

05:06

Гетероэпитаксия Ni и Cu на алмазе

© С.А. Евлашин, В.П. Мартовицкий, Р.А. Хмельницкий,
А.С. Степанов, Н.В. Суетин, П.В. Пащенко

Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
E-mail: stevlashin@gmail.com

Поступило в Редакцию 2 декабря 2011 г.

Кристаллические Ni и Cu имеют кубические гранецентрированные решетки с параметрами соответственно на 1.2% меньше и 1.35% больше, чем у алмаза. Были выращены гетероэпитаксиальные пленки Ni и Cu на полированных и термически протравленных поверхностях {100} и {110} природного алмаза с помощью метода магнетронного распыления. Пленки имеют островковую структуру и отличаются хорошим кристаллическим совершенством.

Постоянное расширение сферы применения алмаза требует разработки технологий его металлизации, которая затрудняется химической инертностью алмаза. Основным способом решения является использование таких металлов, как Ti, Cr, Mo, W и др., образующих на границе с алмазом слой карбида [1]. Но иногда (особенно в электронике) образование слоя карбида на алмазе нежелательно. Поэтому мы заинтересовались возможностью металлизации алмаза без использования карбидообразующих металлов.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является гетероэпитаксия металлов на алмазе. Побудительным толчком для нас стали попытки гетероэпитаксии алмаза на монокристаллических подложках, в частности на монокристаллическом Ir [2,3]. Кристаллический Ir имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a = 3.84 \text{ \AA}$, что на 7.65% больше, чем у алмаза ($a = 3.567 \text{ \AA}$). Такое большое рассогласование приводит к нанокристаллической структуре гетероэпитаксиальной алмазной пленки [4]. Мы решили обратную задачу — реализовали гетероэпитаксию Ir на алмазе [5]. Иридий не образует карбиды, тем не менее гетероэпитаксиальный Ir формировал на алмазе механически, термически и химически стойкую адгезионно-прочную

пленку. Материал нанокристаллитов Ig в гетероэпитаксиальной пленке упруго напряжен из-за большого рассогласования параметров решетки Ig и алмаза. В связи с этим представляет интерес поиск металлов с более близкими к алмазу параметрами кристаллической решетки.

К металлам, имеющим гранецентрированную кубическую решетку, с параметром решетки, близким к алмазу, относятся Ni ($a = 3.524 \text{ \AA}$, что на 1.2% меньше) и Cu ($a = 3.615 \text{ \AA}$, что на 1.35% больше). Попытки гетероэпитаксии Ni и Cu на алмазе оказались в целом удачными [6,7]. Пленки имели островковую структуру. В работах [6,7], кристаллическое упорядочение Ni и Cu подтверждалось методами дифракции медленных электронов и дифракции фотоэлектронов. Но исследование кристаллического совершенства металлических пленок не было сделано [7,8], а методы нанесения пленок были неоптимальными для качественной гетероэпитаксии. По нашему мнению, гетероэпитаксия Ni и Cu на алмазе перспективна. Дело не только в том, что Cu совсем не образует карбидов, а Ni образует карбиды при температурах выше 850°C [6], что выше температур гетероэпитаксии. Наша идея состоит в том, что можно подобрать такой сплав Ni + Cu, в котором параметр кристаллической решетки будет точно соответствовать алмазному, и попытаться реализовать гетероэпитаксию высокого качества. Совершенный гетероэпитаксиальный металлический слой должен давать барьер Шоттки высокого качества. Замечательно, что Ni и Cu образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения [9].

Цель данной работы состоит в том, чтобы в качестве первого шага установить оптимальные режимы гетероэпитаксии Ni и Cu, изучить морфологическое и кристаллическое совершенство пленок Ni и Cu в свете перспектив гетероэпитаксии согласованного сплава Ni + Cu.

