

03;04

## Контракция микроволнового разряда в реакторе для газофазного осаждения алмаза

© С.А. Богданов, А.М. Горбачев<sup>†</sup>, Д.Б. Радищев, А.Л. Вихарев, М.А. Лобаев

Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

<sup>†</sup> E-mail: gorb@apli.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2018 г.

Обнаружено, что в смеси водород–метан в микроволновом плазменном реакторе для осаждения алмаза существует пороговое давление, начиная с которого происходит контракция микроволнового разряда. Приведены результаты измерений температуры газа и пространственных распределений интенсивности оптического излучения разряда. Обсуждается механизм контракции разряда.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.03.47269.17585

В настоящее время химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) алмаза в реакторах на основе микроволнового разряда является хорошо освоенной технологией [1,2], позволяющей получать поли-имонокристаллический CVD-алмаз высокого качества. В CVD-реакторе для достижения больших скоростей осаждения монокристаллического алмаза используются режимы работы, при которых обеспечивается высокое значение плотности микроволновой мощности, поглощаемой в плазме разряда [3,4]. Типичные значения плотности мощности составляют 50–200 W/cm<sup>3</sup>, а в некоторых реакторах [3] достигаются даже более высокие значения 300–1000 W/cm<sup>3</sup>. Плотность мощности в таких реакторах возрастает с увеличением давления [3,5]. Рост плотности мощности сопровождается увеличением концентрации атомарного водорода [5,6], который играет ключевую роль в процессе CVD-синтеза алмаза [7]. Соответственно увеличение концентрации атомарного водорода позволяет значительно увеличить скорость роста алмаза [3,6]. Например, при давлении 300 Торг концентрация атомов водорода в объеме плазмы достигает 40% от полного числа молекул [6]. Возникает вопрос: до какого предела можно повышать давление газовой смеси в CVD-реакторе с целью увеличения концентрации атомов водорода?

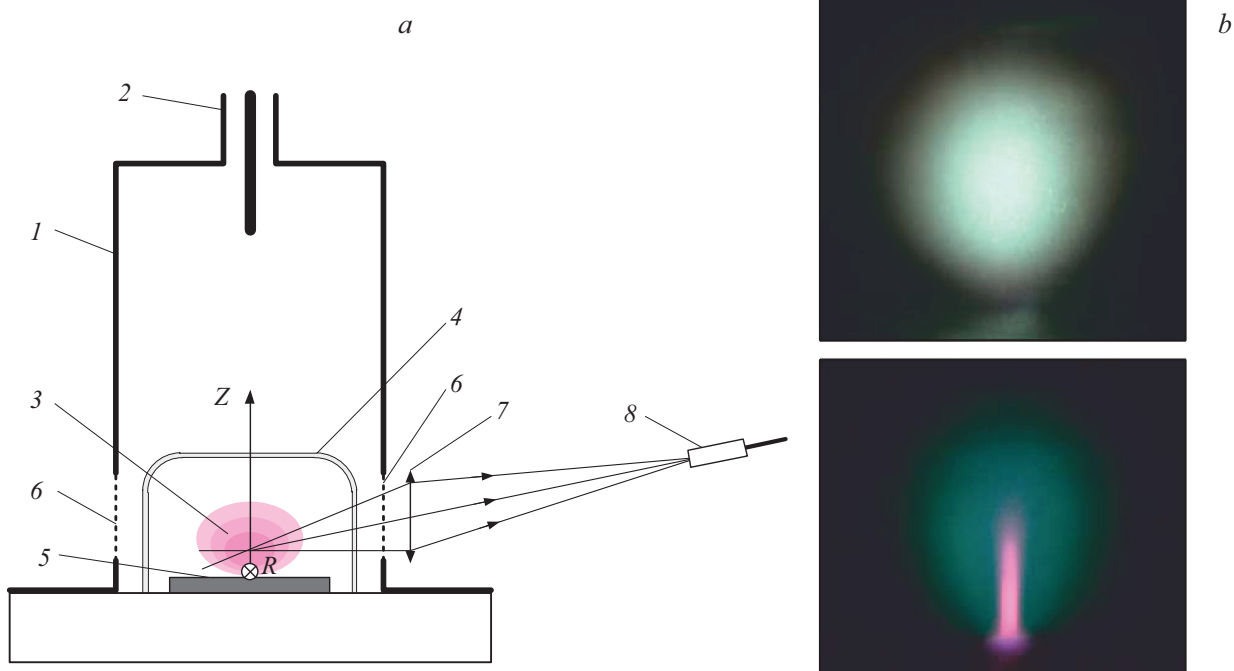
В настоящей работе представлены результаты исследований разряда в микроволновом CVD-реакторе для осаждения алмаза в ранее неисследованном диапазоне давлений газа 300–500 Торг. Обнаружено, что в смеси водород–метан, которая обычно используется для синтеза алмаза, существует пороговое давление, начиная с которого происходит контракция микроволнового разряда. Приведены результаты измерений температуры газа и пространственного распределения интенсивности оптического излучения разряда. Обсуждается механизм контракции разряда.

