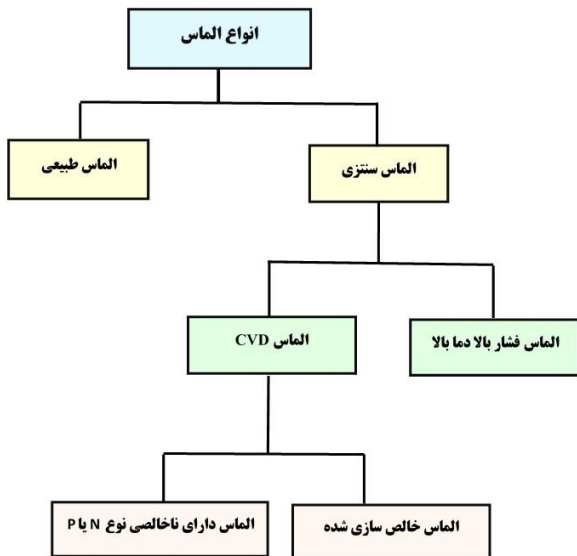
الماس یکی از خاص ترین و مهمترین آلوتروپهای کربن می باشد که از نظر ویژگیهای فیزیکی جزو

۱- مقدمه

یکی از عناصر بسیار کلیدی و خاص در جدول تناوبی مندلیف کربن می باشد که به دلیل میل واکنش پذیری بالا، دارای آلوتروپهای گوناگون از جمله نانولوله های کربنی، نانو رشته ها، نانو دیواره ها، گرافیت، گرافن، فلورین، کربن آمورف الماس، کربن شبه الماس و غیره می باشد. هر کدام از آلوتروپهای ذکر شده به صورت مستقل یا در ترکیبات مختلف می توانند در حوزه های مختلف علوم مهندسی، پزشکی، داروسازی، صنایع متفاوت نقش آفرینی کنند. از سوی دیگر روش های مختلف سنتز برای این مواد وجود دارد که در دسته بندی های متفاوت روش های شیمیایی و فیزیکی قرار می گیرد. دو آلوتروپ اصلی و مهم کربن با نامهای الماس و کربن شبه الماس (DLC) که به ترتیب فرم کریستالی و غیر کریستالی از کربن می باشند به دلیل ویژگی های خاص ماده بیشتر مورد توجه محققین گرفته اند. این دو آلوتروپ از لحاظ خواص فیزیکی و برخی خواص شیمیایی شباهت زیادی با هم دارند. فرم کریستالی کربن با هیبریداسیون sp^3 ، ساختار الماس را تشکیل می دهد. از طرفی فرم هیدروژن دار کربن آمورف (a-C:H) که غالباً با

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۶ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۶/۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۱۳

الماس دوبعدی (2-D) یا (DNP) و نانوکریستالهای فوق زیرالماس یا (UNCD) می باشند. طول UNCD تنها چند نانومتر است و به همین دلیل این ساختارها را «کریستالهای فوق ریز» نامیده اند [۴].



شکل ۱. انواع طبقه بندی الماس از نظر فرایند شکل گیری

هر دو فرایند CVD و HPHT قادرند با سرعتی بسیار بالا در مقایسه با فرایند تولید طبیعی الماس، ساختارهایی کریستالی با کیفیت جواهر تولید کنند، اما در نهایت این فرایند CVD است که بخاطر کنترل ساده ناخالصی و اندازه محصول، دارای کاربرد منحصر بفرد در حوزه صنایع الکترونیک، نیمه هادی، اپتیک، الکترونیک، مکانیک و همچنین در زمینه های مختلف پزشکی و داروسازی می باشد.

۳- ساختار کربن آمورف

کربن های آمورف دارای تنوع و شکل های ساختاری گوناگون می باشند. به طور کلی بیشترین انواع موجود که در فرایندهای سنتز در کنار سایر مواد بصورت ناخالصی نیز یافت می شود در دسته بندی زیر آمده است.

۱-۳ کربن شبه الماس (a-C:H)

یک فرم رایج از آلوتروپ کربن است که معمولاً کمتر از ۵۰٪ پیوند sp^3 در ساختارش و به میزان