В качестве подложек использовались полированные пластинки размерами около $4 \times 4 \text{ mm}$, вырезанные из природных алмазов в плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$. Реально отклонение плоскости пластинки от кристаллографической плоскости может составлять несколько градусов. После полировки образцы отжигались в вакууме при 1500°C , химически очищались путем травления в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 180°C , затем кипятились в дистиллированной воде.

Нанесение металлов на алмаз производилось методом магнетронного напыления. Отсутствие в потоке металла кластеров, выгодное соотношение ионизированной и нейтральной компонент, энергетическое распределение частиц металлов, высокая чистота технологии, хорошо

контролируемая скорость нанесения, возможность предварительной обработки поверхности *in situ*, — эти достоинства технологии магнетронного напыления создают предпосылки для формирования и развития эпитаксиальных кристаллических зародышей металла на поверхности алмаза. В поисках качественной гетероэпитаксии можно управлять двумя основными параметрами: температурой подложки и скоростью нанесения металла. Используемая нами установка магнетронного напыления позволяет наносить металлы со скоростями до 3 nm и нагревать подложки до температуры до 800°C [10]. Перед нанесением металлов алмазные подложки отжигались в вакуумной камере при температуре 600°C.

Нанесенные на алмазные пластинки пленки Ni и Cu являются визуально гладкими и повторяют рельеф поверхности алмазной пластинки со следами механической полировки. Толщины пленок по данным оптической профилометрии составляли 50–300 nm и зависят от скорости напыления. Морфология пленок Cu и Ni на алмазе изучалась на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 40. Структурные исследования проводились на дифрактометре PANalytical X'PERT PRO MRD Extended на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении. В результате опытов установлен диапазон температур алмазных подложек, обеспечивающий наилучшее качество гетероэпитаксиальных пленок. Для Ni и Cu он оказался примерно одинаков: 300–500°C. Это обстоятельство позволяет надеяться на получение гетероэпитаксии на алмазе согласованного по параметру решетки сплава Ni + Cu. Оптимальная скорость нанесения металлов — около 0.7 nm/s.

Нанесенные на алмазные пластинки гетероэпитаксиальные пленки Ni и Cu являются однородными и визуально гладкими. Изучение пленок методом сканирующей электронной микроскопии показало, что пленки состоят из отдельных зерен (кристаллитов) размерами 20–400 nm (рис. 1). На самых лучших пленках кристаллиты Ni и Cu имеют ясно выраженную огранку, в основном гранями {100} и {111}. Кристаллиты ориентированы по кристаллографическим направлениям алмазной подложки. При увеличении толщины пленки кристаллиты срстаются, покрывая все большую долю поверхности алмаза. Адгезия пленок Ni к алмазу оказалась посредственной, а пленок Cu — плохой, в отличие от Ir [5]. Использовать такие контакты на практике трудно. По-видимому, это было одной из причин, почему работы [6,7] не получили продолжения.

