

## SINTEZA DIJAMANTA U PLAZMI

Ugljenik se u čvrstoj fazi javlja kao grafit, dijamant i kao fuleren. Grafit i dijamant su poznati od davnina. Tako i njihovi nazivi potiču od grčkih naziva *ἀδάμας* (adamas) za dijamant, što znači nepromenljiv ili nesalomiv, dok naziv grafit ima svoj koren u reči *γράφω* (grafo) što znači pisati. Fuleren je otkriven relativno nedavno, 1985., predstavlja molekul  $C_{60}$  a za njegovo otkriće naučnici Robert F. Curl, Harold W. Kroto i Richard E. Smalley su 1996. dobili Nobelovu nagradu za hemiju. Ipak od ove tri alotropske modifikacije ugljenika, dijamant je sigurno najlepše i najsavršenije delo prirode. Odlikuju ga najveća gustina atoma (u odnosu na druge supstancije), kao i najveća tvrdoća, otpornost na pritisak a ima i najveću toplotnu prvodljivost na sobnoj temperaturi (u poređenju sa drugim čvrstim supstancijama). Idealni je optički materijal sa vrlo visokim indeksom prelamanja i sposobnošću da propušta svetlost u širokom opsegu talasnih dužina od infracrvene do ultraviolettne (225 nm). Generalno dijamant je izolator ali postoje dijamanti (npr. sintetisani na visokim pritiscima i temperaturama) koji zbog prisustva primesa, npr. atoma bora, ispoljavaju poluprovodničke osobine. Dijamanti u sebi sadrže azot kao primesu pa se odnosu na količinu azota vrši klasifikacija dijamantata, Tabela 1.

Tabela 1. Klasifikacija dijamantata [1,2]

Tip	Poreklo	Nečistoće
Ia	98% svih prirodnih	Oko 0,1% azota u malim agregacijama sa <10% ugrađenih pločica. Nije paramagnetičan.
Ib	Redak u prirodi (<0,1%) Uključuje glavninu dijamantata sintetisanih na visokim pritiscima.	Azot 0,05% u rešetci; Paramagnetičan.
IIa	Redak u prirodi	Nekoliko ppm azota. Obično beo, prozračan.
IIb	Ekstremno redak u prirodi. Sintetiše se na visokim pritiscima.	Manje azota nego IIa. Postaje poluprovodnik dopiranjem borom. Plave boje.

Kao što se delimično vidi iz Tabele 1., postoje četiri kategorije dijamantata :

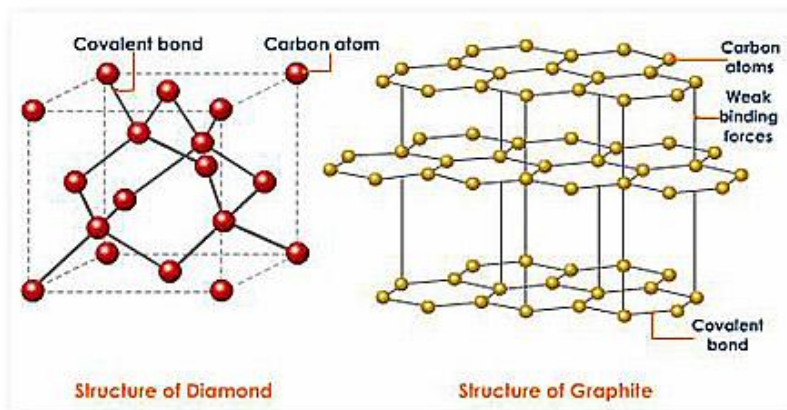
1. Prirodni dijamant koji su suštinski jedni izvor dijamanta kao dragog kamenja pa kao takav ima i monetarnu vrednost.
2. Dijamant sintetisan na visokim pritiscima ima veliki značaj u primeni u industriji.
3. Dijamant sintetisan u CVD (“chemical vapour depossition“ ili hemijsko deponovanje iz pare) postupku iz plamenova ili plazmi (o čemu će kasnije detaljnije biti govora).

4. Dijamantu sličan ugljenik (“diamond like carbon“) koji se sve više primenjuje u optici.

Grafit se i okom odmah razlikuje od dijamanta po tome što je potpuno neprozračan, taman, crne do sive boje. Deluje meko. Pokazuje izrazitu anizotropiju (što je, videćemo posledica njegove strukture), tako da se vrednosti nekih fizičkih veličina (npr. koeficijenta toplotne provodljivosti i električne provodljivosti) znatno razlikuju u zavisnosti od ugla posmatranja. Duž grafitnih slojeva (o kojima će odmah biti reči) grafit je dobar električni provodnik.

Struktura dijamanta, prikazana Sl.1. (levo) se zasniva na dvema površinski centriranim rešetkama koje se međusobno prožimaju. Svaka tačka u jednoj rešetki je tetraedarski okružena sa četiri ekvidistantne tačke u drugoj rešetki (kada se tačke kristalne rešetke zamene C-atomima a elementarna ćelija multiplicira u sva tri koordinatna pravca,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , dobijamo kristalnu strukturu). C-atomima se u ovakvoj strukturi mogu povezati tetraedarski usmerenim vezama. To su četiri ekvivalentne  $2sp^3$  veze koje nastaju hibridizacijom (linearnom kombinacijom tj. superpozicijom) jedne  $2s$  orbitale i tri  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  i  $2p_z$ ) orbitale ugljenikovog atoma. Svaka hibridna  $2sp^3$  sadrži jedan nesporeni elektron koji se može spariti sa elektronom drugog C-atoma čija je orbitala istog tipa, zbog čega im spinovi moraju biti antiparalelni, dok je tip veze  $\sigma$ . Broj 2 ispred, označava glavni kvantni broj. Rastojanje C-C veza iznosi  $1,54 \text{ \AA}$  dok ugao između veza iznosi  $109,5^\circ$ .

Da se podsetimo. Ugljenik ima redni broj ( $Z=6$ ), pa prema tome i 6 elektrona sa elektronskom konfiguracijom:  $1s^2 2s^2 2p^2$  (eksponent označava broj elektrona, ovde je to 2) u osnovnom stanju.