سخت ترین مواد طبیعی شناخته شده در جهان می باشد. در واقع این ماده به حدی سخت است که تنها بوسیله خودش قابل برش خوردن است. سختی الماس، به دلیل وجود شبکه کریستالی فوق العاده آن است که به صورت هگزاگونال سه بعدی و تکرار شونده می باشد. شکل ۱ انواع دسته بندی الماس را نشان می دهد. در فرایند طبیعی شکل گیری اعجاز آمیز و خارق العاده الماس، این ماده در اعماق زمین تحت فشار و دمای بسیار بالا و طی میلیون ها سال شکل می گیرد که کاربرد عمده این نوع الماس در جواهر سازی است و معمولاً یا از طریق زمین لرزه به لایه های بیرونی زمین رانده می شود و در غیر اینصورت از طریق حفاری زمین و یا در معادن یافت می گردد. در دسته بندی الماس سنتزی، هر دو تکنیک CVD و HTHP برای اولین بار در دهه ۱۹۵۰ کشف شدند [۱-۳]. الماس تولید شده به روش سنتزی دما بالا-فشار بالا که مدل شبیه سازی شده و تقلیدی از روش طبیعی شکل گیری الماس می باشد نیز سهم گسترده ای از بازار صنعت از جمله تهیه ی پوشش های سخت جهت تجهیزات صنعتی مانند ابزار تراش کاری، اهره های حفاری و مته های معدن کاری را به خود اختصاص داده و در این روش ساخت تغییر رنگ الماس مصنوعی با اضافه نمودن ناخالصی در فرایند سنتز، امکان پذیر می گردد. در روش CVD بر خلاف مکانیزم هدایت شده در روش دما بالا-فشار بالا، به جای وارد کردن فشار به اتم های کربن، فرایند کاملاً خلاف آن عمل می کند. در واقع اساس این روش به این ترتیب است که با آزاد گذاشتن اتمهای کربن به آنها اجازه داده می شود که با ملحق شدن به یکدیگر در طی یک فرایند چپش انتخابی، به شکل الماس درآیند [۱]. در فرایند ساخت الماس CVD در مقیاس نانو، نانو الماس خالص سازی شده در مقیاس نانو (در ابعاد طولی) ۱ الی ۱۰۰ نانومتر تولید می گردد و بنابراین دسته بندی کلی می توان آن را در چهار دسته ساختارهای صفر بعدی نانو الماس (0-D)، ساختارهای یک بعدی نانو الماس (1-D)، ساختارهای دو بعدی نانو الماس (2-D)، ساختارهای سه بعدی نانو الماس (3-D) طبقه بندی کرد. نانو ذرات الماس همان ساختارهای صفر بعدی می باشند که به صورت ذرات مجزای الماس می باشند و اندازه آنها تا چند ده نانومتر می رسد که به دو فرم تک کریستال و پلی کریستال سنتز می شوند. نانومیله ها یا نانو سیمها، الماس یک بعدی (1-D) یا (DNR)، نانو صفحات

ساختار خود می باشد. این ساختار شامل هیبریداسیون sp^2 از C-C و کربن شیشه ای و ساختارهای گرافیتی و میکروفیبرها می باشد [۸-۱۰].

۳-۵- کربن آمورف هیدروژن دار شبه گرافیتی (GLCH)

در فیلم‌های a-C:H با مقدار H پایین (کمتر از ۲۰٪) میزان sp^2 بالاست و سختی معمولاً چندگیا پاسکال می‌باشد. این قبیل لایه‌ها a-C:H گرافیتی یا GLCH نامیده می‌شوند [۸-۱۰].

۳-۶- کربن آمورف شبه پلیمری (PLC)

اگر ساختاری نرم از کربن آمورف که حاوی ۴۰٪ هیدروژن باشد تشکیل گردد، در کلاس کربن آمورف شبه پلیمری طبقه بندی می‌گردد. با توجه به اینکه هیدروژن تمایل به تشکیل ساختار sp^3 دارد لذا این ساختارها حاوی درصد بالایی از هیبریداسیون sp^3 می‌باشند. بسیاری از هیدروژن های داخل ساختار پیوندهای یگانه دارند بنابراین ساختاری بسیار نرم تشکیل می‌گردد [۸-۹].

بیشتر sp^2 و گاهی sp می‌باشد و غالباً عبارت DLC برای این فرم بکار می‌رود. لایه‌های a-C:H یا DLC به دو دسته سخت و نرم تقسیم می‌شوند [۵]. نوع سخت آن دارای مقدار هیدروژن کمتر، مقداری sp^2 و به میزان خیلی کمتر از آن sp^3 می‌باشد که نوع sp^3 در این فیلم‌ها بیشتر منتهی به C-C می‌باشد. اما در نوع نرم آن مقدار هیدروژن درون به نسبت بیشتر می‌باشد.

۳-۲- کربن آمورف چهار وجهی (ta-C)

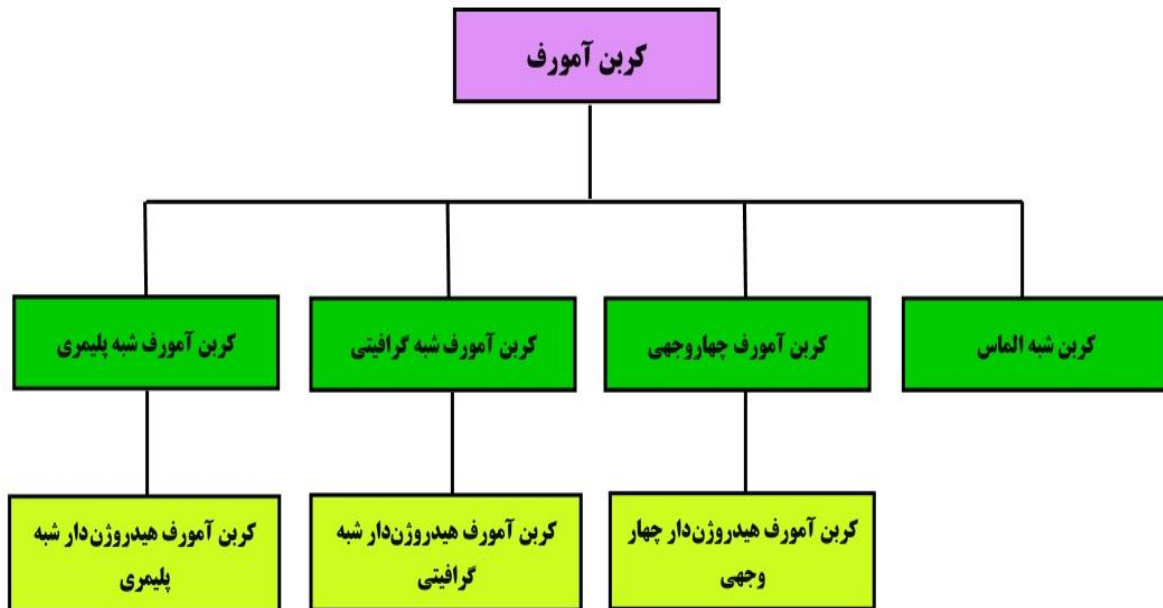
به فرم بدون هیدروژن a-C تعلق می‌گیرد و معمولاً دارای کسری در حدود ۹۰٪ پیوند sp^3 می‌باشد [۵-۶].

