

06

Влияние числа атомов углерода в молекулярном предшественнике на размер кристаллитов алмазных пленок при плазмохимическом газофазном осаждении

© О.В. Поляков, Д.В. Городецкий, А.В. Окотруб

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск

E-mail: henrytuntelluniverse 13@gmail.com

Поступило в Редакцию 28 января 2013 г.

Представлены результаты исследования влияния числа атомов углерода молекулы углеродсодержащего предшественника на размер кристаллитов алмазных пленок, выращенных на кремниевых подложках в условиях стимулированного СВЧ-плазмой процесса химического газофазного осаждения. Продемонстрировано, что размер кристаллитов уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. Обнаруженная тенденция коррелирует с возрастанием интенсивности линии C_2 (516.5 nm) в оптическом эмиссионном спектре плазмы, что, вероятно, связано с участием радикалов C_2 в зарождении дополнительных центров нуклеации на поверхности растущей алмазной пленки

В последнее время большое внимание уделяется исследованию газофазной гетероэпитаксии алмазных пленок на кремниевых подложках. Такие пленки являются перспективным материалом с широкой областью применения, что обусловлено их высокой теплопроводностью, химической стойкостью и оптической прозрачностью [1,2].

Наиболее эффективным методом синтеза алмазных пленок в настоящее время является метод газофазного осаждения (chemical vapor deposition, CVD). Наиболее широко распространен вариант плазмохимического осаждения, стимулированного СВЧ-плазмой (microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, MW PE CVD) [3]. От используемого метода и параметров синтеза зависит реальная структура алмазных пленок. Варьирование структуры и свойств алмазных пленок позволяет расширить области их применения. Так, для оптических

приложений (элементы Брюстера, ИК-окна и т.п.) необходимы пленки с малой шероховатостью и соответственно с мелкокристаллической структурой. Такие алмазные пленки на кремнии, обладающие низкой поперечной проводимостью и высокой теплопроводностью, могут быть использованы, например, в качестве теплоотводов [2].

В результате изменения параметров процесса осаждения размер алмазных кристаллитов может изменяться в широких пределах, вплоть до получения нанокристаллических алмазных и алмазоподобных покрытий. Синтез гладких алмазных пленок и уменьшение размера кристаллитов могут быть осуществлены при пониженном давлении смеси водород-углеродсодержащий предшественник. Однако при этом существенно снижается скорость роста [2]. Гладкие алмазные пленки с мелкими кристаллитами могут быть получены в системах со сниженной концентрацией водорода при сильном разбавлении аргоном [4]. В серийных вариантах лабораторно-технологических MW PE CVD реакторов с автоматическим управлением подача дополнительных газов в количествах, сравнимых с расходом водорода, не предусмотрена и требует аппаратных изменений конструкции. Уменьшения размеров кристаллитов можно было бы ожидать при использовании вместо метана другого углеродсодержащего предшественника с увеличенным числом атомов углерода в молекуле. Распад такой молекулы вблизи поверхности может приводить к образованию сразу нескольких радикалов, образующих в этом участке несколько центров роста одновременно.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния размеров молекул предшественника, содержащих разное число атомов углерода, на размер кристаллитов алмазной пленки.

Синтез пленок проводился методом плазменно-стимулированного осаждения из газовой фазы (PE CVD) в микроволновом плазменном реакторе пониженного давления типа Astex со стандартной конфигурацией реакционного пространства [3] без автономного подогрева подложки, при генерации плазмы микроволновым излучением частотой 2.45 GHz мощностью до 5 kW (установка „Seki Technotron AX5250M“, Япония с автоматическим поддержанием параметров процесса). Рабочее давление в камере составляло ~ 160 mbar. Основным плазмообразующим газом служил водород, поступающий из электрохимического водородного генератора „Спектр-60“ с объемной скоростью 500 ml/min. В качестве предшественников использовали газообразные или летучие углеродсодержащие вещества с различным числом атомов углерода в

молекуле: метан CH_4 , акцент $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ и метил-третбутиловый эфир $\text{CH}_3\text{—O—C(CH}_3)_3$, при объемной скорости подачи 16 ml/min, что соответствовало мольной концентрации $\sim 3.2\%$. Перед напуском смеси реактор откачивался до давления 10^{-2} mbar. Температура кремниевой подложки измерялась оптическим пирометром. Держателем подложки служил молибденовый диск толщиной 5 mm с посадочным местом, рассчитанным на подложку с максимальным диаметром ~ 50 mm. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния КЭФ-4.5 с ориентацией (100), полированные с одной стороны и шлифованные с другой стороны.

