

04

## Горячие углеродные наночастицы в объеме плазмы при плазмохимическом осаждении алмазных пленок

© Е.А. Кириллов<sup>1,2</sup>, П.В. Минаков<sup>1</sup>, Д.В. Лопаев<sup>1</sup>, А.Т. Рахимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
E-mail: GoGoZeppeli20@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 20 декабря 2024 г.

Принято к публикации 16 января 2025 г.

Показано, что возникновение непрерывного планковского спектра в эмиссионном спектре СВЧ-плазмы (при плазмохимическом осаждении алмазных пленок) может быть связано с образованием углеродных наночастиц в ее объеме. По спектру, зарегистрированному в ближнем инфракрасном диапазоне длин волн, определена температура этих частиц  $\sim 2600 \pm 100$  К. Полученные результаты указывают на возможность существования углеродных наночастиц в горячей зоне плазмы.

**Ключевые слова:** CVD-алмаз, плазмохимическое осаждение, углеродные наночастицы, спектроскопия плазмы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60230.20225

За счет целого ряда уникальных свойств алмаз является перспективным материалом в широком спектре областей науки и промышленности. В частности, сочетание рекордной теплопроводности с его химической инертностью и радиационной стойкостью делает алмаз конкурентным материалом для его применения в различного рода устройствах, работающих в экстремальных условиях, таких, например, как оптоэлектронные приборы и мощные полупроводниковые СВЧ-приборы [1].

Одним из самых эффективных методов получения как монокристаллических, так и поликристаллических алмазных пленок (АП) является метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (plasma-assisted chemical vapor deposition, PACVD) [2]. Существуют различные методы плазменной активации газовой смеси [3], но для применения АП в электронике предпочтителен метод СВЧ-активации как наименее загрязняющий осаждаемую АП [4].

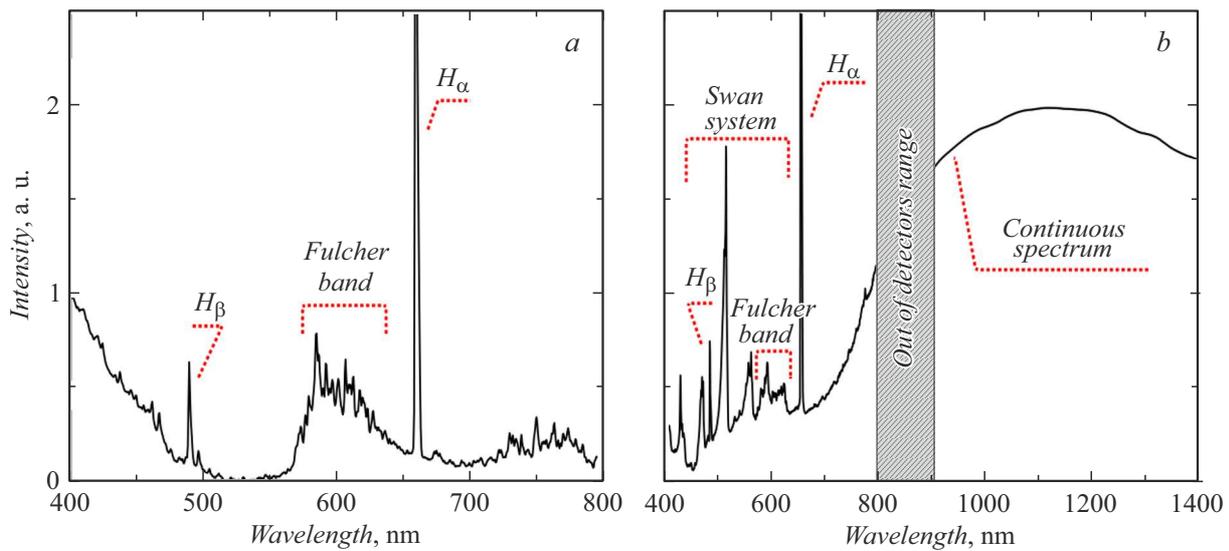
Многочисленные исследования, ведущиеся в этом направлении, показывают, что морфологическая структура осаждаемых методом PACVD кристаллических АП крайне чувствительна к вариации физических параметров возбуждаемой газовой среды [4,5]. Поэтому представляется важным контроль в реальном времени ключевых физических параметров, поддерживаемых в процессе роста АП как в объеме плазмы, так и на поверхности образца. Для обеспечения такого контроля необходимо понимание ключевых процессов в плазме, позволяющих оптимизировать условия роста АП с заданными параметрами, и поддержание этих условий в течение всего процесса осаждения.

Настоящая работа посвящена исследованию сплошного широкополосного излучения, наблюдаемого в эмис-

сионном спектре плазмы при плазмохимическом осаждении АП. Подобное излучение наблюдалось и ранее в других работах [6–11] при разных методах активации и условиях в газовой среде. Поэтому анализ природы этого излучения может выявить характерные физические процессы, протекающие в газовом объеме при плазменном возбуждении в различных установках, применяемых для осаждения АП.