۳-۳- کربن آمورف هیدروژن دار چهار وجهی (ta-C:H) یا (DLCH)

این ساختار نیز دارای حدوداً ۷۰٪ پیوند های sp^3 و میزان ۲۵٪ هیدروژن می‌باشند. میزان سختی در چنین فیلم‌هایی در حدود ۵۰ GPa است. این فیلم‌ها دارای بالاترین چگالی و سختی در مقایسه با سایر لایه‌های a-C:H می‌باشند [۷].

۳-۴- کربن آمورف شبه گرافیتی (GLC)

کربن آمورف شبه گرافیتی دارای مقدار پیوند sp^3 کمتر از ۳۰٪ و هیدروژن کمتر از ۱۰٪ در



شکل ۲. طبقه بندی انواع مختلف کربن آمورف

های تحت خلا می باشد که از آن میتوان به روش های CVD اشاره نمود. بدلیل امکان کنترل بهتر ناخالصی و اندازه محصول در روشهای CVD، به ذکر پارامترهای موثر در رشد با کیفیت الماس و الماس واره (کربن شبه الماس) با تمرکز بر کاربرد منحصر بفرد آنها در حوزه صنایع الکترونیک، نیمه هادی، اپتیک، الکترونیک خواهیم پرداخت [۱۱].

۵- پارامترهای موثر در رشد

۵-۱- هسته زایی اولیه

فرایند هسته زایی اولیه و رشد الماس با چینش و قرارگیری اتم به اتم کربن روی سطح آغاز می گردد و پیوندهای sp^3 در شبکه تتراهدراال ایجاد می شود. فرایند رشد الماس را می توان به دو دسته متجانس و نامتجانس تقسیم بندی کرد. برای سنتز کربن شبه الماس هم تاحدودی مشابه همین روند وجود دارد و فقط میزان ناخالص سازی و سایر پارامترهای رشد روی تغییر نوع محصول خروجی موثر است.

۳-۷- کربن آمورف هیدروژن دار شبه پلیمری (PLCH)

لایه های کربن آمورف هیدروژن دار شبه پلیمری (PLCH) شامل حدوداً ۶۰٪ پیوندهای sp^3 و بالاترین میزان هیدروژن (%۵۰-۴۰) می باشند. این لایه ها منتهی به اتم هیدروژن بوده و نرم و متخلخل هستند. میزان سختی آنها زیر ۱۰ گیگا پاسکال می باشد [۱۰-۵].

۴- روشهای تولید نانوساختارهای کربنی

روشهای تهیه نانو لایه ها و نانوساختارهای کربنی به دو دسته کلی روشهای فیزیکی و روشهای شیمیایی تقسیم می گردد. به طور کلی روشهای فیزیکی بر پایه چینش اتم به اتم (مانند رسوب گذاری فیزیکی بخار) یا جایگذاری اتم به جای اتم (مانند کاشت یون) و یا کندن ذرات از بالک ماده (مانند روشهای مبتنی بر لیزر و...) می باشد. در روشهای شیمیایی نیز دو دسته کلی روشهای مبتنی بر سنتز بر پایه ترکیب مواد با استفاده از تجهیزات اولیه وجود دارد و روشهای دیگر بر پایه تکنولوژی

۵-۱-۱- رشد متجانس

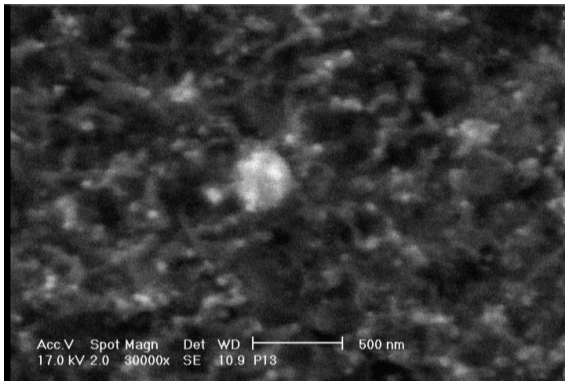
برای تولید نمونه آزمایشگاهی در این روش از یک بستر الماسی استفاده میشود. لذا سطح آماده برای پذیرش کربن ها از فاز گازی وجود دارد. بنابراین تنها چیزی که برای بوجود آمدن یک شبکه تتراهدرال لازم است چینش اتم به اتم در فرایند نشست بخارات، روی سطح برای تشکیل شبکه الماس می باشد [۱۲].