Поскольку из-за большого различия поверхностных энергий алмаза (5.3 J/m^2) и кремния (1.46 J/m^2) [5] плотность центров зародышеобразования алмаза на кристаллическом кремнии мала (около 10^4 cm^{-2} по данным [6]), то для роста сплошной пленки использовали принудительную нуклеацию. Выбор режима зародышеобразования при синтезе алмазных пленок на кремниевых подложках играет существенную роль в получении пленок требуемого качества. Наилучшие результаты были достигнуты для нуклеационных смесей на основе водного раствора сахарозы и детонационных наноалмазов УДА-Ф9 (средний размер конгломератов около 20 nm), наносимых методом высушивания мениска.

Размер кристаллитов алмазных пленок фиксировался с помощью оптического микроскопа Olympus BX51 с цифровой обработкой изображения. Для контроля условий роста алмазной пленки проводились измерения температуры подложки и регистрация эмиссионных спектров плазмы с помощью многоканального спектрометра „Колибри-2“ в области наиболее интенсивных спектральных линий C_2 ($\lambda = 516.52 \text{ nm}$) и H ($\lambda = 656.23 \text{ nm}$). Диагностика структуры алмазных пленок осуществлялась методом комбинационного рассеяния света (КР) на спектрометре Sex 1877 triple. Источником возбуждения служил аргоновый лазер с длиной волны излучения $\lambda = 488 \text{ nm}$.

Полученные алмазные пленки являются поликристаллическими, с морфологией, зависящей от условий синтеза. Размер кристаллитов алмазных пленок пропорционален времени синтеза в течение, поэтому сравнение размера кристаллитов проводилось при одинаковом времени плазменной обработки (35 h) и прочих одинаковых условиях синтеза: $p = 160 \text{ mbar}$, $W = 4500 \text{ W}$, температура подложки $T = 950^\circ\text{C}$, объемное соотношение $\text{H}_2/\text{углеродсодержащий предшественник}/\text{O}_2 = 500/16/1.6$. Наблюдаемая скорость роста, определенная из

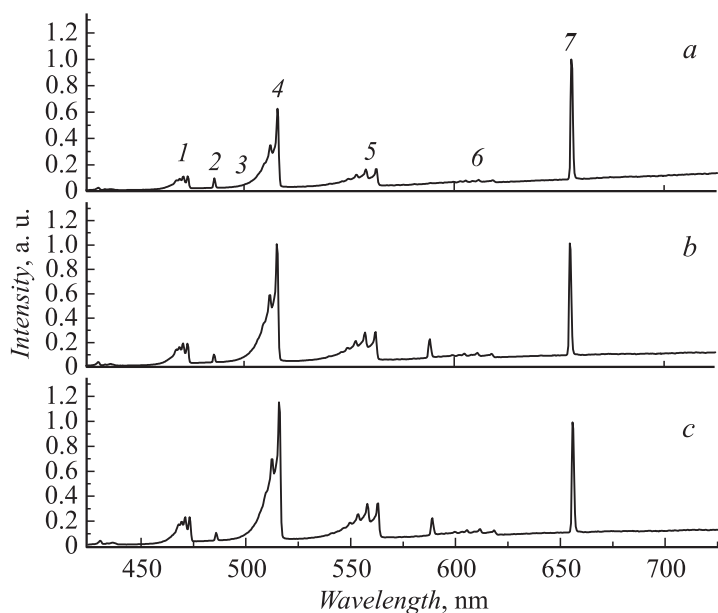


Рис. 1. Оптический эмиссионный спектр плазмы в процессе роста алмазной пленки. Идентификация полос: 1 — CH, система 4300 Å, переход $^2\Delta-^3\Pi$, основное состояние; 2, 4, 5, 6 — C_2 , система Свана, переход $^3\Pi-^3\Pi^*$, основное состояние; 3 — H, H_β серии Бальмера; 7 — H, H_α серии Бальмера. Углеродсодержащий предшественник: a — метан, b — ацетон, c — метил-третбутиловый эфир.

приращения массы пленки за единицу времени на единице поверхности образца, в случае разных предшественников составляла 2,6, 2,8 и $2,9 \mu\text{m}/\text{h}$ для метана, ацетона и метил-третбутилового эфира соответственно.

На рис. 1 представлены эмиссионные спектры плазмы для трех различных реагентов. Из рисунка видно, что интенсивность линии бирадикала C_2 (516,52 nm) увеличивается в ряду метан–ацетон–третбутиловый эфир, т. е. с возрастанием числа атомов углерода в молекуле предшественника.