Исследования проводились в плазмохимическом реакторе на основе цилиндрического резонатора (рис. 1, а). Резонатор 1 возбуждался коаксиальным волноводом 2 на моде TM<sub>013</sub> на частоте 2.45 GHz. Область существования

разряда 3 ограничивалась кварцевой колбой 4 и стенкой резонатора. Рабочая смесь газов подавалась в объем колбы, в котором давление газа поддерживалось постоянным за счет регулируемой скорости откачки. Разряд возникал в области максимальных значений электрического поля в резонаторе у поверхности подложки 5, на которую осаждалась алмазная пленка. Для наблюдения разряда в резонаторе имелись окна 6, представляющие собой сетку из большого числа мелких (диаметром 2 mm) часто расположенных отверстий. Для исследования пространственного распределения излучения разряда перед окном в резонаторе располагалась фокусирующая линза 7. В плоскости изображения разряда помещался вход световода 8, через который оптическое излучение разряда поступало на вход спектрометра Horiba Jobin Yvon FHR-1000 с CCD-камерой Synapse CCD-2048 × 512. Световод перемещался в плоскости изображения, при этом его ось всегда была направлена на центр линзы. Отметим, что окно 6 и центр линзы 7 располагались несколько выше поверхности подложки 5. С помощью известного отношения расстояний от оси резонатора и разряда до линзы и от линзы до входа световода перемещения световода пересчитывались в перемещение фокальной области по вертикальной оси разряда Z и по перпендикулярной ей оси R (рис. 1). При этом за начало отсчета (z = 0) было принято положение световода, при котором линия световод–центр линзы проходит через центр подложки. Разумеется, при такой схеме измерений (под небольшим углом к плоскости подложки) будет наблюдаться излучение и при z < 0. Пространственное разрешение составляло около 2–3 mm.

Эксперименты проводились как в чистом водороде, так и в смеси газов H<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> при содержании метана 1%. Поглощаемая в реакторе микроволновая мощность составляла 2.3 kW.

Зависимость величины плотности мощности от давления для данного реактора была представлена нами в работе [5]. Плотность мощности менялась от 50 W/cm<sup>3</sup> при давлении 80 Торг до 500 W/cm<sup>3</sup> при давлении 350 Торг.



**Рис. 1.** *a* — схема эксперимента: 1 — микроволновый цилиндрический резонатор, 2 — коаксиальный волновод, 3 — газоразрядная плазма, 4 — кварцевая колба, 5 — подложка, 6 — окна в резонаторе, 7 — фокусирующая линза, 8 — световод; *b* — фотографии разряда: диффузная форма при давлении 350 Торг (вверху) и контрагированная при давлении 380 Торг (внизу).