۵-۱-۲- رشد پیوند نامتجانس

هنگامی که در فرایند سنتز از یک بستر غیرالماسی برای رشد استفاده می شود، اتم های کربن هیچ الگویی مشخصی روی سطح بستر ندارند که آن را دنبال کنند و امکان چینش اتم به اتم مانند حالت متجانس وجود ندارد. در این صورت اتم های کربن پراکنده و بی نظم هستند. پس از برخورد به سطح بستر بلافاصله باعث حاکمی سطح شده و سپس به فاز گازی برمی گردند و با اتم های هیدروژن واکنش می دهند. در صورت عدم کنترل این فرایند سطح به صورت بی نظم حاکمی شده و اتم های کربن فاز گازی نیز به مرور توسط پمپ تخلیه خارج می شوند. در این حالت امکان رشد جزیره ای ساختارهای آمورف بسیار محتمل است. همچنین ساختارهای سنتز شده در این حالت دارای چسبندگی حداقلی با سطح بستر می باشند. برای جلوگیری از این مشکل، پیش از اینکه فرایند رشد الماس شروع شود باید بستر را جهت انجام واکنش آماده کنیم. با آماده سازی مناسب بستر می توان چگالی هسته زایی روی بستر را افزایش داد. روش های مختلفی برای آماده سازی وجود دارد که سه مورد از مهمترین آنها انتخاب بستر مناسب، پاکسازی صحیح و اصولی و آماده سازی بستر با پودر الماس و انتخاب گازهای مناسب و نقش هیدروژن اتمی در فرایند سنتز می باشد [۱۳].

۵-۲- نقش بستر در فرایند رشد

اولین اصل و مهمترین مرحله در فرایند سنتز انتخاب یک بستر مناسب می باشد. این انتخاب با توجه به کاربردی که از الماس مد نظر می باشد به پارامترهای مختلفی بستگی پیدا نموده و تحت الشعاع قرار می گیرد. هر بستری که به عنوان زیر لایه انتخاب گردد باید قابلیت این را داشته باشد تا در حین فرایند رشد ابتدا روی سطح لایه کربیدی تشکیل گردد [۱۴-۱۵].



شکل ۳. بستر نامناسب بدون قابلیت انحلال پذیری با کربن

این امر بدین منظور است که برای رشد الماس با کیفیت و با چگالی مناسب و توزیع سطحی یکسان به روش CVD هنگامی که بستر غیرالماسی باشد بایستی یک لایه نازک کربیدی روی سطح بوجود آید تا الماس بتواند روی آن رشد کند. نقش لایه کربیدی در اصل مانند چسب می باشد و رشد الماس را روی بستر توسعه داده و به چسبندگی سطحی آن کمک می کند. اگر بستر انتخاب شده هیچ واکنش یا انحلال پذیری با کربن نداشته باشد، به فرم لایه کربیدی در نمی آید. بنابراین ممکن است لایه الماس روی سطح تشکیل نشود (شکل ۳) [۱۴-۱۶].

شکل ۳ نمونه SEM مربوط به انتخاب بستر نامناسب را نمایش می دهد. در این بستر از ترکیب گاز استیلن و هیدروژن برای رشد الماس به مدت ۶۰ دقیقه استفاده شده است. بدلیل عدم انحلال پذیری ساختارهای رشد یافته غیر الماسی بوده و برخی نیز آمورف می باشند. همچنین یکی دیگر از مشکلات پس از رشد در این گونه بسترها چسبندگی ضعیف سطحی است. اگر تحت شرایطی الماس روی سطح تشکیل شود، لایه های الماس به خوبی به سطح نمی چسبند و به راحتی با اعمال ضربه یا بوسیله پنس از سطح جدا می شوند (شکل ۴). این در مواردی که هدف از سنتز ارتقا خواص سطح بستر مانند تغییر خواص فیزیکی از جمله سختی و هدایت گرمایی و... باشد، ایجاد اشکال خواهد نمود.

۵-۳- پاک‌سازی بستر و استفاده از پودر الماس

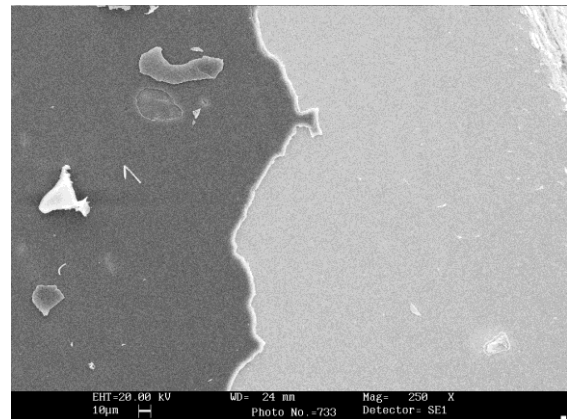
یکی از عوامل موثر پیش از رشد پاکسازی بسترها با استفاده از دستگاه آلتراسونیک به منظور چربی زدایی و پاک‌سازی آن می‌باشد تا از ورود ناخالصی احتمالی و آلودگی به داخل محفظه و فرایند واکنش جلوگیری شود. همچنین استفاده از تکنیک‌های مکمل مانند پلاسمای آرگون نیز پس از فرایند آلتراسونیک بسیار حائز اهمیت می‌باشد. از سوی دیگر، به‌منظور ایجاد هسته‌زایی اولیه، معمولاً می‌توان از پودر الماس با سایز متفاوت از ۱۰ nm تا ۱۰ μm استفاده کرد. معمولاً پودر الماس در محلولی مانند استون یا پروپانول به همراه بسترآمیش در دستگاه آلتراسونیک برای مدت مشخصی بسته به شرایط آزمایش قرار داده می‌شود. به این ترتیب هسته‌زایی اولیه روی سطح انجام می‌شود.