Морфология поверхности пленок, полученных из разных предшественников, заметно различается (рис. 2). В спектрах КР всех пленок

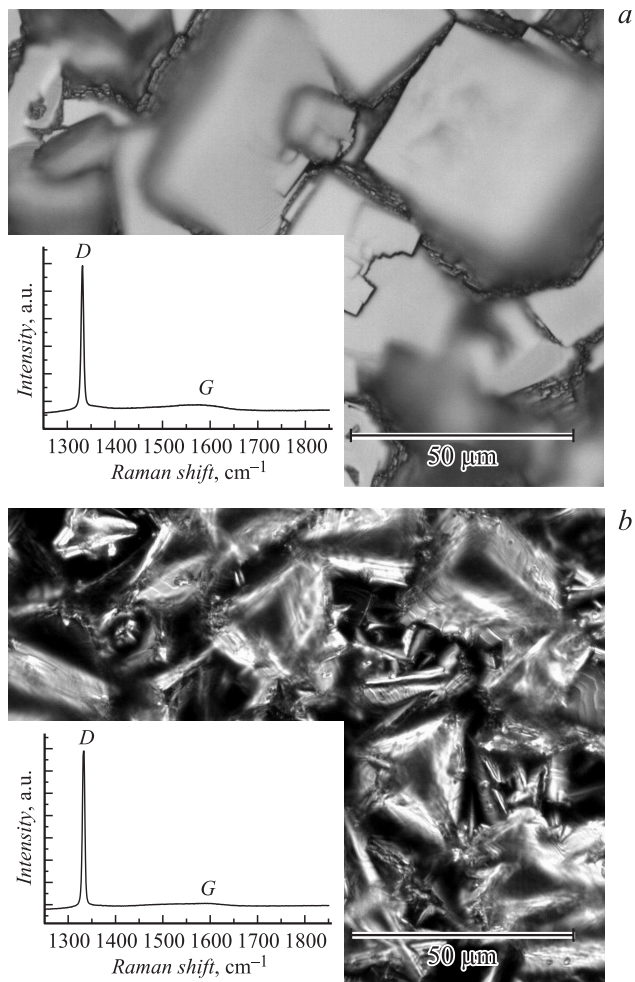


Рис. 2. Оптические микрофотографии морфологии поверхности алмазных пленок, и КР-спектры этих пленок. Углеродсодержащий предшественник: *a* — метан, *b* — ацетон, *c* — метил-третбутиловый эфир.

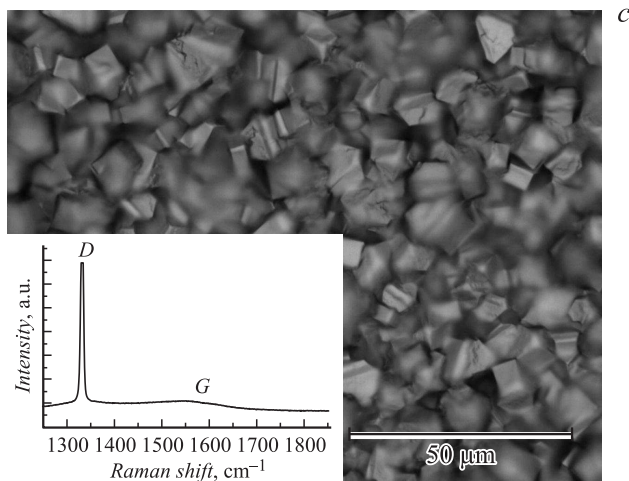


Рис. 2 (продолжение).

наблюдается интенсивный максимум D (1333 cm^{-1}) с шириной около 3 cm^{-1} , соответствующий кристаллической алмазной фазе [7]. Сечение рассеяния света на sp^2 -связанном углероде (линия G) примерно в 50 раз больше, чем на sp^3 -связанном углероде [8]. Поэтому слабая линия в районе 1580 cm^{-1} на фоне алмазного пика 1333 cm^{-1} (рис. 2) свидетельствует об очень незначительном содержании графитовой фазы в пленке. Качество пленок, определяемое из отношения мод D (1333 cm^{-1}) и G (в области 1580 cm^{-1}) в КР-спектрах, соотносимых с алмазной sp^3 - и графитовой sp^2 -структурами соответственно, практически одинаково во всех трех образцах.

Из сравнения рис. 2, a, b, c видно, что чем больше количество атомов углерода в молекуле предшественника, тем меньше размер кристаллитов. В то же время наблюдается обратная корреляция размера кристаллитов с интенсивностью линии бирадикала C_2 в эмиссионном спектре плазмы (рис. 3, a, b). Эффект этот, по всей вероятности, может быть связан с участием радикалов C_2 в механизме роста алмазных пленок, хотя в литературе принято считать, что вклад этих частиц в процесс роста алмазной фазы невелик, и основной вклад определяется радикалами CH_3 , поскольку концентрация C_2 максимальна в центре плазменной сферы (при температуре порядка 3000 K), а