Prema ovakvoj konfiguraciji ugljenik bi bio dvovalentan (sa dva  $2p$  spoljašnja elektrona). Dešava se, međutim, da jedan od  $2s$  elektrona prelazi u  $2p$  (za šta je potrebna energija od oko  $271 \text{ kJ/mol}$ ), ali će stvorena energija vezivanja koja će se dobiti stvaranjem četiri veze nadoknaditi ovu energiju) pa dobijamo konfiguraciju:  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  sa četiri nesporena

Slika 1 (levo) – dijamant; (desno) grafit. [4,7]

elektrona (četiri orbitale). Linearnom kombinacijom jedne  $2s$  i tri  $2p$  orbitale dobijaju se četiri identične hibridne orbitale tipa  $2sp^3$ .

Moguće je takođe i formiranje triju  $2sp^2$  orbitala na svakom C atomu. Ove orbitale nastaju hibridizacijom (linearnom kombinacijom tj. superpozicijom) jedne  $2s$  orbitale i dvaju  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ) orbitala ugljenikovog atoma. Svaka hibridna  $2sp^2$  sadrži jedan nesporeni elektron koji se može spariti sa elektronom drugog C-atoma čija je orbitala istog tipa, zbog čega im spinovi moraju biti antiparalelni, pa je tip veze  $\sigma$ . Tako se na svakom C atomu formiraju (u ravni) po tri od njega usmerene C-C ( $C-C_1$ ,  $C-C_2$ ,  $C-C_3$  gde smo sa  $C_1, C_2$  i  $C_3$  označili tri susedna atoma atomu C) veze tipa  $\sigma$ , pod uglom od  $120^\circ$  ( $\angle C_1 C C_2$ ,  $\angle C_2 C C_3$ ,  $\angle C_1 C C_3$ ) dužine  $1,41 \text{ \AA}$  i velike jačine od ( $524 \text{ kJ/mol}$ ) što odgovara rasporedu C atoma u ravni takvom da ugljenikovi atomi leže u temenima mreže zamišljenih šestougona, kao na Slici 1 (desno) formirajući tako grafitni sloj. Niz ovakvih, međusobno paralelnih grafitnih slojeva

formira se na rastojanju od 3,35 Å što je određeno četvrtom vezom na C-atomu. Četvrta veza se formira od treće  $2p_z$  atomske orbitale, i to od one koja nije bila uključena u hibridizaciju, a čija osa leži normalno na ravan u kojoj se nalaze tri  $2sp^2$  orbitale. Tako da se elektron tipa  $2p_z$  sada može spariti sa  $2p_z$  elektronom drugog C-atoma (spinovi moraju biti antiparalelni) uspostavljajući  $\pi$  vezu koja je dosta slabija od veze između C-atoma u slojevima grafita i koja iznosi samo 7 kJ/mol.

Neke od osobina Grafita i dijamanta predstavimo u Tabeli 2.

Tabela 2. Osobine grafita i dijamanta [1,3]

Svojstvo	Grafit	Dijamant
Konstante rešetke [Å]	2,46 ; 6,71	3,57
Dužina C-C veze [Å]	1,42	1,54
Gustina [g·cm <sup>-3</sup> ]	2,260	3,513
Gustina atoma [cm <sup>-3</sup> ]	$1,14 \cdot 10^{23}$	$1,77 \cdot 10^{23}$
Standardna entalpija stvaranja, $\Delta_f H^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] na 298K	0	1,895
Standardna Gibsova energija, $\Delta_f G^0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ] na 298K	0	2,900
Standardna entropija, $S^0$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	5,740	2,377
Specifična zapremina, $V^0$ , [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	5,315	3,417
Toplotni kapacitet, $C_p$ , [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	8,527	6,113
Toplota isparavanja ( $C_{\text{graf.}} \rightarrow C_g$ ) [kJ mol <sup>-1</sup> ] na 298K	717.68	
Toplotna provodljivost, [W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] na 298K	398 (duž sloja) 2,2 (normalno)	Tip II – 2000-2100
Električna otpornost [Ω m]	$2,5-5 \cdot 10^{-6}$ (duž sloja) $3,0 \cdot 10^{-3}$	$10^{18}$ (tip I i većina IIa) $10^3-10^5$ (tip IIb)
Young moduo elastičnosti, [GPa]	1060 (duž sloja) 36,5	910-1250

Kao što se iz Tabele 2. vidi, ugljenik u obliku grafita ima manju gustinu materije od dijamanta, i pokazuje anizotropno ponašanje, pa se veličine kao što su toplotna provodljivost (tačnije koeficijent toplotne provodljivosti), električna provodljivost ili Young-ov moduo

elastičnosti znatno razlikuju kada se mere duž slojeva ili normalno na njih. Vrednosti u Tabeli i pokazuju da dijamant izuzetno dobro provodi toplotu kao i da je on, za razliku od grafita, generalno izolator (osim kada zbog prisustva primesa pokazuje i poluprovodničke osobine).

Dijamant je poznat po svojoj tvrdoći koja se na poznatoj Mohs-ovoj skali označava sa 10 (najveća vrednost). Inače, postoji čitav niz fizičkih veličina kojima se izražavaju različiti aspekti čvrstine supstancija ili njihove otpornosti na eventualna oštećenja koja se u eksperimentima izazivaju primenom različitih postupaka. Neke od ovih veličina za dijamant predstavljamo u Tabeli 3. a radi poređenja predstavljamo i vrednosti tih istih veličina za  $Al_2O_3$ , koji je takođe vrlo čvrsta i otporna supstancija.

Tabela 3. Mehaničke osobine dijamanta i aluminijum trioksida [1]

Svojstvo	Dijamant	$Al_2O_3$
Gustina, $[g \cdot cm^{-3}]$	3,51	3,98
Young-ov moduo, [GPa]	910-1250	380-400
Kompresiona čvrstina, [GPa]	8,68-16,53	2,75
Knoop-ova čvrstina, $[kg \cdot mm^{-2}]$	5700-10400 (srednja)	2000-2100
Ravan: 111	7500-10400	
Ravan: 100	6900-9600	
Poisson-ov koeficijent	0,10-0,16	0,22