همچنین می‌توان به جای پودر الماس از خمیر الماس نیز استفاده نمود. خمیر الماس همزمان برای پولیش زنی سطح بستر به منظور کنترل زبری سطح و هسته‌زایی استفاده می‌گردد. انتخاب نوع پولیش زنی سطح بستر اگر به طریق اصولی انجام شود، به فرایند هسته‌زایی اولیه کمک می‌کند. فرایند پولیش کاری سطح باعث ایجاد خطوطی روی سطح می‌شود که این خطوط و شیارها سطح را آماده و مناسب برای هسته‌زایی می‌کنند. با قراردادن ذرات نانومتری الماس روی سطح آن ذرات به‌عنوان دانه‌های کریستالی اولیه جهت فرایند رشد الماس و کربن شبه الماس و در مرحله بعدی، ترکیب این دو عمل، منجر به ایجاد هسته‌زایی اولیه و بالا رفتن کیفیت الماس رشد یافته می‌شود [۱۹-۱۷].

۵-۴- تاثیر نوع گاز در مکانیزم کلی و نقش اتم

هیدروژن در فرآیند رشد الماس CVD

طبق تحقیقات انجام شده توسط محققین، مناسب‌ترین گازها برای رشد الماس ترکیب دو گاز هیدروژن و متان می‌باشد که بر حسب سایر پارامترهای آزمایش و نوع دستگاه با درصد‌های مختلف گزارش شده است [۱۹-۱۷، ۱]. به منظور اثر بخشی بهتر و تنظیم نسبت و درصد گازهای ورودی، ابتدا گازهای مورد نظر در محفظه واکنش قبل از پخش شدن و حرکت کردن به سمت زیر لایه با یکدیگر مخلوط شده و سپس از ناحیه فعال سازی عبور می‌نمایند و الکترونها و اتمهای پراکنده شده در این حالت در اثر



شکل ۴. عدم چسبندگی لایه الماس روی سطح بستر

اگر در نمونه تولید شده نهایی، هدف این باشد تا لایه‌ها پس از رشد، از سطح جدا گردد می‌توان از فلزاتی نظیر مس، قلع، سرب و یا غیرفلزاتی مانند ژرمانیم و Al_2O_3 به عنوان بستر در این حالت استفاده نمود. در مواردی که بستر انتخابی دارای انحلال‌پذیری ذاتی بوده یا با کربن واکنش دهد همانند یک چاهک کربنی عمل می‌کند و کربن پس از نشست روی سطح تجزیه می‌شود و به فرم یک جامد محلول درمی‌آید. در این حالت حجم زیادی از کربن که از فاز گازی به سطح بستر نزدیک شده است به داخل حفره‌ها انتقال داده شود و قسمت کمتری از آن در نهایت روی سطح باقی می‌ماند. بنابراین رشد الماس نیز پس از اینکه بستر با کربن اشباع شد، انجام می‌پذیرد که این امر دقیقاً بستگی به خواص فیزیکی ترکیب بدست آمده دارد. معمولاً فلزاتی که شامل مقادیری از پلاتینیم، پالادیم، کبالت، نیکل، تیتانیم هستند، دارای شرایط مذکور با قابلیت شکل‌گیری لایه کربیدی می‌باشند. در برخی فلزات مانند تیتانیم، لایه کربیدی در حین فرایند سنتز الماس قادر به رشد روی سطح بستر می‌باشد و ضخامت آن می‌تواند به صدها میکرومتر برسد. تشکیل چنین لایه‌های کربیدی ضخیمی ممکن است روی خواص مکانیکی و در نهایت روی کیفیت الماس رشد کرده روی بستر نیز تأثیر بگذارد. در سایر نمونه‌های غیرفلزی مانند سیلیکون یا بور ترکیباتی از سیلیکون مثل SiO_2 ، Si_3N_4 و یا کوارتز، نیز لایه‌های کربیدی شکل می‌گیرد. بسترهایی که خود حاوی ترکیبات کربیدی هستند مانند کربید سیلیکون SiC ، کربید تنگستن WC یا کربید تیتانیوم TiC نیز غالباً برای رشد الماس مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶-۱۴].