Исследования проводились в СВЧ-реакторе резонаторного типа MWPACVD (см., например, [4]), который структурно состоит из СВЧ-генератора (магнетрона) мощностью до 1000 W, волноводного тракта и объемного цилиндрического СВЧ-резонатора диаметром  $\sim 25.7$  см, частью которого является CVD-реактор. Плазма (видимая глазом как шар диаметром  $\sim 4$  см) образовывалась в области резонанса над подложкодержателем. Спектры плазмы в видимой области (400–800 nm) регистрировались с помощью монохроматора MS 3504i Solar TP со спектральным разрешением  $\sim 0.5$  nm и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) „Hamamatsu“ R13456. В инфракрасной (ИК) области (900–1400 nm) спектры регистрировались с помощью InGaAs PIN-фотодетектора и монохроматора МДР12 с ИК-решеткой. Все представленные в работе спектры получены из центральной области плазмы. Калибровка спектральной чувствительности оптических систем была проведена с использованием эталонного источника излучения с вольфрамовой нитью СИРШ 6-40 и LPP-источника излучения Хе высокого давления ISTEQ-65 с известным квазинепрерывным спектром в области 0.25–2.5  $\mu$ m.

На рис. 1, а представлен спектр плазмы чистого водорода ( $H_2$ ) при давлении 60 Torr и вложенной СВЧ-мощности  $\sim 800$  W, в котором наблюдалось только из-



**Рис. 1.** *a* — эмиссионный спектр плазмы чистого водорода; *b* — эмиссионный спектр смеси 84%  $H_2$  и 16%  $C_2H_5OH$  в видимой ИК-области (заштрихованная область — зона сильно подавленной чувствительности ФЭУ и InGaAs PIN-фотодетектора). Давление в реакторе 60 Torr, СВЧ-мощность  $\sim 800$  W.

лучение атомарного и молекулярного водорода и не наблюдалось интенсивного непрерывного излучения ни в видимой, ни в ближней ИК-области. При этом ИК-излучение подложкодержателя, температура которого в эксперименте поддерживалась около  $800^\circ C$ , также не вносило вклада в наблюдаемый спектр.

После добавления в рабочую смесь в качестве источника углерода 16% паров этилового спирта в видимом спектре помимо линий излучения системы Свана молекул углерода появлялось сплошное излучение (рис. 1, *b*), интенсивность которого заметно растет к границе ИК-области. В ИК-области наблюдался максимум данного излучения около  $\sim 1140$  nm.

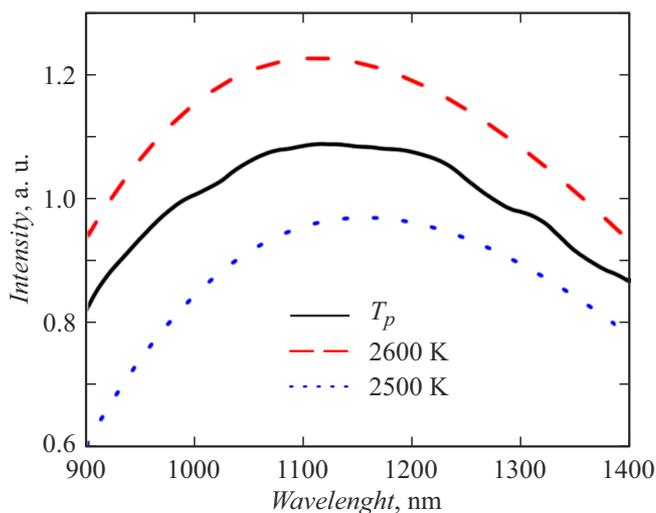
Форма наблюдаемого сплошного спектра близка к форме планковского спектра, что свидетельствует о значительном перепоглощении излучения в плазме во всем диапазоне длин волн. В случае атомов и простых молекул для этого необходимы очень высокие концентрации, соответствующие давлению в сотни атмосфер. Концентрации атомов и молекул, возникающих при диссоциации спирта при данных условиях, на много порядков меньше. Подобный планковский спектр можно объяснить присутствием в объеме твердотельных углеродных наночастиц, концентрация которых обеспечивает перепоглощение регистрируемого излучения в плазменном объеме.

Отметим, что образование углеродных наночастиц при PACVD-осаждении АП наблюдалось и ранее. Например, в работе [12] при активации СВЧ-разрядом газовой смеси пониженного давления, состоящей из дихлорметана и трихлорэтилена с кислородом, наблюдалось образование алмазоподобных частиц диаметром  $\sim 50$  nm. Также в работе [13] отрицательно заряженные углеродные наночастицы, образующиеся в реакторе плазмо-

химического осаждения АП, регистрировались методом подачи постоянного смещения на подложку и измерения соответствующего тока этих частиц. В работах [6,14] предполагалось, что образующаяся в объеме углеродная „сажа“ (введенное авторами определение частиц) может быть сосредоточена лишь в довольно узком слое на границе плазмы с температурой менее  $1900$  K.