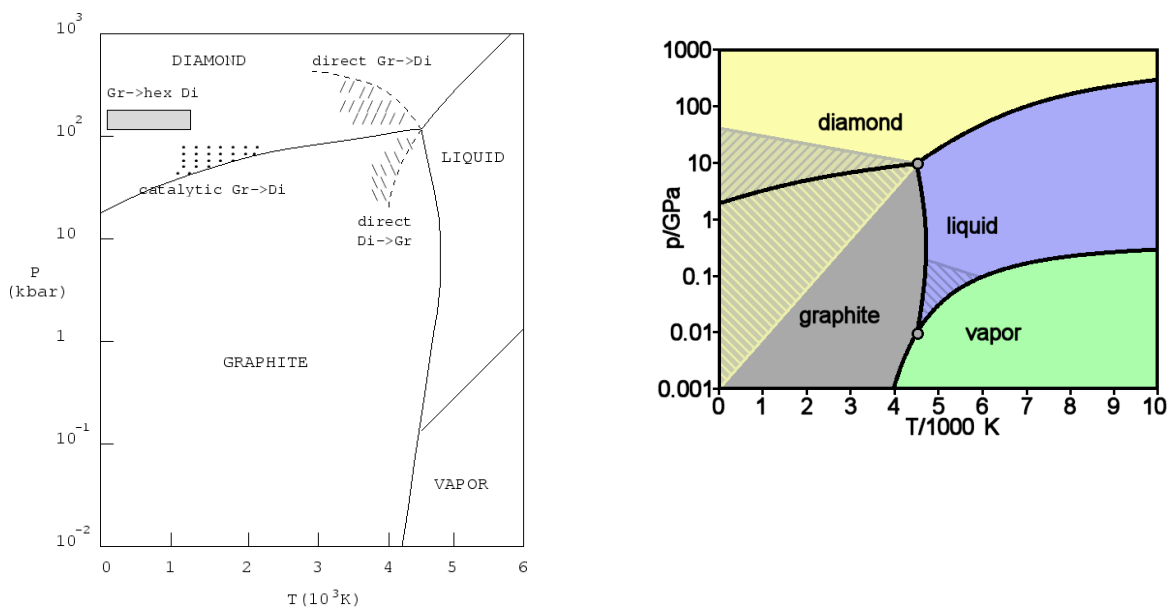
I grafit i dijamant spadaju u hemijski veoma inertne materijale. Tako je grafit rezistentan u odnosu na većinu kiselina, baza ili korozivnih gasova. Izuzetak predstavlja slaba rezistentnost u odnosu na elemente VI grupe Periodnog sistema (kiseonik, sumpor, selen i telur), a naročito u odnosu na kiseonik i njegova jedinjenja. Oksidacija počinje u vazduhu na  $350-400^{\circ}C$ . I kod oksidacije se zapaža anizotropnost ponašanja. Može se vršiti i kontrolisana oksidacija grafita poznata kao aktivacija. Grafit sa vodonikom ne reaguje na običnim temperaturama ali između  $1000$  i  $1500^{\circ}C$  reguje sa vodonikom stvarajući metan ( $CH_4$ ). U prisustvu platine kao katalizatora, reakcija se ubrzava, dok u prisusvu nikla (kao katalizatora) reakcija otpočinje već na  $500^{\circ}C$ . Sa metalima, grafit reaguje gradeći karbide.

Dijamant je, generalno gledajući, vrlo inertna supstancija. Izuzetak je kisenik sa kojim se jedini, već od  $250^{\circ}C$ , dok se reakcija ubrzava iznad  $600^{\circ}C$ . Gradi se  $CO_2$ . Pod normalnim uslovima kisonik se na vazduhu (ili u prisustvu) kiseonika apsorbuje na površini dijamanta tokom perioda vremena. Apsorpcija se ne dešava ispod  $-78^{\circ}C$  a od  $0-144^{\circ}C$ , kiseonik se hemisorbuje na dijamantu. Slično kiseoniku i vodonik se hemisorbuje na površini dijamanta ali ne i dok temperatura ne dostigne vrednost od  $400^{\circ}C$ . Dijamant je znatno inertniji prema vodoniku nego grafit ali se iznad  $1000^{\circ}C$  dešavaju i reakcije sa vodonikom. Ipak, pokazaće se da se manja reaktivnost dijamanta (i prema vodoniku) može iskoristiti za eliminaciju grafita, pri deponovanju dijamantskih filmova iz parne faze. Na sobnim temperaturama dijamant je rezistentan u odnosu na sve organske i neorganske kiseline. Ipak može se oštetiti (što se koristi za graviranje) jakim oksidativnim sredstvima kao što su natrijum i kalijum nitrat iznad  $500^{\circ}C$ , fluksom natrijum i kalijum hlorata ili upotrebom rastopa natrijum hidroksida. Dijamant je otporan na rastvore baza. Na oko  $1000^{\circ}C$  dijamant reaguje sa

elementima koji rado grade karbide a to su Fe, Co, Ni, Al, Ta i B, što se koristi pri sintezi dijamanta po visokim pritiscima.

Pomenućemo, dalje, još neka svojstva grafitu i dijamantu. Grafit na oko 4000 K i na pritisku od 1atm sublimuje tj. prelazi iz čvrste faze direktno u paru, dakle ne topi se. Za formiranje tečne faze neophodan je visok pritisak od 100 atm. (1atm=1.013·10<sup>5</sup> Pa), pa se topljenje dešava na temperaturi od 4200 K i na pritisku od 100 atm. Trojna tačka na kojoj su u ravnoteži tri faze, čvrsta, tečna i gasovita, se postiže na T=4200K i pritisku od 100 atm. U odnosu na dijamant grafit je stabilnija alotropska modifikacija o čemu govori i činjenica da je razlika Gibsovih slobodnih energija grafitne i dijamantske faze -2,9 kJ mol<sup>-1</sup> na 298K i na atmosferskom pritisku (Tabela 2.). Ipak se konverzija dijamanta u grafit u običnim uslovima praktično ne događa (o čemu govori prisustvo dijamanta u aluvijalnim depozitima koji su formirani pre više od milijardu godina i nisu se promenili do danas. Kada se dijamant zagreje, do 1200<sup>0</sup> C, događa se tada spori prelaz dijamanta u grafit na šta upućuje i razlika Gibsovih energija grafitne i dijamantske faze koja dostiže sada vrednost od -10,08 kJ mol<sup>-1</sup> i što je još važnije, relativno visoka temperatura obezbeđuje mogućnost da se savlada znatna barijera za odvijanje ovog procesa. Na još višoj temperaturi od 2100<sup>0</sup>C, 0,1 karatni dijamant što iznosi 0,02 g, se za oko dva minuta potpuno pretvara u grafit.

