

04;05;12

Кинетика роста алмазоподобных пленок в плазме микроволнового газового разряда

© С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров

Институт радиотехники и электроники РАН (Саратовское отделение)

Поступило в Редакцию 28 февраля 2001 г.

Приведены характеристики самопроизвольного изменения микроструктуры и свойств углеродных пленок в процессе их осаждения в плазме микроволнового газового разряда. Показано влияние тока ионной компоненты плазмы газового разряда на селективный рост пленок алмазной фазы с толщиной большей, чем при осаждении пиролитическим методом.

Исследование условий и механизма синтеза нано- и микрокристаллических углеродных пленочных материалов различных аллотропных модификаций, в частности алмазоподобных, при низких давлениях и температурах имеет важное прикладное и фундаментальное значение. Это связано с большим разнообразием фазовых микроструктурных организаций в этих пленках, форм и размеров составляющих пленку углеродных нанокластеров, которые зависят от условий получения и обладают уникальными квантово-размерными и другими свойствами. Целью работы являлось изучение кинетики осаждения, поиск технологических условий преимущественного получения пленочных алмазоподобных нано- и микрокристаллических материалов с управляемой микротопографией поверхности.

Осаждение пленок осуществлялось в плазме паров этанола в газовом разряде, возбуждаемом микроволновым генератором, параметры которого обеспечивают существование электронного циклотронного резонанса, на стеклянную подложку в установке, описанной в работе [1]. Температуру измеряли в стационарном режиме градуированным термосопротивлением, укрепленным в подложкодержателе, с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Толщину пленок после осаждения определяли с использованием эллипсометрического лазерного микроскопа. Детальное изучение микротопографии пленок осуществлялось с помощью сканирующего

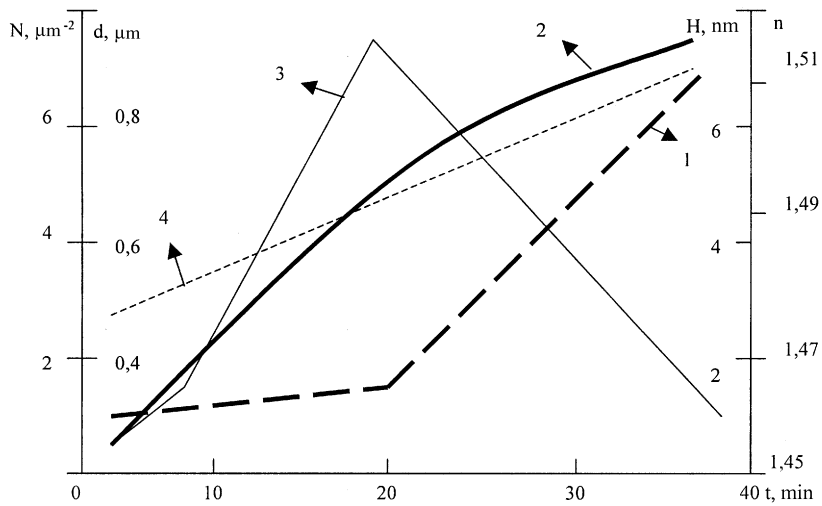


Рис. 1. Зависимость показателя преломления n (1) и толщины пленки d (2), поверхностной плотности N (3) и размеров микрокристаллитов H (4) от длительности процесса осаждения алмазоподобных пленок в плазме микроволнового газового разряда.

атомно-силового микроскопа NT-MDT, их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3.0.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости показателя преломления и толщины пленки, поверхностной плотности и размеров микрокристаллитов, образовавшихся при осаждении углеродных пленок, от длительности процесса при давлении паров этанола в плазме 5 Па. Температура подложкодержателя составляла 300°C, СВЧ-мощность, вводимая в разряд — 250 W.

Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 1), в интервале времени от 5 до 20 min наблюдается практически линейный рост толщины пленки, который коррелирует с также практически линейным во времени увеличением обоих параметров, характеризующих микротопографию поверхности пленки: концентрацией и размерами микрокристаллитов. По истечении этого времени дальнейший процесс характеризуется интенсивным уменьшением концентрации вновь образующихся

на поверхности роста кристаллитов. Несмотря на продолжающийся линейный рост их размеров, это замедляет скорость роста толщины пленки в интервале времени от 20 до 40 min практически до нуля, но вызывает при этом ускоренный рост со временем ее показателя преломления. Наблюдаемый экстремальный характер зависимости концентрации кристаллитов от времени и связанные с этим изменения в скорости осаждения и оптических свойствах свидетельствуют о качественных изменениях в структуре и свойствах алмазоподобных пленок в процессе их роста. Кроме того, из приведенных на рис. 1 данных обращает на себя внимание достаточно большая по сравнению с пиролитическими методами осаждения толщина алмазных пленок.

