

Синтез поликристаллических алмазных пленок методом газохимического осаждения из плазмы СВЧ-разряда

В. Рипенко^{1,2,}, Е. Балзовский^{1,2}, С. Смирнов^{1,2}, С. Линник^{2,3}, Е. Липатов^{1,2}*

¹*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия*

²*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

³*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*
dsws@vripenko.ru

Аннотация. Сообщается о получении поликристаллических алмазных пленок на кремниевой подложке методом газохимического осаждения из СВЧ-плазмы в камере-резонаторе при возбуждении от магнетрона мощностью 3 кВт. Уменьшение концентрации метана от 10% до 2.5% относительно водорода приводит к изменению характера кристалличности алмазной пленки от нано- до микромасштаба.

Ключевые слова: алмаз, синтез, ГХО, СВЧ.

1. Введение

Электронные и оптические свойства алмаза предполагают ему широкое использование в устройствах электроники и фотоники, особенно в области высоких температур и радиационного воздействия. Появление подобных устройств происходит постепенно по мере развития технологий синтеза алмаза, легирования необходимыми примесями и радиационно-термической обработки для создания заданных центров окраски [1].

Синтез алмаза методом температурного градиента в условиях высокого давления и высокой температуры (ВДВТ) обеспечивает промышленность объемным материалом с низким уровнем механических напряжений, но, как правило, содержащим примесные атомы азота, бора и никеля даже в отсутствии задачи легирования.

Газохимическое осаждение (ГХО) алмаза (или CVD в англоязычной литературе) из водород-метановой смеси позволяет производить послойное осаждение эпитаксиальных алмазных пленок высокого качества на алмазные ВДВТ подложки, либо поликристаллические алмазные образцы, в том числе, большой площади, ограниченной лишь областью плазменного сгустка, обеспечивающего условия для синтеза. При этом для ГХО синтеза алмаза высокого качества важно одновременно обеспечить низкое содержание дефектов и высокую скорость роста [2]. В настоящее время эти требования выполняются в специальных реакторах с камерами-резонаторами при помощи плазмы СВЧ-разряда, возбуждаемой генератором электромагнитных колебаний. Такие реакторы с камерами-резонаторами обеспечивают достаточно высокую концентрацию атомарного водорода, необходимую для осаждения алмазных пленок высокой чистоты при больших скоростях роста [3]. Осаждение однородных пленок на больших поверхностях требуют создания плазменного сгустка большого объема и специальной формы [4].

Для зажигания и поддержания горения СВЧ-разряда необходимо создание достаточно большой напряженности электрического поля над подложкой или держателем образца [5]. СВЧ-мощность во многих коммерческих установках находится в пределах 2–5 кВт, однако проводятся исследования с существенно большей мощностью до 60 кВт. При таких мощностях требуется тщательный подход при проектировании системы возбуждения камеры-резонатора от источника СВЧ-колебаний. Кроме того, эффективность возбуждения колебаний в резонаторе сильно зависит от наличия и состояния плазменного сгустка, который обладает проводимостью и изменяет условия резонанса в камере реактора. При этом, во-первых, часть энергии электромагнитной волны отражается и в случае высоких уровней мощности такая отраженная волна может повредить генератор; во-вторых, изменение распределения

электрического поля в камере может привести к существенному нагреву стенок камеры реактора. Таким образом, эти особенности СВЧ-колебаний необходимо учитывать при проектировании реактора и проводить электромагнитное моделирование СВЧ-поля в камере-резонаторе.

В настоящей работе мы сообщаем о получении поликристаллических алмазных пленок в разработанном нами и созданном реакторе с камерой-резонатором и магнетроном мощностью 3 кВт.

2. Экспериментальная установка

В работе использовался СВЧ ГХО реактор для синтеза поликристаллических алмазных пленок на кремниевой подложке, разработанный в ИСЭ СО РАН. Мощность магнетрона составляла 3 кВт. Подготовка образцов-подложек осуществлялась следующим образом: полированные кремниевые пластины погружались в ванну, содержащий водную суспензию нанокристаллического алмазного порошка, затем стакан с подложкой помещались в ультразвуковую ванну на 5 минут, после чего пластинки либо промывались в ацетоне, либо сушились на воздухе. Засеянные таким образом подложки помещались в реактор.

На Рис.1 представлена схема СВЧ ГХО-реактора.