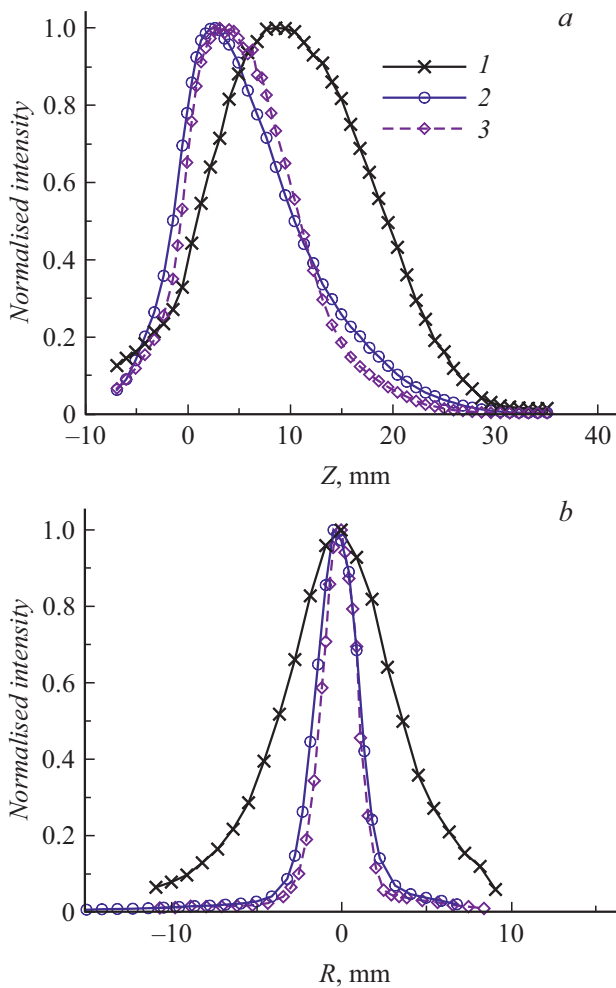
Во всем диапазоне давлений как в чистом водороде, так и в смеси газов  $H_2 + CH_4$  наблюдаемая форма разряда имела вид эллипсоида, объем которого уменьшался с ростом давления. В настоящей работе продолжены исследования в области более высоких давлений и, соответственно, больших значений плотности мощности. В чистом водороде поведение разряда не изменилось, с ростом давления форма разряда качественно не менялась, а объем плазмы уменьшался. Однако в смеси газов  $H_2 + CH_4$  при превышении давления 375 Торг форма разряда скачкообразно менялась, разряд переходил в контрагированную форму с ярким тонким цилиндрическим филаментом, вытянутым вдоль направления электрического поля (рис. 1, *b*). Такая форма разряда сохранялась при увеличении давления до 500 Торг (наибольшее рабочее давление в данном реакторе). При уменьшении давления газа наблюдался гистерезис, контрагированная форма переходила в однородную (диффузную) (рис. 1, *b*) при снижении давления на 20–30 Торг от порога возникновения.

Для понимания причины контракции разряда в данном эксперименте нами были измерены пространственные распределения интенсивности излучения линии атомарного водорода  $H\alpha$  и молекулы  $C_2$  (переход  $d^3P_g \rightarrow a^3P_u$  около 516 nm) (рис. 2 и 3). Хорошо видно, что при контракции имеет место резкое изменение объема плазмы, из которого происходит излучение атомов водорода. При этом, как видно из фотографии разряда (рис. 1, *b*) и радиального распределения интенсивности (рис. 2, *b*), размер области, в которой имеется атомарный водо-

род, вблизи подложки составляет всего несколько миллиметров. Очевидно, что в таком режиме осаждение CVD-алмаза даже на небольшие монокристаллические подложки (например,  $3 \times 3$  mm) может быть сильно неоднородным или даже невозможным. На рис. 2 приведены нормализованные значения интенсивностей, но абсолютная величина интенсивности излучения (в максимуме ее значения) при контракции возрастает более чем в 10 раз.

Распределение интенсивности излучения молекулы  $C_2$  в контрагированной форме разряда шире, чем распределение интенсивности излучения атомарного водорода. Это хорошо видно и на фотографии разряда (рис. 1, *b*), где яркий филамент на оси разряда имеет сиреневый оттенок (излучение молекулярного и атомарного водорода), а окружающий его ореол зеленого цвета (излучение молекулы  $C_2$ ). Возбуждение атомов водорода с высокой энергией возбуждения (энергия третьего уровня, соответствующего излучению линии  $H\alpha$ , равна 12.1 eV) происходит посредством электронного удара и наблюдается в области, где велика концентрация электронов и атомов водорода. Излучение молекулы  $C_2$  наблюдается из более широкой области, что может быть объяснено тем, что в возбуждении уровня  $d^3P_g$  (энергия 2.41 eV) большую роль играют процессы без участия электронов, столкновения молекул и/или хемолуминесценция [8,9].