Известно, что замедление роста толщины алмазоподобной пленки, так же как уменьшение концентрации кристаллитов на ее поверхности, которое определяется снижением частоты зародышеобразования, связано с самопроизвольной пассивацией за счет образования на поверхностях роста неалмазного углерода. Замедление скорости роста связывается с образованием сплошной монокристаллической пленки графита, который является термодинамически стабильной при низких давлениях фазой и обладает поэтому кинетическими преимуществами в данных условиях осаждения.

Важнейшим отличием условий роста алмазных пленок при пиролизе от осаждения в плазме микроволнового газового разряда, как известно, является наличие в последнем случае ионно-химического воздействия на поверхность роста. Последнее может обеспечить селективный рост алмазной фазы и устранить преимущества осаждения графита.

Благодаря гетеродесмичности вероятность удержания графитового зародыша поверхностью на ранних стадиях процессов зарождения и роста микрокристаллитов с ростом температуры должна уменьшаться. Это было подтверждено нашими экспериментальными данными, согласно которым с ростом температуры подложки, при прочих одинаковых параметрах процесса, скорость роста алмазоподобных пленок в плазме микроволнового газового разряда не уменьшается: остается без изменений или увеличивается.

Исходя из свойств гетеродесмичности графита, можно предположить также, что селективность осаждения алмазных пленок в плазме будет зависеть от вида ионов и величины ионного тока на подложку, но практически не должна зависеть от энергии ионов.

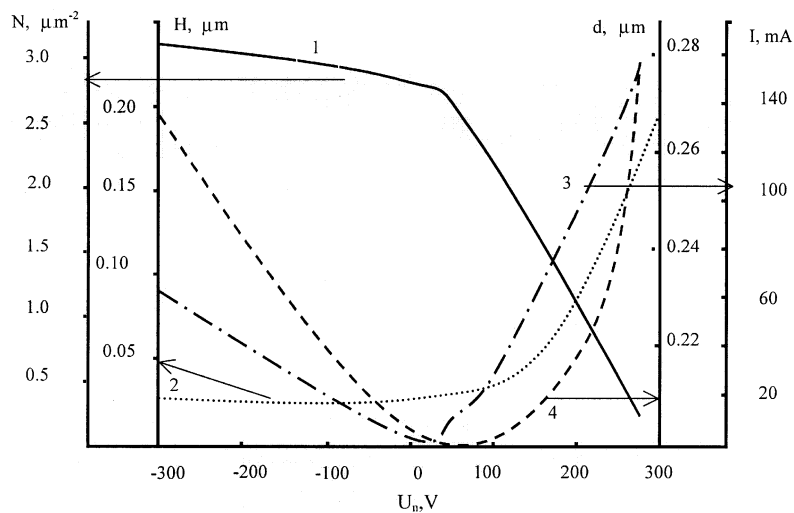


Рис. 2. Зависимости поверхностной плотности (I) и размеров микрокристаллитов (d), плотностей (N) и толщин углеродных пленок (H) от ускоряющего потенциала на подложкодержателе.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости плотностей тока, толщин пленок, размеров и поверхностной плотности микрокристаллитов от величины и знака ускоряющего потенциала на подложкодержателе. Было установлено, что при отрицательных смещениях на подложкодержателе наблюдалось осаждение "светлых" алмазоподобных пленок с коэффициентом пропускания около 100%. Анализ рентгенограмм образцов этих пленок, так же как пленок, использованных при построении зависимостей на рис. 1, показал, что они преимущественно содержат алмазоподобные фазы углерода с гексагональной решеткой трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(20H) и др.), включают фазу алмаза кубической структуры с ориентацией (111), имеют небольшие включения мелкокристаллической фазы графита (002). Эти пленки имели низкую электропроводность (удельное сопротивление до $10^7 \Omega \cdot \text{m}$).

Рентгеноструктурный анализ пленок, осажденных при положительных потенциалах на подложкодержателе, свидетельствовал о преиму-

щественном содержании в них мелкокристаллической фазы графита с межплоскостным расстоянием $d = 3.36 \text{ \AA}$ [2]. Эти пленки имели коэффициент пропускания от 60 до 75%, который уменьшался при более положительных потенциалах. Удельное сопротивление этих пленок не превышало нескольких десятков $\Omega \cdot \text{м}$.