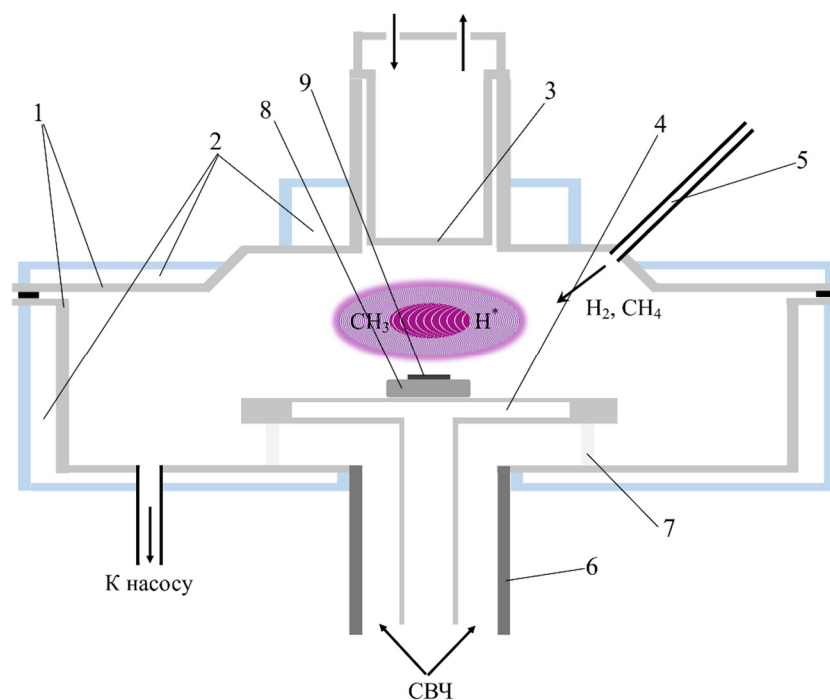


Рис.1. Схема экспериментальной установки по синтезу поликристаллических алмазных пленок: 1 – вакуумируемый ГХО-реактор, 2 – водяное охлаждение, 3 – регулировочный поршень с водяным охлаждением, 4 – предметный столик, охлаждаемый водой, 5 – газовый ввод, 6 – СВЧ волновод, 7 – кварцевый цилиндр, 8 – стальной или молибденовый подложкодержатель, 9 – кремниевая подложка.

Процесс синтеза алмазных пленок проходил при непрерывной откачке при давлении ~40 Торр в смеси водорода и метана. Вертикальное положение плазменного сгустка относительно подложки задавалось при помощи регулировочного поршня (Рис.1–3). Длительность синтеза составляла от ~8 часов. В настоящей работе было использовано 3 варианта синтеза с содержанием CH_4 10, 5 и 2.5 %.

На Рис.2 представлена типичная фотография свечения плазмы разряда в процессе синтеза.



Рис.2. Фотография свечения плазмы СВЧ разряда и свечение разогретой подложки.

3. Результаты

В первом варианте синтеза было использована газовая смесь H_2/CH_4 с содержанием CH_4 10 %, относительно H_2 . Синтез проводился в течении 8.5 часов. На Рис.3 представлены снимки полученной алмазной пленки.

Видно, что полученная пленка имеет шарообразные структуры нанокристаллического алмаза (Рис.3а). При этом кристалличности в данной пленке не наблюдается, а толщина составляет ~5 мкм.

Было предположено, что уменьшение процентного содержания метана в газовой смеси, должно привести к увеличению скорости роста алмазных пленок и образованию кристаллитов.

На Рис.4 приведены фотографии пленки, синтезированной при 5 % метана, время синтеза составляло 7.5 часов. Видно, что изменения размеров пленки не произошло, кристалличность все еще отсутствует. В первых двух случаях использовался стальной подложкодержатель. Температура на краях такого подложкодержателя высока, что приводит к образованию паров металла, которые препятствуют процессу синтеза, приводя к ренуклеации. Для третьего варианта синтеза был использован молибденовый подложкодержатель (с более высокой температурой плавления, чем у стали). Содержание метана в газовой смеси было снижено до 2.5%. Время синтеза составляло 8.5 часов. На Рис.5 приведены снимки алмазной пленки, полученной в результате синтеза, и поверхности молибденового подложкодержателя.