گرم شدن در محفظه اصلی توسط فیلامان داغ و یا تجزیه شدن در محیط پلاسما به سمت زیر لایه جایی که اتمها جذب و با هم ترکیب می شوند می روند و لایه ای از الماس را تشکیل می دهند. فرایند فعال سازی دو گاز هیدروژن و متان مولکولهایی بوجود می آورد که به رادیکالهای فعال و اتمها تبدیل می شوند و یونها و الکترونها در اثر برهم کنش گازها حاصل می شود و در اثر این واکنشها اتم هیدروژن از مولکولهای متان جدا می شود و در نهایت رادیکال متیل شکل می گیرد. بعد از شکل گیری الماس رادیکالهای متیل الگوی سطح را بهتر دنبال نموده و به سمت سطح زیر لایه می روند و جذب می شوند و یا با هم ترکیب می شوند و منجر به تشکیل لایه الماس می شود. اتم هیدروژن مهمترین پارامتر در مخلوط فاز گازی است که کل فرایند شیمیایی واکنش را هدایت می کند. در راکتور دستگاه های CVD از جمله دستگاه رسوب گذاری بخارات شیمیایی به کمک فیلامان داغ، اتم هیدروژن در اثر تجزیه گرمایی در سطح فیلامان بوجود آمده و در راکتورهای پلاسمایی اتم هیدروژن با تفکیک شدن الکترون به هم فشرده مولکول هیدروژن حاصل می شود. در فرایند شکل گیری الماس، با جدا شدن هیدروژن از شبکه مولکولی CH_4 و تبدیل آن به CH_3 طول پیوند H-H در مولکول CH_3 از طول پیوند H-H در مولکول H_2 کوتاهتر می شود. بدین ترتیب گروه متیل در شبکه پیوندی شرکت می کند و این فرایند تکرار می شود و روی سطح زیر لایه هیچ اثری از CH_3 باقی نمی ماند. به منظور اشاره دقیق تر به نقش اتم هیدروژن در فرایند لایه نشانی الماس توجه به چند نکته ضروری می باشد. نکته اول این است که با وجود اینکه توده الماس، پیوند یکنواخت SP^3 است اما پیوند آویخته ای در سطح وجود دارد که به گرافیت منتهی می شود [۲۰-۱۸]. فرایند یکنواخت شدن سطح بوسیله هیدروژن یا برخی اوقات OH صورت می گیرد و به این ترتیب شبکه sp^3 الماس پایدار نگه داشته می شود. در حین فرایند سنتز الماس برخی از اتمهای هیدروژن لازم است که با نمونه های محتوی کربن جایگزین شوند. تعدادی از اتمهای هیدروژن نزدیک به سطح نمونه به سرعت به پیوندهای آویخته اضافی که بوسیله پس زنی گرمایی و یا تجرد اتمهای هیدروژن اتفاق می افتد، می چسبند و از گرافیتی شدن سطح جلوگیری می شود. از سوی دیگر اتم هیدروژن به عنوان خورنده کربن sp^2 گرافیت عمل می کند و چندین

برابر سریعتر از کربن sp^3 الماس باعث خوردگی گرافیت می شود. بنابراین اتمهای هیدروژن برای خالص تر شدن سطح لایه الماس بکار می روند. بنابر دلایل اشاره شده، واضح است که درصد گاز هیدروژن باید در مخلوط فاز گازی نسبت به متان بیشتر باشد. همچنین توجه به این نکته ضروری است که اتمهای هیدروژن رباینده های بسیار خوبی برای زنجیره های بلند پیوندهای هیدروکربنی و شکستن آنها و تبدیل آنها به نمونه های کوچکتر هستند و همچنین از ساخته شدن پلیمرها یا ساختارهای بزرگ حلقه ای در فاز گازی جلوگیری می کند که ممکن است این پلیمرها پوششی بر روی سطح در حال رشد ایجاد کنند و مانع رشد کردن الماس روی سطح شوند. علاوه بر این اتمهای هیدروژن با اجزای خنثی مثل CH_4 واکنش می دهند و رادیکالهای فعال مثل CH_3 ایجاد می کنند و این رادیکالها می توانند به مناطق مناسب روی سطح بستر چسبند. از جمله گازهایی که به دلیل تعداد زیاد یون می توانند در فرایند سنتز الماس در راکتورهای CVD استفاده می شوند $C, CH, C_2, C_2H, CH_3, C_2H_2$ و CH_3 می باشند. بنابراین نمونه های رشد دهنده الماس باید نیمه خنثی باشند اما تحقیقات نشان داده است که رادیکال CH_3 مهم ترین نقش را در تشکیل لایه الماس ایفا می کند. در یک تصویر کلی برای رشد الماس فرایند بدین گونه است که سطح الماس کاملاً با هیدروژن اشباع می شود و پوشش ایجاد شده تعداد نواحی که نمونه های هیدروکربنی (احتمالاً CH_3) ممکن است جذب سطحی شوند را محدود می کند. اتم هیدروژن فاز گازی برای شکل گرفتن، اتمهای هیدروژن سطح را می رباید و به پشت منطقه سطح واکنش کشیده می شوند و محتمل ترین حالت این است که سطح با اتم هیدروژن دیگر نزدیک به خود واکنش داده و به فاز گازی پایدار قبلی خود برگردد. اگر چه فاز گازی رادیکال CH_3 برخی اوقات می تواند با مناطق واکنش برخورد کند اما افزودن کربن به شبکه فاز گازی بسیار موثر است و مرحله ی تفکیک شدن مولکول هیدروژن و اضافه شدن به متیل ممکن است در مناطق هم جوار برای پیوستن متیل اتفاق بیافتد. در ادامه فرایند پس از جذب هیدروژن، رادیکالی ایجاد می شود که به گروههای کربن مجاور حمله می کند تا ساختار حلقه **دنیای نانو** ای را کامل کند و دو کربن با یکدیگر پیوند داده و تشکیل کریستال الماس را می دهند. بنابراین به این دلیل که اتم هیدروژن با گرافیت سریعتر از الماس