Termodinamička svojstva faza ugljenika se najbolje ilustruju faznim dijagramom, Sl. 2. Sa Sl. 2. se jasno vidi da je grafitna faza stabilna u širokom opsegu temperature i pritiska, na površini koja je ograničena linijama koje označavaju ravnoteže dvaju faza:



Slika 2. Fazni dijagram ugljenika [5 (levo),6,7 (desno)]

gore, dijamant-grafit, desno-gore (do prve trojne tačke), grafit-tečnost i desno-dole (do prve trojne trojne tačke), grafit-para. Prema Gibbs-ovom pravilu faza broj stepeni slobode  $F=C-P+2$  gde je C-broj komponenata, P-broj faza. Tako da je  $F=2$ , kada je broj faza  $P=1$ , komponenta  $C=1$  (takođe), što znači da se i temperatura i pritisak (to su dva stepena slobode, matematički površina) mogu menjati u nekom opsegu i temperatura i pritiska a da se broj faza ne promeni. Tako je na  $T \leq 4000$  K i otprilike do  $p \leq 30\ 000$  bara, (1bar $\approx$ 1atm), stabilna faza grafit. Na niskim, sobnim temperaturama, svaki pritisak preko 30 000 bara nas uvodi u oblast (površina) u kojoj je dijamant stabilna faza, dok je na oko 1000 K potreban pritisak

preko 40000 bara. Na  $T=5500$  K, porast pritiska nas uvodi u tri fazne oblasti: para:  $p \leq 500$  bara; do 500 000 bara je tečnost a iznad te vrednosti pritiska je dijamantska faza.

Ovaj dijagram ukazuje i na moguće načine sinteze dijamanta. Tako su 1955 godine na visokim pritiscima, koji su ostvareni eksplozijama grafita u zatvorenim bunkerima, sintetisani dijamanti na visokim pritiscima (od oko 60000-80000 atm i pri temperaturama oko od 1600-2100 K). Tih godina pojavljuju se i prvi radovi o sintezi dijamanta pri „hemijском deponovanju iz pare“ ili na eng. „Chemical vapour deposition (CVD)“.

## Dijamant dobijen hemijskim deponovanjem iz pare ili CVD dijamant

Dijamant se CVD postupkom deponuje na supstratu tj. na podlozi od nekog pogodnog materijala [u početku je korišćen i sam dijamant a kasnije najviše silicijum, molibden a naročito elementi koji grade karbide kao što su Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, B itd. i koji imaju visoke tačke topljenja jer se deponovanje dešava na višim temperaturama (od  $800^{\circ}\text{C}$  pa do  $1200^{\circ}\text{C}$ )], koja je u kontaktu sa parom i/ili plazmom složenog sastava. Ovakva para ili plazma se formira od smeše vodonika ( $\text{H}_2$ ) i metana ( $\text{CH}_4$ ), koja se najčešće koriste kao reakciona smeša. Da bi se u pari formirali različiti hemijski oblici (radikali) kao CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , C,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  ili H itd, reaktanti ( $\text{H}_2$  i  $\text{CH}_4$ ) se uvode u plazmu (koriste se takođe i kiseonično-acetilenski plamenovi, ali i CVD postupak sa usijanom niti, eng. „Hot filament CVD, HFCVD“), obično plazmu argona koja može biti različitog tipa (lučna, mikrotalasna, lučna plazma idukovana radiofrekventnim generatorom itd.), videti Tabelu 4. Plazma kao i drugi reaktori tipa plamena ili reaktora sa usijanom niti, obezbeđuju energiju potrebnu za odvijanje procesa disocijacije (i jonizacije) tako da se u plazmi formira ili ravnotežno ili stacionarno stanje koje je okarakterisano određenim molskim sastavom tj. molskim frakcijama gore pomenutih hemijskih oblika. U eksperimentima se plazma optimira, tj. traže se optimalni uslovi, promenom različitih parametara, pri kojima nastaje najbolji dijamantni deposit. Mogu se menjati ukupan pritisak gasa nosećeg gasa plazme (obično je to argon) pa se eksperimenti izvode i na atmosferskom i na sniženom pritisku, relativni udeo metana i vodonika i argona kao i vodonika i metana, temperatura i vrsta podloge itd. Najčešće se dobijaju deponovani dijamantski filmovi polikristalne structure koji se sastoje od haotično orijentisanih kristala. Oni često sadrže i različite količine nedidijamantskog ugljenika kao i defekata. Kristali su obično sitni. Ima ih i nanometarskih dimenzija ali i onih od 50-100  $\mu\text{m}$ . U radu [8] se govori, međutim o sintezi, karakterizaciji i primeni velikih, visokokvalitetnih monokristala dijamanta (veličina 8,5mmx8,5mmx5,2mm), 2,5 karata koje su autori dobili korišćenjem mikrotalasne plazme u CVD postupku „hot spot“ tipa koji traje više sati.

Tabela 4. Karakteristike plazme za deponovanje dijamanta [1]

	Tinjava pražnjenja	lukovi
Tip plazme	neravnotežna	ravnotežna
Frekvencija	50 kHz- 3,45 MHz I 2,45 GHz (mikrotalasno)	~1 MHz
Snaga	1-100 kW	1-20 MW
Brzina protoka	mg/s	---
Koncentracija elektrona	$10^9$ - $10^{12}$ / $\text{cm}^3$	$10^{14}$ / $\text{cm}^3$
Pritisak	200 Pa- $1,5 \cdot 10^4$ Pa (0,15 atm)	0,15-1.00 atm

Elektronska temperatura	$10^4$ K	$10^4$ K
Temperatura atoma	500 K	$10^4$ K

### ***Princip nastajanja dijamanta iz pare (CVD postupkom)***

U hemijskom reaktoru koji, kako smo već pomenuli može biti plazma, plamen ili prosto vrela para oko npr. usijane volframove niti, formiraju se radikali tipa CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, C, C<sub>3</sub> ali i atomski vodonik H. Pokazalo se da ključnu ulogu u formiranju dijamanta na podlozi imaju atomski vodonik i CH<sub>3</sub> radikal. Polazimo od toga da je na podlogu naneta dijamantska osnova (ili da je ona sama takva). Vodonik ima prvo takvu ulogu da stabilizuje dijamantsku rešetku održavajući sp<sup>3</sup> orijentaciju C- orbitala tako što se adira na rešetku formirajući C-H veze, što ćemo označiti sa C<sub>d</sub>-H. Gde smo sa C<sub>d</sub> označili ugljenik u dijamantskoj strukturi. Reaktivni vodonik H\* (po definiciji je reaktivan jer ima nespareni elektron i možemo ga smatrati radikalom a zvezdicom označavamo nespareni elektron) reaguje sa površinom [9,10,11]:



gradeći molekul H<sub>2</sub> koji odlazi sa površine a stvara se aktivirano mesto u dijamantskoj strukturi C<sub>d</sub>\* koje vrlo brzo može da pređe u C<sub>d</sub>-H, reakcijom:



Reakcija (1) dovodi do stvaranja stvaranja aktivnih mesta, sa konstantom brzine k<sub>1</sub>, a njoj povratna reakcija (konstanta brzine k<sub>-1</sub>) i reakcija (2) sa konstantom brzine k<sub>2</sub>, deluju u suprotnom smeru Reakcija (2) je jako pomerena u desnu stranu tako da je razlaganje C<sub>d</sub>-H nezatno. U stacionarnom stanju dobija se udeo aktiviranih mesta f\*:

$$f^* = \frac{[C_d^*]}{[C_d^*] + [C_d H]} = \frac{k_1 X_H}{(k_1 + k_2) X_H + k_{-1}} \quad (3)$$

X<sub>H</sub>=[H]/[H<sub>2</sub>] je jednaka frakciji vodonikovih atoma na površini i kada je ona dovoljno velika dobija je da je udeo aktiviranih mesta:

$$f^* = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (4)$$

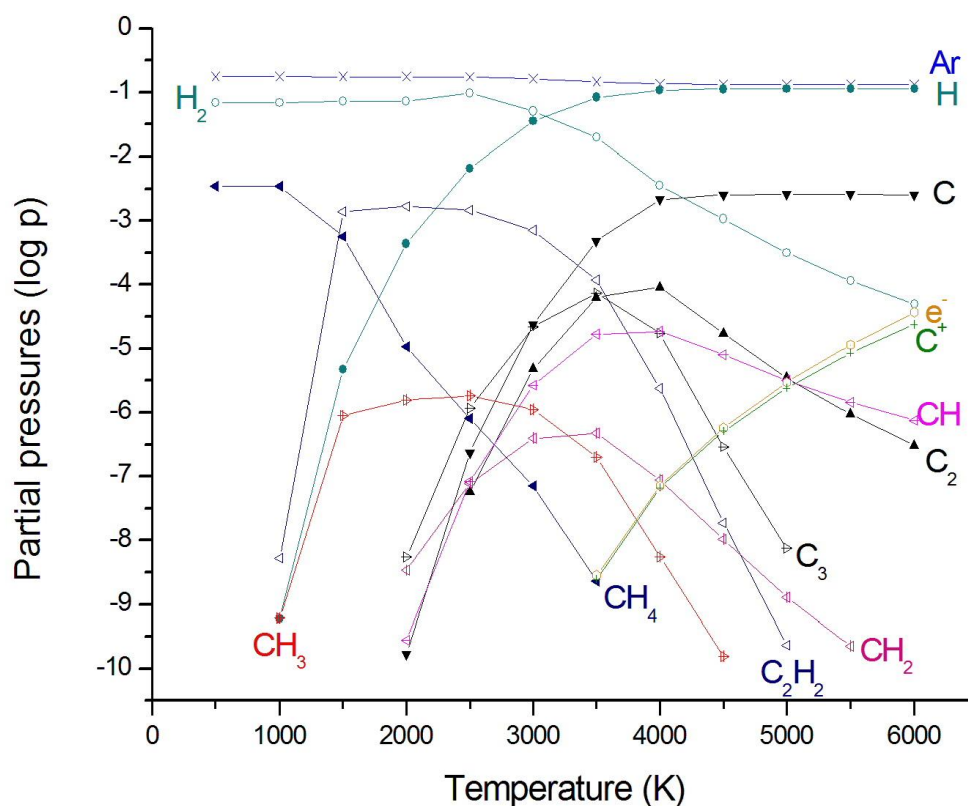
što je samo funkcija temperature. Na nastalim aktiviranim mestima adsorbuju se sada radikali koji sadrže ugljenik, npr. CH<sub>3</sub>:





Smatra se da reaktivni vodonik iz plazme, koji služi i tome da postupno odvaja jedan po jedan atom vodonika sa depozita (formirajući  $H_2$ ), igra još jednu važnu ulogu a to je da putem hemijskih reakcija sa grafitom stvara gasni ugljovodonični molekul (najverovatnije  $CH_4$ ), uklanjajući tako formirani grafit, koji ima dosta veći afinitet prema vodoniku nego dijamant, što smo i ranije pomenuli.

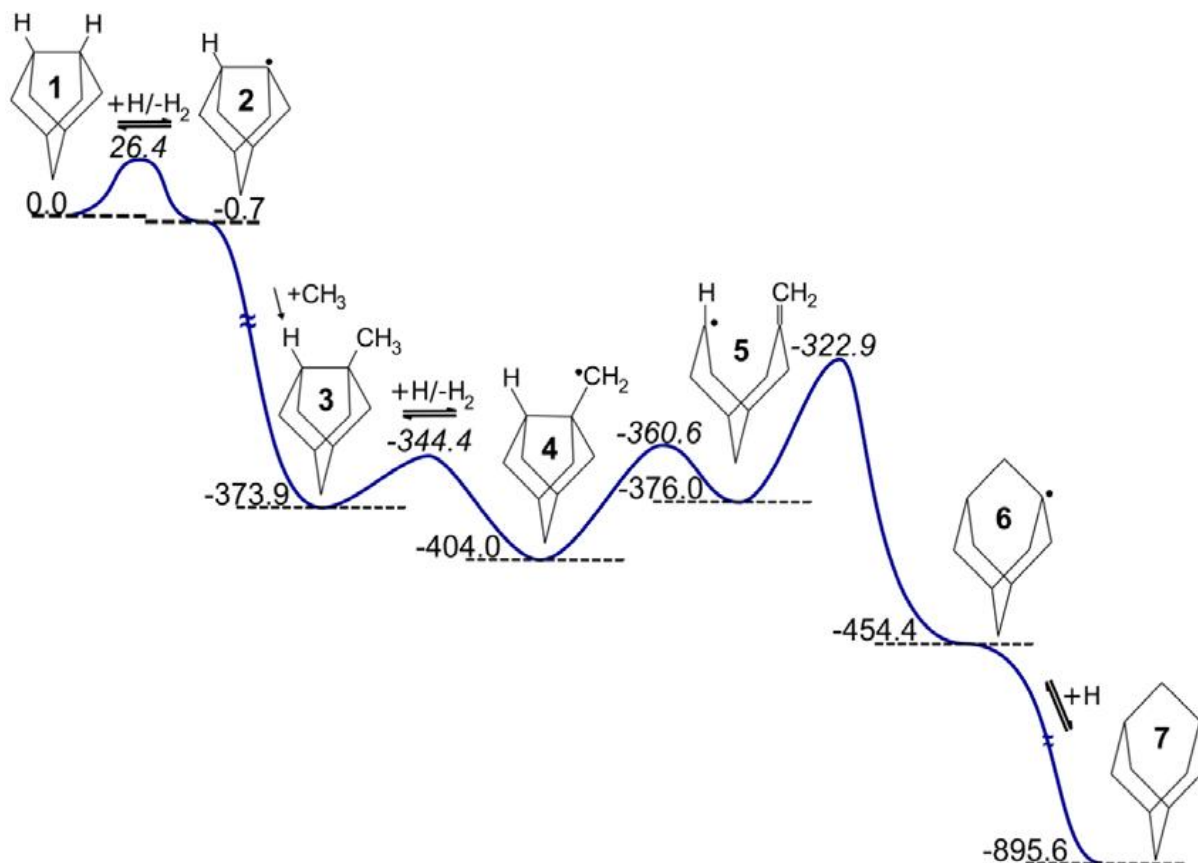
Na Sl. 3 predstavljen je proračun ravnotežnog sastava plazme Ar sa vodonikom i metanom, pri pritisku od 0,250 atm : Ar:H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=0,70:0,25:0,05 na osnovu koga se mogu videti relativni odnosi molekula i radikala koji imaju važnu ulogu pri sintezi dijamanta u plazmi.