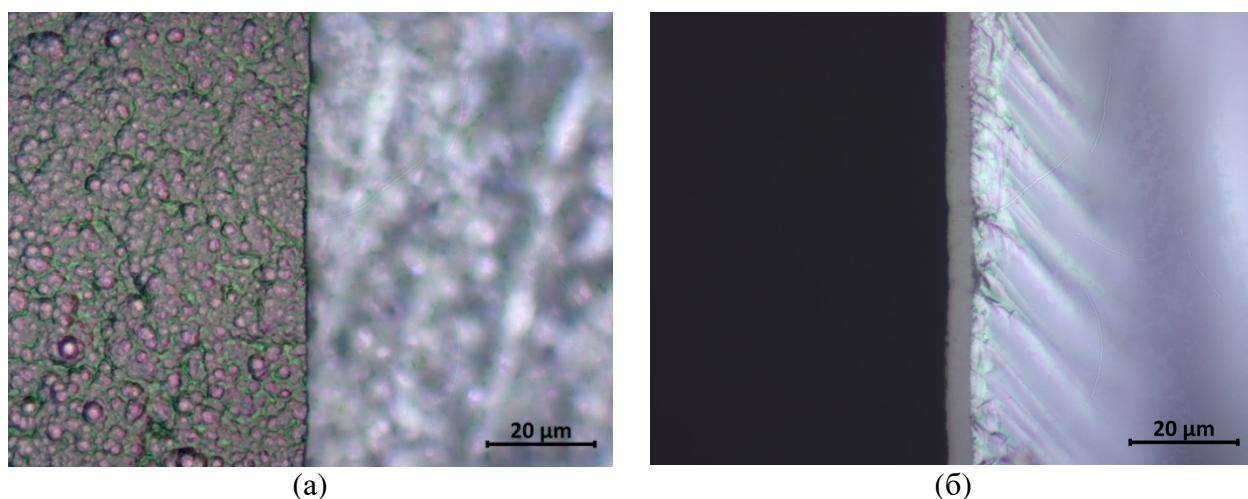


Рис.3. Снимки алмазной пленки, полученной в процессе синтеза с содержанием метана 10%:
(а) – вид сверху, (б) – вид сбоку на изломе подложки.

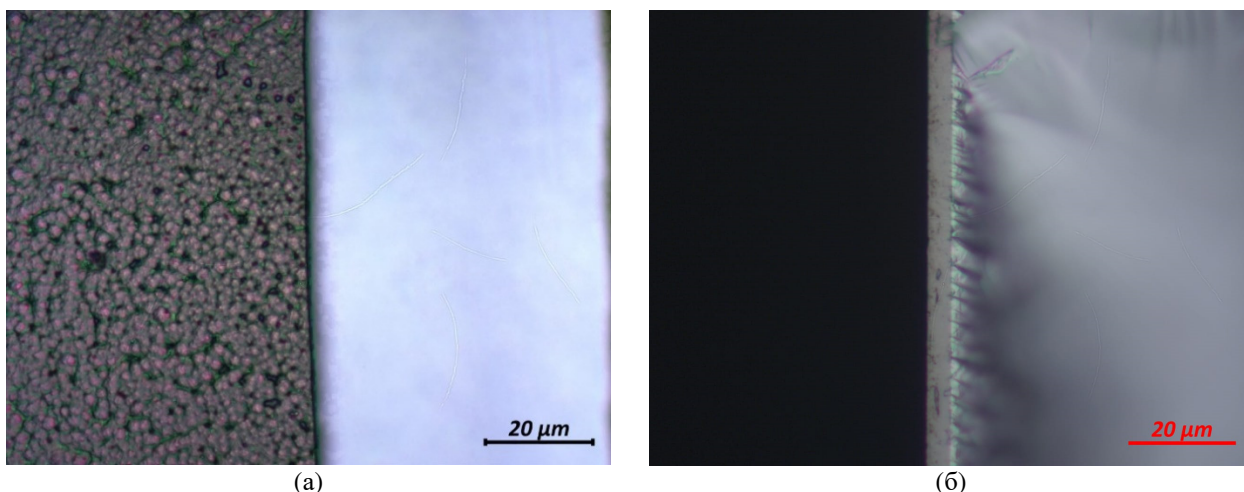


Рис.4. Снимки алмазной пленки, полученной в процессе синтеза с содержанием метана 5%:
(а) – вид сверху, (б) – вид сбоку на изломе подложки.