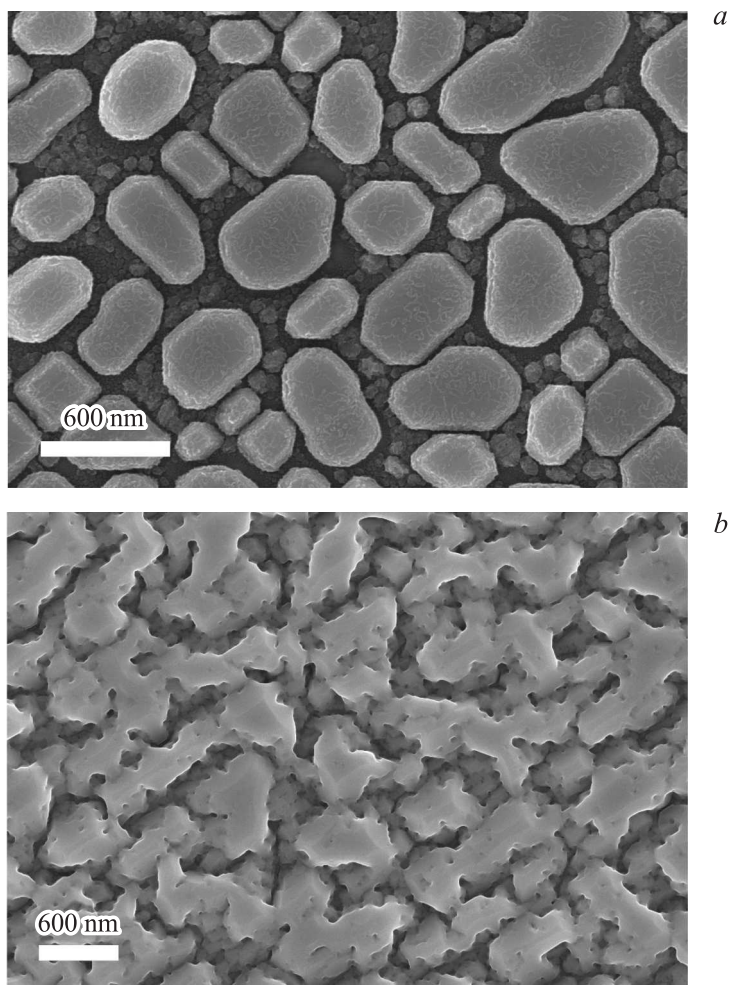


Рис. 1. Изображение СЭМ гетероэпитаксиальных пленок на алмазе: *a* — пленка Si на пластинке алмаза (100), нанесена при температуре 430°C (образец № 1); *b* — пленка Ni на пластинке алмаза (110), нанесена при температуре 500°C (образец № 2).

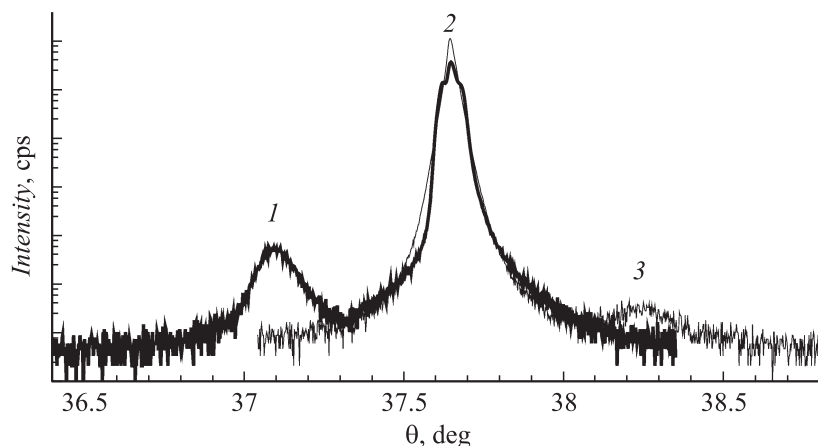


Рис. 2. Кривые качания образцов без учета разориентации подложек: 1 — пик никеля (образец № 2), 2 — пик алмаза, 3 — пик меди (образец № 1).

Рентгеноструктурные исследования подтвердили, что на обеих ориентациях подложек алмаза наблюдается гетероэпитаксиальное соответствие пленок Ni и Cu на алмазе. Это следует из близости кристаллографических плоскостей $(001)_D-(001)_{Me}$, $(113)_D-(113)_{Me}$, $(\bar{1}13)_D-(\bar{1}13)_{Me}$ на пластинках $(001)_D$ и $(101)_D-(101)_{Me}$, $(113)_D-(113)_{Me}$, $(133)_D-(133)_{Me}$ на пластинках $(101)_D$, где D — означает алмаз, а Me — это Ni или Cu. На рис. 2 приведены кривые качания для рефлекса (202) на образцах (101) с эпитаксиальными пленками Ni и Cu. На лучших образцах значение ширины дифракционных рефлексов материала пленок Ni и Cu на полувывсоте составляют около 0.15° . Это гораздо лучше, чем в случае гетероэпитаксиального Ir [5], для которого она составляет около 1.5° , и это является свидетельством кристаллического совершенства гетероэпитаксиальных пленок Ni и Cu.