مناسب در داخل راکتور می باشد. بدین منظور اپس از انتخاب بستر بر حسب کاربرد مورد نظر آن، انتخاب نوع گاز حاکاکی و درصد گازهای رشد نقش کلیدی را در هدایت فرایند ایفا می کنند. استفاده از تکنیک های کمکی مانند پودر یا خمیر الماس نیز می تواند منجر به افزایش چسبندگی سطح و تسریع فرایند رشد و شکل گیری کریستالهای الماس با کیفیت گردد. لذا در میان نیمه هادی های مختلف، الماس بدلیل شکاف باندی بزرگ و خواص استثنایی از جمله قدرت شکست دی الکتریک بالا که به طور نمونه از SiC سه برابر بیشتر و از Si سی برابر بیشتر است، به عنوان گزینه بسیار عالی به منظور کاربرد در صنایع الکترونیک و نیمه هادی بکار می رود. بسته به نوع الماس تولید شده از لحاظ خلوص می توان از آن در صنایع مختلف از جمله نیمه هادی ها و صنایع الکترونیک استفاده نمود.

۷. منابع

- [1] Wang X, Ye J, Interface characteristics of CVD diamond coating on WC-Co cemented carbide substrate. Surf Coat Tech. 2024;485: 130886. doi:10.1016/j.surfcoat.2024.130886
- [2]. Jia G, Chen G, Zhang L, Cui J, Duan B, Zhuang B, Li Y, Lu H, Jiang N, Nishimura K, Ke P, Study of amorphous layer on CVD diamond surface induced by Ga ion implantation in focused ion beam processing. Diamond Relat. Mater. 2024; 145: 111108. doi:10.1016/j.diamond.2024.111108.
- [3] Diudea MV, Medeleanu M, Khalaj Z, Ashrafi AR, Spongy Diamond, Iranian J. Math. Chem. 2019; 10(1):1-9. doi:10.22052/IJMC.2019.167340.1416.
- [4] Chauhan S, Jain N, Nagaich U, Nanodiamonds with powerful ability for drug delivery and biomedical applications: recent updates on in vivo

واکنش می دهد، گرافیت و دیگر فازهای غیر از الماس می توانند به سرعت از سطح زیر لایه زدوده شده و فقط خوشه هایی با ساختار الماس روی سطح باقی می ماند و به این ترتیب فرایند رشد الماس ادامه پیدا می کند. از سوی دیگر اتم هیدروژن ضمن تثبیت سطح الماس و شکل دهی هیبریداسیون sp^3 ، هیدروکربنها را به رادیکال تبدیل می کند که در پیشروی شکل گیری الماس بسیار لازم و موثر می باشند. همچنین اتم هیدروژن به منظور ایجاد نقاط فعال برای جذب سطحی الماس، هیدروژن را از هیدروکربنهای چسبیده شده به سطح جدا می کند. در صورت کمبود هیدروژن در ترکیب گازهای ورودی، شکل گیری پیوند های مونو هیدروژنی، افزایش پیدا خواهد کرد و فاز گرافن و گرافیتی ظاهر خواهد شد که نتیجه آن کاهش کیفیت لایه الماس و امکان ایجاد سایر فازها مانند ساختارهای آمورف و کربن شبه الماس می باشد [۱۹-۲۳].

۶. نتیجه گیری

در این مقاله به معرفی ساختار الماس و برخی ساختارهای کربن آمورف از جمله کربن شبه الماس (الماسواره) پرداختیم. الماس به عنوان ارزشمندترین آلوتروپ کربن با هیبریداسیون sp^3 از کربن سیاه رنگ با میل واکنش پذیری بسیار بالا ساخته شده که تحت فشار و دمای بسیار بالا و طی میلیون ها سال به ماده ای خنثی از نظر خواص شیمیایی و واکنش پذیری صفر تبدیل شده است. روشهای مختلف سنتز نانو ساختارهای کربنی از جمله الماس وجود دارد. روش دما بالا-فشار بالا که شبیه سازی فرایند طبیعی رشد الماس در اعماق زمین می باشد و روش رسوب گذاری بخارات شیمیایی که بدون اعمال فشار و دمای بالا و کاملاً برعکس روش طبیعی رشد الماس عمل می کند، اشاره گردید. از سوی دیگر پارامترهای کلیدی و مهم در فرایند رشد نیز مورد بررسی قرار گرفت. انتخاب بستر مناسب بر حسب نوع کاربرد، روش های آماده سازی سطح، استفاده از گاز حاکاکی مناسب، پودر و خمیر الماس، نقش ترکیب گاز های رشد و نقش گاز هیدروژن به عنوان گاز موثر در فرایند رشد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان داد هیدروژن نقش کلیدی در هدایت فرایند و جلوگیری از تشکیل ساختارهای آمورف را دارد. همچنین هدایت مکانیزم داخل راکتور نیازمند چینش الگوی