Sl. 3. Proračun se odnosi na plazmu u (lokalnoj) termodinamičkoj ravnoteži. Sa dijagrama se može videti da su parcijalni pritisci H atoma i CH<sub>3</sub> radikala na 1400 K iznose  $4 \cdot 10^{-1}$  Pa ( $2,1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) i  $1 \cdot 10^{-1}$  Pa ( $2,6 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ), respektivno [12].

Na višim temperaturama (oko 6000K) i ugljenik i vodonik su prisutni u plazmi u obliku atoma (C i H). Na oko 4000 K, pored atoma C i H, postoji i H<sub>2</sub> i sa znatno manjim molskim frakcijama i C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, CH i C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Na 2500K < T < 3000 K, sa najvećim molskim frakcijama pojavljuju se H<sub>2</sub>, zatim H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>, dok na 1400K najviše ima H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> molekula dok koncentracije H atoma i CH<sub>3</sub> iznose  $2,1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  i  $5,2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$ , respektivno.





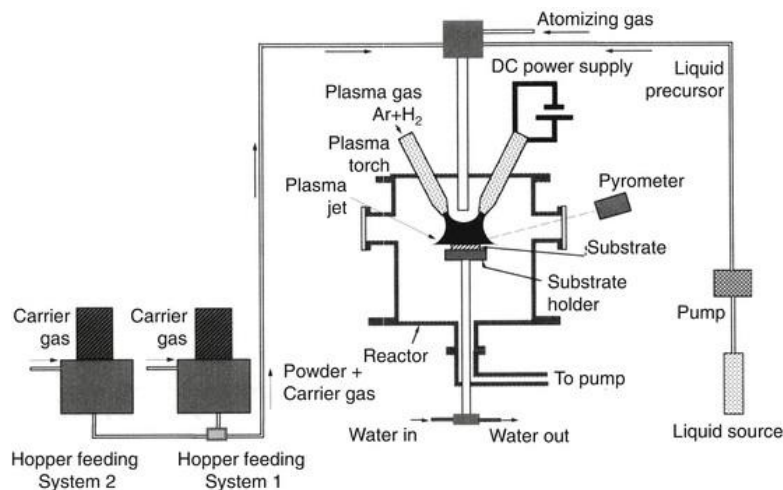
Sl 4. Teorijski rad prikazuje promene energije pri formiranju dijamanta na podlozi [13,14].

Na Slici 4. prikazan je reakcioni put, u kJ/mol, pri kome se na postojeći dimer ugrađuju u strukturu vodonik (H), čime se uz eliminaciju H<sub>2</sub>, stvara aktivno mesto, i/ili metil grupa (CH<sub>3</sub>) uz ponovno eliminisanje H<sub>2</sub> posle adicije H-atoma. Proračun je kvantnomehantički. U radu [14] su izračunate energije za različite reakcione puteve tj. adicije H-atoma odnosno CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> grupa.

### Primeri deponovaja dijamanta iz plazme – lučna jednosmerna plazma

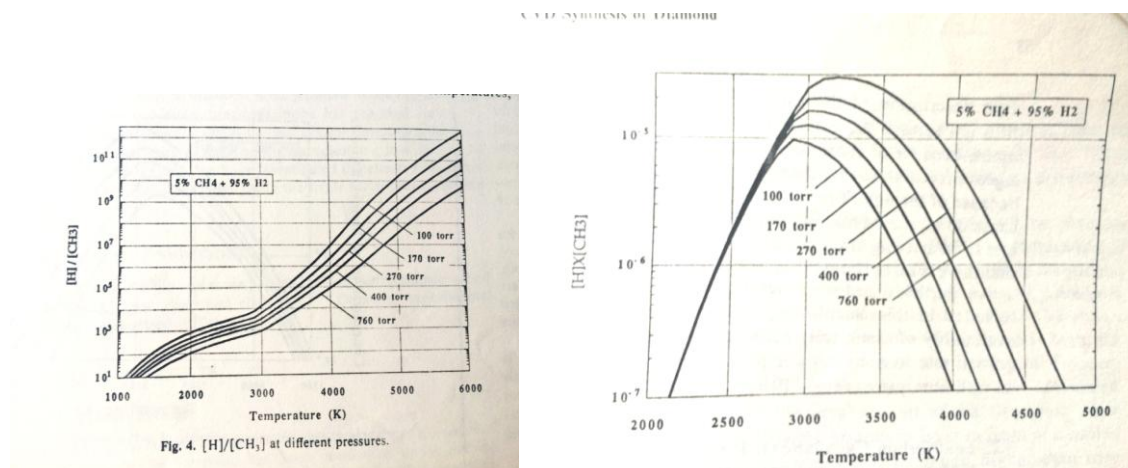
Kao što pokazuje Tabela 4, za deponovanje dijamanta CVD postupkom koriste se plazme različitog tipa. Tako je u Ref.s [15,16] dijamant dobijen u plazmi jednosmernog luka koga čine tri lučna mlaza koji se presecaju formirajući plazmu veće zapremine i stabilnosti. Struja luka je visoka i iznosi 300 A pri naponu od 40-45 V. Deponovanje je vršeno na različitim podlogama i to na silicijumu, molibdenu, volframu, tantalumu, bakru, miklu,