Таким образом, можно видеть, что наиболее сильные качественные изменения в микроструктуре, скорости осаждения и микрофотографии пленок при всех других одинаковых параметрах процесса начинали происходить при изменении знака потенциала на подложкодержателе. При этом характер изменения некоторых кривых, приведенных на рис. 2, менялся на противоположный. Размер микро- и нанокристаллитов углеродной пленки от величины отрицательных потенциалов на подложкодержателе (в интервале от -300 до 0 V) практически не зависит. В то же время воздействие тока положительных ионов водорода, которые являются основными при осаждении углеродных пленок в парах плазмы этанола, благоприятно влияет на рост алмазной пленки: чем выше плотность тока положительных ионов (водорода), тем выше частота зародышеобразования, больше концентрация кристаллитов и скорость роста алмазной пленки.

При бомбардировке поверхности электронами и отрицательными ионами (кислорода, углерода и групп OH) образующиеся пленки являются преимущественно графитовыми. Скорость роста пленки и размеры зерен графита тем больше, чем более положительным является потенциал подложки и чем больше ток отрицательных зарядов на подложку. Частота зародышеобразования и концентрация кристаллитов при этом резко уменьшаются.

Было обнаружено также, что при более низких давлениях этанола (меньше 0.1 Pa), когда микроволновая плазма становится более разреженной и высокоионизованной, графитовые пленки образуются независимо от знака потенциала на подложке и его величины.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что воздействие электрического поля стимулирует процессы роста кристаллитов при осаждении из ионизованной газовой фазы. Это происходит за счет интенсификации процессов переноса массы и за счет активации процессов на поверхности роста [3]. Под действием электрического поля происходит сепарирование вида ионов (положительных или отрицательных в зависимости от знака потенциала на подложкодержателе), полученных при диссоциации и последующей

ионизации молекул этанола и поступающих на подложку. При этом ионизированный углерод и дефицит положительных ионов водорода способствуют, при положительном потенциале на подложкодержателе, росту графитовой фазы. Кроме того, под действием электрического поля осуществляется поляризация молекул газовой фазы и хемосорбированного слоя, что, в свою очередь, стимулирует процессы переноса как к растущей грани микрокристалла, так и по ее поверхности. Деформация адсорбированных нейтральных и отрицательно заряженных углеродных комплексов в электрическом поле может изменять энергию активации их распада и тем самым интенсифицировать процесс застройки растущей поверхности заданной кристаллографической структуры. Таким образом, отсутствие сильного пересыщения и высокая поверхностная подвижность атомов углерода, инициированная не общим повышением температуры подложки, а изменением энергетического рельефа поверхности при бомбардировке ее ионами плазмы, благоприятствуют образованию плотного и подвижного углеродного адсорбционного слоя, необходимого для реализации "слоевого" механизма роста графитовой пленки.

В отличие от графита алмазная фаза может расти как по слоевому, так и по "нормальному" механизму. Поэтому в условиях, благоприятных для реализации нормального механизма, алмаз должен иметь преимущества. Для этого необходимо снижать температуру подложки и увеличивать пересыщение. Последнее, в частности, объясняет тот факт, что алмазные пленки не растут в микроволновой плазме сверхнизкого давления ни при каких потенциалах на подложке. При наличии же пересыщения, которое является необходимым, но не достаточным для роста алмазной пленки, важнейшим фактором управления роста является величина тока сепарированных ионов, поступающих на подложку из плазмы. Преимущественное образование алмазоподобных микрокристаллитов при отрицательном потенциале на подложкодержателе обусловлено действием двух следующих механизмов: ионно-химическим травлением ионами водорода зародышей графитовой фазы при отсутствии взаимодействия растущей алмазоподобной фазы с отрицательными ионами кислорода, с одной стороны, а с другой — решеточным низкоэнергетическим активированием током этих же ионов процессов хемосорбции и кристаллизации возбужденных углеродных кластеров определенного вида в алмазоподобную кристаллическую структуру.

Таким образом, замедление скорости роста алмазоподобных пленок в стационарном режиме осаждения в плазме микроволнового газового разряда связано со снижением скорости их зародышеобразования при продолжающемся со временем росте размеров уже возникших зародышей. Увеличение скорости роста и максимальной толщины алмазоподобной пленки, наблюдаемое при осаждении в плазме микроволнового разряда по сравнению с пиролитическим осаждением, обусловлено главным образом наличием селективного воздействия на поверхность роста, которое замедляет пассивацию растущей алмазной пленки графитовым осадком. Другой особенностью роста алмазных пленок в отличие от графитовых является низкая энергоемкость процесса и, по-видимому, радикальный механизм образования зародышей алмазной фазы при высоких пересыщениях.

Список литературы

- [1] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 6. С. 43–47.
- [2] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 185.
- [3] Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. М.: Высш. школа, 1990. 424 с.