Предполагая, что сплошной спектр связан с излучением углеродных наночастиц из объема плазмы и что данный спектр близок к спектру излучения абсолютно черного тела (АЧТ), по положению максимума его интенсивности можно оценить среднюю температуру частиц. Положение максимума непрерывного спектра АЧТ в спектральном диапазоне  $900\text{--}1400$  nm соответствует температурам АЧТ в области  $2400\text{--}3000$  K. На рис. 2 представлен подробный ИК-спектр излучения плазмы с максимумом  $\sim 1140$  nm (сплошная линия), что соответствует температуре примерно  $T_p \sim 2550$  K. Для наглядности пунктирной и штриховой линиями также представлены расчетные спектры планковского излучения для температур  $2500$  и  $2600$  K. Положение максимумов в спектрах достаточно хорошо определяется. В целом с учетом повторяемости спектроскопических измерений ошибку определения температуры частиц можно оценить как  $\pm 100$  K.

Таким образом, в процессе плазмохимического осаждения АП наблюдается сплошной спектр излучения возбуждаемой плазмы, близкий по форме к планковскому. Было показано, что наличие данного спектра можно объяснить присутствием в центральной области плазмы горячих углеродных наночастиц с температурой  $\sim 2600 \pm 100$  K. Наблюдение столь горячих частиц представляет интерес для прояснения механизма образова-



**Рис. 2.** ИК-спектр излучения плазмы. Штриховая кривая соответствует функции Планка для  $T_p = 2600$  К, пунктирная — для  $T_p = 2500$  К. Сплошная кривая получена экспериментально.

ния этих частиц и их возможного влияния на скорость роста и свойства получаемой АП.

Следует также отметить, что наблюдаемое излучение углеродных частиц может быть использовано для контроля в реальном времени условий технологического процесса осаждения АП.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R.S. Balmer, J.R. Brandon, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, J.M. Dodson, I. Friel, P.N. Inglis, T.D. Madgwick, M.L. Markham, T.P. Mollart, N. Perkins, G.A. Scarsbrook, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, J.J. Wilman, S.M. Woollard, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (36), 364221 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364221
- [2] J.E. Butler, R.L. Woodin, L.M. Brown, P. Fallon, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **342**, 1664 (1993). DOI: 10.1098/rsta.1993.0015
- [3] L. Vandenbulcke, P. Bou, G. Moreau, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (10), 2985 (1991). DOI: 10.1149/1.2085353
- [4] F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, A. Gicquel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (36), 364202 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364202
- [5] A. Gicquel, F. Silva, C. Rond, N. Derkaoui, O. Brinza, J. Achard, G. Lombardi, A. Tallaire, A. Michau, M. Wartel, K. Hassouni, *Compr. Hard Mater.*, **3**, 217 (2014). DOI: 10.1016/B978-0-08-096527-7.00047-7
- [6] M.A. Elliott, P.W. May, J. Petherbridge, S.M. Leeds, M.N.R. Ashfold, W.N. Wang, *Diam. Rel. Mater.*, **9** (3-6), 311 (2000). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00196-X
- [7] J. Ma, M.N.R. Ashfold, Y.A. Mankelevich, *J. Appl. Phys.*, **105** (4), 043302 (2009). DOI: 10.1063/1.3078032
- [8] Y. Abe, F. Tappero, Y. Tanaka, Y. Takagi, G. Maizza, *Microgr. Sci. Technol.*, **18** (3-4), 178 (2006). DOI: 10.1007/BF02870405
- [9] K. W. Hemawan, R. J. Hemley, *J. Vac. Sci. Technol.*, **33** (6), 061302 (2015). DOI: 10.1116/1.4928031
- [10] F. Zhang, Y. Zhang, Y. Yang, G. Chen, X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (14), 1467 (1990). DOI: 10.1063/1.103368
- [11] K. Yao, B. Dai, V. Ralchenko, G. Shu, J. Zhao, K. Liu, Z. Yang, L. Yang, J. Han, J. Zhu, *Diam. Rel. Mater.*, **82**, 33 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2017.12.020
- [12] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K.E. Spear, A.W. Phelps, R. Koba, *J. Appl. Phys.*, **66** (1), 395 (1989). DOI: 10.1063/1.343890
- [13] J.-D. Jeon, C.J. Park, D.-Y. Kim, N.M. Hwang, *J. Cryst. Growth*, **213** (1-2), 79 (2000). DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00358-4
- [14] K. Hassouni, F. Mohasseb, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, *Pure Appl. Chem.*, **78** (6), 1127 (2006). DOI: 10.1351/pac200678061127