Как известно [10], для контракции разряда необходимо выполнение двух условий. Во-первых, зависимость частоты ионизации нейтральных частиц от concentra-

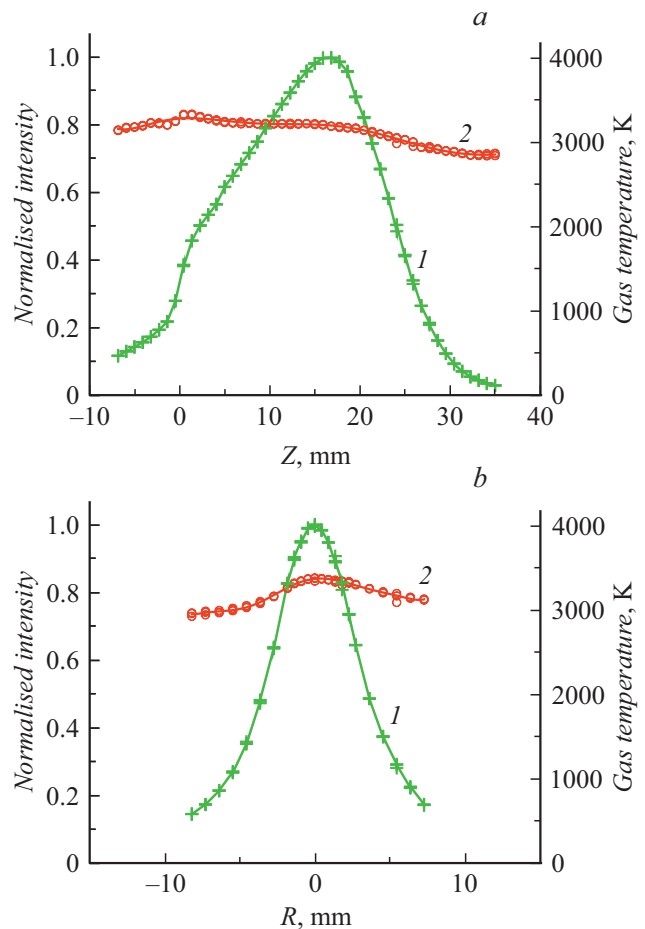


**Рис. 2.** Распределения интенсивности излучения линии атомарного водорода  $H\alpha$ . *a* — вдоль оси разряда  $Z$ , *b* — вдоль оси  $R$ . 1 — однородный разряд при давлении 373 Torr, 2 — контрагированный разряд при давлении 375 Torr, 3 — контрагированный разряд при давлении 500 Torr.

ции электронов должна быть нелинейной, а во-вторых, гибель электронов должна иметь объемный характер. Хорошо известен механизм образования нитевидной структуры в микроволновом разряде в результате развития ионизационно-перегревной неустойчивости [11], природа которой связана с уменьшением плотности газа из-за его нагрева и увеличением энергии электронов и, следовательно, частоты ионизации за счет роста величины приведенного электрического поля  $E/N$  ( $E$  — среднеквадратичная напряженность электрического поля,  $N$  — концентрация молекул). По вращательной структуре излучения перехода  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  молекулы  $C_2$  [12] была определена температура газа, распределение которой также представлено на рис. 3. Из рисунка видно, что нагретая область заметно превышает размеры филамента, в области которого наблюдается лишь незначительное увеличение температуры. Поэтому в данном

случае контракцию разряда нельзя связать с развитием ионизационно-перегревной неустойчивости.