titanijumu i čeliku, u argonskoj plazmi uz dodatak vodonika i metana. Depoziti su bili sličnih karakteristika i morfologije ali se u mnogim slučajevima pokazalo da je depozit slabo vezan za podlogu (najbolja adhezija je u slučaju silicijuma). Nije uočeno da se dijamantski depozit bolje vezuje za podloge metala koji grade karbide. Ispitivana je i zavisnost kvaliteta depozita (veličine zrna, čistoće itd) u zavisnosti od procenta metana. Konstatovano je da je optimalan procenat metana u smeši 3-5% kada se dobijaju depoziti dobre kristaličnosti. Sa porastom procenta metana, mnoge kristalne pljosni se gube. Ističe se u radovima da je uticaj metana povezan sa koncentracijom radikala koji učestvuju u sintezi dijamanta kao i da se optimalni uslovi u pogledu koncentracije metana verovatno razlikuju za termalne i netermalne (neravnotežne) plazmene izvore. Kvalitet dijamantskog depozita mnogo zavisi i od temperature podloge. Deponovanje dijamanta vršeno je na podlogama čija je temperatura iznosila najmanje 800<sup>0</sup>C pa do 1200<sup>0</sup>C. Pokazuje se da na nižoj temperaturi, rastu pretežno ravni sa Milerovim indeksima (111), dok na višim preovlađuju ravni tipa (100). Srednja veličina dobijenih kristala je oko 50 $\mu$ m.



Slika 5. Jednosmerni luk sa tri mlaza (na slici se uočavaju samo dva plazmena kraka) [15,16]

U radu [16] detaljno je ispitan uticaj pritiska na kvalitet deponovanog dijamanta. Za nekoliko vrednosti pritiska (100, 170, 270, 400, 760 Torr-a, 1Torr=1mm Hg= 133,322 Pa) urađen je termodinamički proračun sastava plazme i ispitana zavisnost koncentracija H-atoma i CH<sub>3</sub>, od pritiska. Dobijen je (očekivani) rezultat da koncentracija H-atoma raste sa snižavanjem pritiska (niži pritisci pogoduju procesima disocijacije) a koncentracija CH<sub>3</sub> raste sa porastom pritiska (viši pritisak favorizuje stvaranje molekula, setimo se Haber-Bosh-ovog postupka sinteze azonijaka (NH<sub>3</sub>) iz azota (N<sub>2</sub>) i vodonika (H<sub>2</sub>) koja se izvodi na visokim pritiscima da bi se dobio što veći prinos amonijaka). Za deponovanje dijamanta nije samo bitna apsolutna koncentracija H-atoma i CH<sub>3</sub> radikala nego i njihov relativni odnos. Tako su u radu određene i zavisnosti proizvoda [H]x[CH<sub>3</sub>] kao i količnika [H]/[CH<sub>3</sub>] u zavisnosti od pritiska što je prikazano na Sl. 6.



Slika 6. (levo)  $[H]/[CH_3]$  na različitim pritiscima; (desno)  $[H]_x[CH_3]$  na različitim pritiscima. [16]

Na osnovu dobijenih rezultata eksperimentalnih i teorijskih, autori su zaključili da je optimalna vrednost pritiska za deponovanje dijamanta 270 Torr-a, da je koncentracija metal radikala najveća u opsegu temperatura između 2800 K i 3000 K a da sa povećanjem pritiska raste i koncentracija metil radikala. Količnik koncentracija  $[H]/[CH_3]$ , za koji se smatra da određuje kvalitet depozita, ima veće vrednosti na nižim pritiscima. Vrednost proizvoda  $[H]_x[CH_3]$ , koja bi mogla biti u vezi sa brzinom rasta, ima najveću vrednost u opsegu temperatura između 2800 K i 3200 K, zavisno od pritiska i ima najveću vrednost pri višim pritiscima. Takođe se zaključuje da se opažaju dva tipa rasta kristala kao i da defekata ima mnogo više u pravcu (111) nego duž (100).

Za sintezu dijamanta od suštinskog je značaja kolika je koncentracija molekula CH-tipa (CH<sub>3</sub>, C, CH<sub>2</sub> itd) u samoj blizini podloge. Ove se vrednosti izračunavaju pomoću određenih modela kao u radu [17] gde su utvrđeni sledeći podaci:

RF termalna plazma	H (cm <sup>-3</sup> )	CH <sub>3</sub> (cm <sup>-3</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (cm <sup>-3</sup> )
	1,7 · 10 <sup>16</sup>	1,3 · 10 <sup>14</sup>	1,9 · 10 <sup>16</sup>

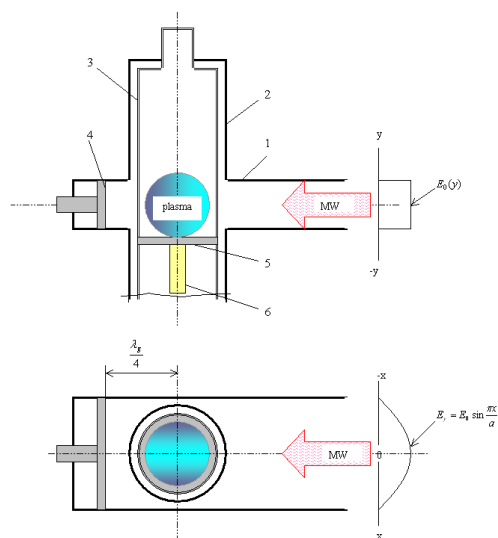
Autori konstatuju da se rezultati slažu sa eksperimentalnim merenjima pomoću gasnog hromatografa.

