

04:05:09;11

## **Формирование алмазоподобной фазы в условиях преимущественного осаждения неалмазного углерода в плазме газового СВЧ-разряда с электронным циклотронным резонансом**

© С.Ю. Суздальцев, С.В. Сысуев, Р.К. Яфаров

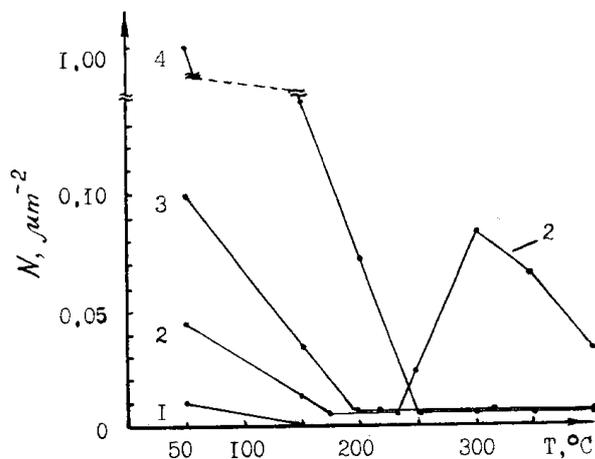
Институт радиотехники и электроники РАН, Саратовский филиал

Поступило в Редакцию 7 мая 1997 г.

Получены пленки с размерами кристаллитов порядка до  $0.5 \mu\text{m}$ . Представлены результаты комплексных исследований данных пленок.

Изучение условий и механизма химического синтеза алмазных пленок при низких давлениях и температурах имеет важное прикладное и научное значение [1]. Актуальность этой задачи в последнее время многократно возросла в связи с интенсивным поиском исследователями многих стран путей создания долговечных, высокостабильных и дешевых автоэлектронных эмиттеров для плоских дисплеев и приборов вакуумной СВЧ-микроэлектроники. Одним из перспективных материалов в этом отношении представляется углерод, и в частности одна из его структурных модификаций — алмаз, в котором наиболее привлекательными являются сочетание рекордных значений различных физико-химических параметров и уникальные электронно-эмиссионные свойства. Целью настоящей работы было изучение закономерностей зарождения и роста алмазоподобной фазы углерода в других его аллотропных модификациях.

Осаждение углеродных пленок осуществлялось на стеклянную подложку в установке, описанной в работе [2]. Исследовались зависимости плотности и характерных размеров кристаллитов на поверхности пленки от температуры подложки при различных давлениях паров этилового спирта и ускоряющих потенциалах на подложкодержателе. Детальное изучение микрофотографии пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа типа P4-SPM-MDT.



**Рис. 1.** Зависимости плотностей кристаллитов от температуры подложки для различных давлений паров этилового спирта в ЭЦР СВЧ-плазме: 1 — 0,05 Па; 2 — 0,1 Па; 3 — 5 Па; 4 — 1 Па.

На рис. 1 приведены зависимости плотностей кристаллитов образовавшихся в процессе осаждения углеродных пленок, от температуры подложки при различных давлениях паров этилового спирта в плазме микроволнового разряда. Кристаллиты имели форму конусов или пирамид с диаметрами оснований от 0,25 до 0,5 мкм и высотой от 0,08 до 0,3 мкм. Приведенные зависимости коррелируют с зависимостями скоростей осаждения углеродных пленок от этих же параметров процесса, полученных в [3].

В типичных рентгенограммах пленок, полученных при низких температурах подложек, несмотря на фиксируемые с помощью атомно-силового микроскопа кристаллические микровыступы, хорошо выраженных пиков, характерных для какой-либо кристаллической фазы углерода выявлено не было. Эти пленки имели желтый цвет, не имели адгезии к подложке (были "рыхлыми"), их электрическое сопротивление не фиксировалось. Скорости осаждения этих пленок были в 80–100 раз больше, чем скорости осаждения пленок, полученных при более высоких температурах. Желтые пленки, в связи с нефиксированием в них с помощью рентгеноструктурного анализа какой-либо кристаллической