- [10] Marins NMS, Mota RP, Honda RY, Nascente PAP, Kayama M, KostovKG, Algatti MA, Cruz NC, Rangel EC, Properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited by PECVD and modified by SF₆ plasma. Surf Coat Tech. 2011;206: 640-645. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.058.
- [11] Aharonovich I, Lee JC, Magyar AP, Buckley BB, Yale CG, Awschalom DD, Hu EL, Homoepitaxial Growth of Single Crystal Diamond Membranes for Quantum Information Processing. Adv Opt Mater. 2012;24: OP54-OP59. doi:10.1002/adma.201103932.
- [12] Teraji T, Ito T, Homoepitaxial diamond growth by high-power microwave-plasma chemical vapor deposition. Crystal Growth, 2004; 271: 409-419. doi:10.1016/j.jcrysgr.2004.08.005.
- [13] Okushi H, Watanabe H, Ri S, Yamanaka S, Takeuchi D, Device-grade homoepitaxial diamond film growth. Cryst.Growth,2002;237-239:1269-1276. doi:10.1016/S0022-0248(01)02144-3.
- study and patents. J.Pharm. Anal. 2020; 10: 1-12. doi:10.1016/j.jpha.2019.09.003
- [5] Lifshitz Y, Pitfalls in amorphous carbon studies. Diamond Relat. Mater. 2003;12: 130-140. doi:10.1016/S09259635(03)00014-1.
- [6] Khalaj Z, Ghoranneviss M, Vaghri E, Ponta O, Diamond and Related Nanostructures. Springer. 2013;6:29-48. doi:10.1007/978-94-007-6371-5.
- [7] Zia AW, Hussain SA, Ashraf MMF, Baig, Optimizing diamond-like carbon coatings-From experimental era to artificial intelligence. Ceram Int. 2022;48:36000-36011. doi:10.1016/j.ceramint.2022.10.149.
- [8] asiraghi CC, Piazza F, Ferrari AC, Grambole D, Robertson J, Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. Diamond Relat. Mater. 2005;14:1098-1102. doi:10.1016/j.diamond.2004.10.030.
- [9] Gupta S, Goswami DK, A progress review on Diamond-Like Carbon film by electrodeposition technique; Current Status and Challenges. Electrochimica Acta.2023;468(2):143123. doi:10.1016/j.electacta.2023.14312.



- [19] Bureau H, Estève I, Raepsaet C, Manthilake G, Growing diamonds in the laboratory to investigate growth, dissolution, and inclusions formation processes. *Geochim Cosmochim Acta*. 2024; 368:156-167. doi:10.1016/j.gca.2023.12.032.
- [20] Zhang YF, Zhang F, Gao QJ, Peng XF, Lin Z., The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. *Diamond Relat. Mater.* 2001;10:1523-1527. doi:10.1016/S0925-9635(01)00383-1.
- [21] Wong MSh, Lu ChA, Chang HK, Yang TS, Wu JH, Liou Y, Diamond synthesis via C-H metal precursors processed in hot filament chemical vapor deposition and microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid films*. 2000; 377-388: 274-279. doi:10.1016/S0040 6090(00)01327-4.
- [22] Teng Y, Zhao W, Tang K, Yang K, Zhao G, Zhu Sh, Ye J, Gu Sh, Nitrogen adsorption induced surface kinetics changes of diamond growth by microwave plasma CVD. *Diamond Relat. Mater.* 2024;146:111181. doi:10.1016/j.diamond.2024.111181.
- [23] Zhang J, Zhan G.D, He D, Li D, Li Q, Du C, Dai Q, Liu F, Yan X. Transparent diamond ceramics from diamond powder. *J Eur Ceram Soc*. 2023;43:853-861. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.052
- [14] Buhler J, Prior Y, Study of morphological behavior of single diamond crystals. *Cryst.Growth*. 2000; 209: 779788. doi:10.1016/S0022-0248(99)00658-2.
- [15] Lee YC, Lin, SJ, Chia CT, Cheng HF, Lin IN, Effect of processing parameters on the nucleation behavior of nanocrystalline diamond film. *Diamond Relat. Mater.* 2005;14: 296-301. doi:10.1016/j.diamond.2004.10.015.
- [16] Zhang RQ, Bertran E, Wang WL, Esteve J, Lee ST, Step-by-step simulations of diamond nucleation and growth on a silicon (001) surface. *Diamond Relat. Mater.* 2000;9:146-155. doi:10.1016/S0925-9635(99)00294-0.
- [17] Tang CJ, Fernandes AJS, Jiang XF, Pinto JL, Ye H, Effect of methane concentration in hydrogen plasma on hydrogen impurity incorporation in thick large-grained polycrystalline diamond films. *Cryst.Growth*. 2015; 426: 221-227. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2015.06.018.
- [18] Larsson K, Zou Y, Effect of sulfur and phosphorous doping on the growth rate of CVD diamond (111). *Diamond Relat. Mater.* 2024; 144: 111032. doi:10.1016/j.diamond.2024.111032.