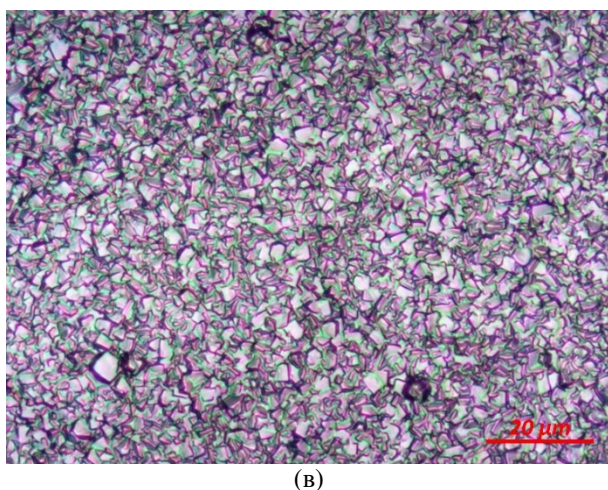
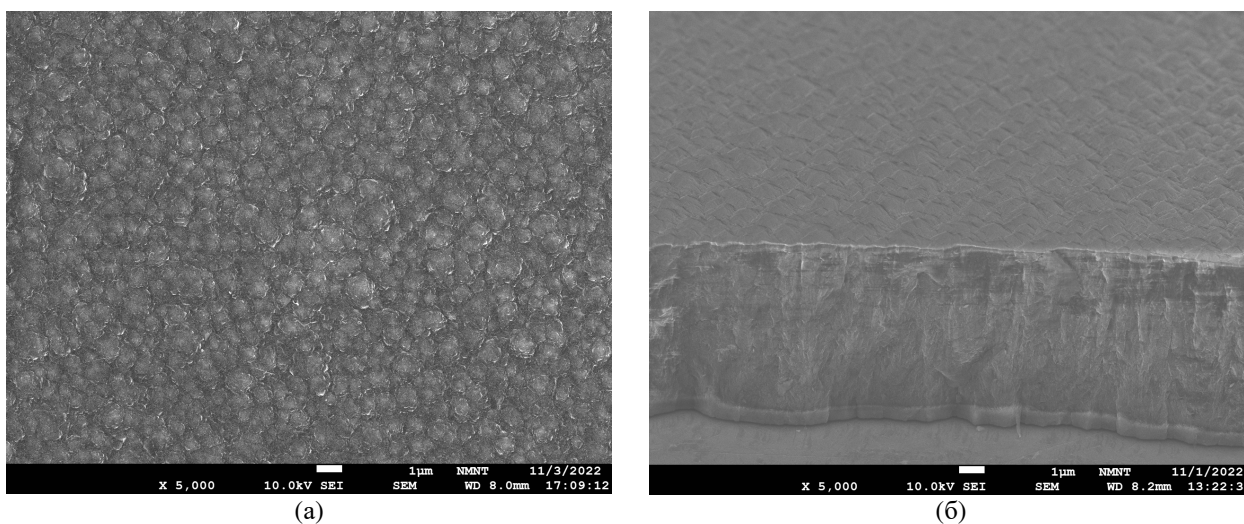


Рис.5. Снимки алмазной пленки, полученной в процессе синтеза с содержанием метана 2.5%:
(а) – вид сверху, (б) – вид сбоку на изломе подложки,
(в) – снимок поверхности подложкодержателя.

Полученная при таких параметрах синтеза алмазная пленка, по всей видимости, имеет смешанный тип – микрокристаллическая, смешанная с нанокристаллической. Процент метана был еще слишком высокий, поэтому периодически происходила ренуклеация.

При этом, на молибденовом держателе кристалличность, при тех же условиях, хорошая – размер кристаллитов составил ~4–5 мкм (Рис.5в). Это происходит потому, что плотность алмазных зародышей на нем была существенно ниже, а размер кристаллитов намного больше и вызвать ренуклеацию на таких крупных кристаллитах сложнее.

4. Заключение

За счет низкого энерговклада в плазму СВЧ разряда и, как следствие, неэффективному разложению метана в плазме на водород и метиловые радикалы, процесс синтеза происходит при малых скоростях роста и низком содержании метана в газовой смеси. Увеличение мощности магнетрона повысит эффективность разложения метана и позволит повысить содержание метана в газовой смеси, и, следовательно, увеличит скорость роста алмазных пленок.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИСЭ СО РАН, проект № FWRM-2021-0014.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) (проект № 2.0.6.22 ЛМУ).

5. Список литературы

- [1] Dobrinets I.A., Zaitsev A.M., Vins V.G., *HPHT-Treated Diamonds*. (Berlin: Springer, 2013).
- [2] Koizumi S., Umezawa H., Pernot J., Suzuki M., *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors*. (Duxford: Woodhead Publishing, 2018).
- [3] Hassouni K., Bonnin X., Gicquel A., *Journal of Physics: Condensed Matter*. **21**, 364202, 1, 2009; doi: 10.1088/0953-8984/21/36/364202
- [4] Tallaire A., Achard J., Silva F., Brinza O., Gicquel A., *Comptes Rendus Physique*, **14**, 2, 2013; doi: 10.1016/j.crhy.2012.10.008
- [5] Ando Y., Tachibana T., Kobashi K., *Diamond and Related Materials*, **10**, 312, 2001; doi: 10.1016/S0925-9635(00)00533-1