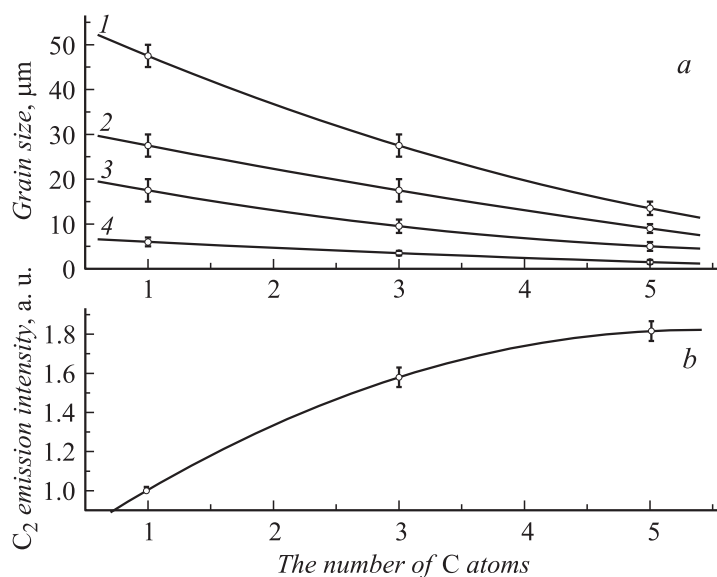


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов алмазной пленки, выращенной в одинаковых условиях за одинаковое время (*a*), и интенсивности спектра эмиссии C_2 при $\lambda = 516.52 \text{ nm}$ (нормированной на интенсивность водородной линии $\lambda = 656.23 \text{ nm}$) от числа атомов C в молекуле углеродсодержащего реагента (метан, ацетон, метил-третбутиловый эфир), вводимого в плазму (*b*). Длительность синтеза: 1 — 5 h, 2 — 12, 3 — 20, 4 — 35 h.

вблизи подложки она на несколько порядков ниже, чем концентрация радикалов CH_3 [9].

Тем не менее авторы более поздней работы [10] отмечают возможность безбарьерного встраивания бирадикалов C_2 в поверхностные $C-N$ и двойные $C=C$ связи растущей пленки, и за счет этого могут возникнуть дополнительные центры нуклеации. Следует также подчеркнуть, что генерация бирадикалов C_2 должна быть облегчена для предшественников несколькими (больше одного) атомами углерода в молекуле. В этом случае появление радикалов происходит не только при столкновительной рекомбинации в горячем центре плазменной сферы, но и при термической фрагментации углеродной цепочки, что в принципе возможно в плазме вблизи поверхности подложки, нагретой до температуры $900-1000^\circ C$.

Таким образом, выявлена качественная взаимосвязь между числом атомов углерода в молекуле углеродсодержащего предшественника и размером кристаллитов алмазной пленки, растущей на поверхности монокристаллической кремниевой подложки в условиях химического газозофазного осаждения, стимулированного СВЧ-плазмой (MW PE CVD). Установлено, что с увеличением числа углеродных атомов в молекуле предшественника размер кристаллитов снижается. При этом снижение размера кристаллитов коррелирует с возрастанием интенсивности пика C_2 в оптическом эмиссионном спектре плазмы. По всей вероятности, эффект связан с участием радикалов C_2 , образующихся непосредственно из углеродной цепочки предшественника, в зарождении дополнительных центров нуклеации на поверхности растущей алмазной пленки.

Авторы благодарят В.Р. Шаяпова за помощь в регистрации эмиссионных спектров плазмы.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 63 „Разработка газодинамических способов получения наноразмерных частиц и формирования покрытий“.

Список литературы

- [1] *Angus J.C., C.C. Hayman C.C.* // Science. 1988. V. 241. P. 913–920.
- [2] *Shikata S.* // MRS Bulletin. 1998. V. 23 (9). P. 61–67.
- [3] *Hemle R.J., Chen Y.-C., Yan C.-S.* // Elements. 2005. V. 1. P. 105–108.
- [4] *Fox O.J.L., Ma J., May P.W., Ashfold M.N.R., Mankelevich Yu.A.* // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. P. 750–758.
- [5] *He X.C., Shen H.S., Zhang Z.M., Hu X.J., Wan Y.Z., Shen T.* // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 1626–1632.
- [6] *Stoneham A.M., Ford I.J., Chalker P.R.* // MRS Bulletin. 1998. V. 23 (9). P. 28–34.
- [7] *Grudinkin S.A., Golubev V.G., VuY A.Ya.* // Proc. Int. Conf. „Trends in Nanotechnology (TNT 2001)“. September 3–7. Segovia, Spain, 2001. P. 225–228.
- [8] *Kweon D.-W., Lee J.-Y., Kim D.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 8329–8336.
- [9] *Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma J.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 113 304–113 315.
- [10] *Richley J.C., Harvey J.N., Ashfold M.N.R.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 11 416–11 422.