Из-за рассогласования параметров решеток с алмазной подложкой в эпитаксиальных пленках Ni и Cu в случае хорошей адгезии возникают механические напряжения, которые приводят к различию параметров решетки в плоскости образца (a_{\parallel}) и перпендикулярно к ней (a_{\perp}). Значение параметра решетки слоев на подложках a_{\perp} определялось

на рефлексах (002) и (004) слоя при использовании рефлекса (004) подложки в качестве репера. После этого на рефлексе (113) определялось значение a_{\parallel} . Для наиболее совершенной пленки Ni были получены значения $a_{\parallel} = 3.5440 \text{ \AA}$ и $a_{\perp} = 3.5121 \text{ \AA}$. Материал в пленке Cu на образце (101) имеет почти равные значения $a_{\parallel} = 3.613 \text{ \AA}$ и $a_{\perp} = 3.6136 \text{ \AA}$, что подтверждает слабую адгезию пленки меди с алмазом. Это отличие параметров решетки приводит к отличию положения рефлексов Ni и Cu относительно рефлекса алмаза на кривой качания (рис. 2). Здесь следует отметить, что кривая качания θ прописана с учетом разориентации подложки относительно кристаллографической плоскости. Реальная разориентация подложки от плоскости (101) в образце № 1 составляет 7.24° , а в образце № 2 — 11.64° .

Гетероэпитаксиальные пленки Ni и Cu на алмазе, полученные методом магнетронного распыления, являются островковыми и демонстрируют высокое кристаллическое совершенство. Диапазон температур алмазных подложек, оптимальные для гетероэпитаксии Ni и Cu, составляет $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Это открывает перспективу гетероэпитаксии согласованного по параметру решетки сплаву Ni + Cu на алмазе.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-02-00825 и 12-02-00709, ГК.14.740.11.0832, 16.513.11.3133 и 02.740.11.0863 и НШ 3322.2020.2.

Список литературы

- [1] Li W.-C., Liang C., Lin S.-T. // *Diam. Relat. Mater.* 2002. V. 11. P. 1366–1373.
- [2] Schreck M., Hörmann F., Roll H., Lindner J.K.N., Stritzker B. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 192.
- [3] Ohtsuka K., Fukuda H., Suzuki K., Sawabe A. // *Jpn. Appl. Phys.* 1997. V. 36. P. 1214–1216.
- [4] Schreck M., Hormann F., Gsel S., Bauer Th., Stritzker B. // *Diam. Relat. Mater.* 2006. V. 15. P. 460–464.
- [5] Martovitsky V.P., Evlashin S.A., Suetin N.V., Khmel'nitsky R.A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44. P. 215401.
- [6] Kuttel O.M., Schaller E., Osterwalder J., Schlapbach L. // *Diam. Relat. Mater.* 1995. V. 4. P. 612–616.
- [7] Baumann P.K., Humphreys Y.P., Nemanich R.J., Ishibashi K., Parikh N.R., Porter L.M., Davis R.F. // *Diam. Relat. Mater.* 1994. V. 3. P. 883–886.

- [8] *Baumann P.K., Nemanich R.J.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 1643–1654.
- [9] *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1996. Т. 2. 283 с.
- [10] *Белянин А.Ф., Лопаев Д.В., Кривченко В.А., Павлушкин Л.В., Пащенко П.В., Пирогов В.Г., Поляков С.Н., Суетин Н.В., Тимофеев В.А.* // Материалы 12-й Международной научно-технической конференции. „Высокие технологии в промышленности России“. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. С. 189–209.