Отметим, что контракция разряда происходит в смеси  $H_2 + CH_4$ , в чистом водороде она не наблюдалась. Добавка метана к водороду приводит к смене иона с  $H_3^+$  на углеродсодержащие ионы, которые имеют значительно больший коэффициент рекомбинации и меньшую подвижность [13,14]. Увеличение рекомбинации и уменьшение диффузии обеспечивают объемные потери электронов. Оценки показывают, что диффузионная длина потерь за счет рекомбинации  $\sqrt{D_a/(\alpha N_e)}$  (где  $D_a$  — коэффициент диффузии,  $\alpha$  — коэффициент рекомбинации,  $N_e$  — концентрация электронов) составляет порядка 1–2 мм. Нелинейная зависимость частоты ионизации нейтралов возникает из-за известного эффекта, состоящего в том, что при диссоциации молекулярного газа происходит увеличение энергии электронов [11]. Таким образом, увеличение концентрации электронов приводит к росту степени диссоциации молекулярного водорода, что ведет к увеличению температуры электронов и константы ионизации электронным ударом. Как показывают актинометрические измерения, степень



**Рис. 3.** Распределения интенсивности излучения молекулы  $C_2$  (переход  $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$  около 516 nm) (1) и температуры газа (2) в контрагированной форме разряда при давлении 375 Torr. *a* — вдоль оси разряда  $Z$ , *b* — вдоль оси  $R$ .

диссоциации водорода увеличивается с ростом давления газа [5,6].

В работе впервые показано, что микроволновый разряд в смеси газов  $H_2 + CH_4$  в CVD-реакторе для осаждения алмаза при достижении некоторого порогового давления переходит в контрагированную форму. Образование контрагированной формы может быть объяснено объемными потерями электронов за счет быстрой рекомбинации углеродсодержащих ионов и нелинейным механизмом роста концентрации электронов из-за увеличения их энергии с повышением степени диссоциации водорода. Контракция разряда при высоких давлениях препятствует достижению высокой плотности микроволновой мощности, поглощаемой в плазме в однородной форме разряда. Таким образом, обнаруженная контракция разряда в водород-метановой газовой смеси накладывает ограничения на режимы работы CVD-реакторов для осаждения алмаза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН (проект № 0035-2014-0002).

## Список литературы

- [1] Balmer R.S., Brandon J.R., Clewes S.L., Dhillon H.K., Dodson J.M., Friel I., Inglis P.N., Madgwick T.D., Markham M.L., Mollart T.P. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21. N 36. P. 364221. DOI: 10.1088/0953-8984/21/36/364221
- [2] Power electronics device applications of diamond semiconductors / Eds S. Koizumi, H. Umezawa, J. Pernot, M. Suzuki. Woodhead Publ., 2018. 466 p.
- [3] Gu Y., Lu J., Grotjohn T., Schuelke T., Asmussen J. // *Diamond Relat. Mater.* 2012. V. 24. P. 210–214. DOI: 10.1016/j.diamond.2012.01.026
- [4] Muchnikov A.B., Vkharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B., Blank V.D., Terentiev S.A. // *Diamond Relat. Mater.* 2010. V. 19. N 5-6. P. 432–436. DOI: 10.1016/j.diamond.2009.11.012
- [5] Lobaev M.A., Bogdanov S.A., Radishev D.B., Vkharev A.L., Gorbachev A.M. // *Diamond Relat. Mater.* 2016. V. 66. P. 177–182. DOI: 10.1016/j.diamond.2016.05.004
- [6] Derkaoui N., Rond C., Hassouni K., Gicquel A. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 23. P. 233301. DOI: 10.1063/1.4883955
- [7] Goodwin D.G. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. N 11. P. 6888–6894. DOI: 10.1063/1.355063
- [8] Gaydon A.G., Wolfhard H.G. // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1950. V. 201. P. 561–569.
- [9] Duten X., Rousseau A., Gicquel A., Leprince P. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 86. N 9. P. 5299–5301. DOI: 10.1063/1.371515
- [10] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 592 с. [Raizer Y.P. Gas discharge physics. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 1991. 449 p.]
- [11] Fridman A.A., Kennedy L.A. Plasma physics and engineering. Taylor & Francis Routledge, 2004. 853 p.
- [12] Vkharev A.L., Gorbachev A.M., Radishev D.B. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2019. V. 52. N 1. P. 014001. DOI: 10.1088/1361-6463/aae3a3
- [13] Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. N 4. P. 043302. DOI: 10.1063/1.3078032
- [14] Лебедев Ю.А., Энштейн И.Л. // *Теплофизика высоких температур*. 1998. Т. 36. № 4. С. 534–540.