### CVD postupak dobijanja dijamnta iz mikrotalasne plazme

Najpopularniji tj. najčešće korišćeni metod za dobijanje dijamantaa je pomoću mikrotalasne plazme indukovane generatorima koji rade na 2,45 GHz odnosno na 915 MHz. Sledeći su razlozi za to:

- Komponente za konstrukciju CVD reaktora su dostupne i lako se mogu nabaviti.
- Postoji široko iskustvo u vidu stručnih i naulnih radova koje se tiče primene mikrotalasne plazme za deponovanje dijamanta.
- Velika površina na kojoj se deponovanje može vršiti
- Mikrotalasna plazma je bezelektrodna plazma, dakle vrlo čista plazma.
- Vrlo je mala kontaminacija materijalom od koga je napravljen reaktor.

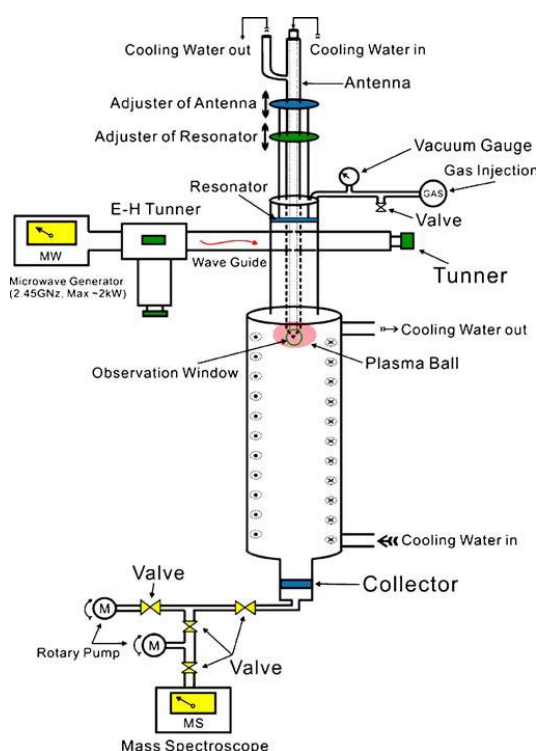
Prva verzija potiče od M. Kamo [18]:



Slika 7. Mikrotalasna plazma [20,21]

- Korišćen je magnetron (mikrotalasni izvor) na 2,45 GHz. Sa kvrcnom cevi koja se unosi u ležište "antene".
- Gasovi: metan + vodonik.
- Pritisak: ispod 50 Torr-a, snaga-1,5 kW a brzina deponovanja – 0,5  $\mu\text{m/h}$
- Prednosti su jednostavna aparatura i niski troškovi.
- Nedostaci su: mala površina supstrata (nekoliko  $\text{cm}^2$ ); oštećenja kvarcnih zidova plazmom i time kontaminacija depozita. Deponovanje ugljenika na zidovima kvarcne cevi.

Mikrotalasna plazma je primer neravnotežne plazme. U viskofrekventnom električnom polju najpre se ubrzavaju elektroni i stižu energije dovoljne da u sudarima sa molekulima gasa mogu da izvrše njihovu disocijaciju i/ili jonizaciju uključujući i formiranje radikala (za ove procese potrebna je često energija veća od 10 eV). Za ovakvu plazmu karakteristično je da temperatura elektrona iznosi bar 10000 K dok je temperatura težih čestica oko 500 K. U stacionarnom stanju je broj elektrona oko  $1 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$  dok radikala CH-tipa i atoma vodonika ima dovoljno da se deponovanje dijamanta dogodi. Supstrat (podloga) na kojoj se deponuje dijamant se stavlja na dno reaktora a takođe se i zagreva na oko 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ . Iako su se prve sinteze dijamanta pomoću mikrotalasne plazme izvodile na niskom pritisku, danas su poznati i takvi postupci na pritisku bliskom atmosferskom pritisku kao u radu [22], Sl.8.



Na Sl.8 je prikazan uređaj sa mikrotalasnom plazmom koja se uspostavlja kroz Ar i N<sub>2</sub> koji predstavljaju noseće gasove. Kao izvor ugljenika koristi se CH<sub>4</sub>. Sintetisan je prah sa kristalima dijamanta nanometarskih dimenzija od 25nm do 50 nm.

Slika 8. Mikrotalasna plazma [22].

## Literatura

1. Hugh. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1993.
2. Slobodan Marinković, *Dijamant sintetizovan na niskom pritisku*, Partenon, Beograd, 2002.
3. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, fifth edition, Oxford University Press, 1994.
4. Walter J. Moore, *Fizička hemija, Naučna knjiga, Beograd*, 1967.
5. F.P. Bundy, *J. Geophys. Res.* 85 (B12) (1980) 6930.
6. F.P. Bundy, *Physica A*, 156 (1989) 159.
7. [www.tutorvista.com](http://www.tutorvista.com)
8. Q. Liang, , Y.F. Meng, C.S. Yan, S. Krasnicki, J. Lai, K. Hemanwan, H. Shu, D. Popov, T. Yu, W. Yang, H.K. Mao and R.J. Hemley, *Journal of Superhard Materials*, **35** (2013) 195.
9. S.J. Harris and D.G. Goodwin, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 23.
10. D.G. Goodwin, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 688.
11. J.E. Butler, Y.A. Mankelevich, A. Cheesman, Jie Ma and M.N.R. Ashfold, *J. Phys. Condens. Matter* **21** (2009) 364201.
12. J. Radić-Perić, " Progress in plasma processing of materials 1997", Proceedings of the Fourth European Conference on Thermal Plasma Processes, 15.-18. 7. 1996, Athene, Greece, p.311.
13. Battailie C.C., Srolovitz D. And Butler J.E., *J. Cyst. Growth* **194** (1998) 353.
14. Cheesman A., Harvey J.N. and Ashfold M.N.R., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11436.
15. Z.P. Luu, L. Stachowicz, P. Kong, J. Heberlein and E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **11** (1991) 387.
16. Z.P. Luu, J. Heberlein and E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **12** (1992) Part I, 35; Part II, 55.
17. J.M. Larson, M.T. Swuhart, S.L. Girshick, *Diamond and Related Materials*, **8** (1999) 1863.
18. M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *J. Cryst Growth*, 62 (1983) 642.
19. S. Matsumoto, *J. Material. Sci. Letters*, **4** (1985) 600.
20. M. Kamo, *The Rigaku Journal*, **7** (1990) 22
21. V.P. Varnin, V.A. Laptev and V.G. Ralchenko, *Inorganic Materials* **42**, Suppl. 1(2006) S1.
22. Chen-Ching Ting, Tai-Fa Young, Ching-Song Jwo, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **34** (2007) 316.