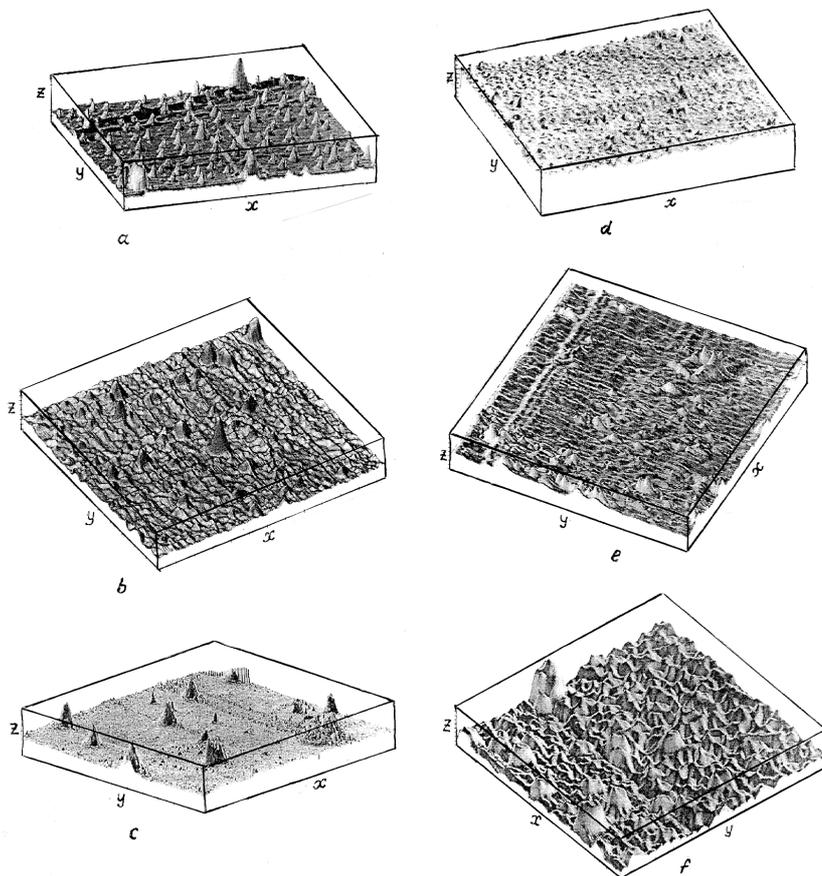
структуры, являются, по-видимому, преимущественно аморфными полимерными образованиями углерода.

Из рис. 1 можно видеть, что при низких температурах в условиях преимущественного осаждения углеводородных полимерных пленок плотности кристаллитов практически линейно уменьшались с увеличением температуры. Скорости уменьшения плотностей и температура, названная нами критической, при которой еще фиксировались отдельные микровыступы и/или их плотности, переставали изменяться, зависели от давления паров рабочего вещества. Оптимальное давление, при котором наблюдались наибольшие плотности микровыступов для всех температур и критическая температура, было равным 1 Па. При минимальной температуре процесса, равной 50° С, максимальная плотность микровыступов составляла для 1 Па около  $1 \mu\text{m}^{-2}$ , для 5 Па — не превышала  $0.1 \mu\text{m}^{-2}$ , а для  $P = 0.05 \text{ Па}$  — около  $0.01 \mu\text{m}^{-2}$  (рис. 2, *a-e*). Критическая температура для этих давлений составляла соответственно 250, 200 и 150°С соответствовала температурам, при которых заканчивался переход от осаждения желтых островковых полимерных углеводородных к осаждению сплошных прозрачных пленок.

Анализ рентгенограмм образцов прозрачных углеродных пленок показал, что они преимущественно содержат алмазоподобные фазы углерода с гексагональной решеткой трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(2ОН) и др.), включают фазу алмаза кубической структуры с ориентацией (111), имеют небольшие включения мелкокристаллической фазы графита (002). Прозрачные пленки имели высокое сопротивление (до  $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ ) и хорошую адгезию к подложке.

Для давления паров 0.05 Па и ниже при температуре подложки выше критической природу микровыступов идентифицировать не представляется возможным. Это объясняется тем, что при низких давлениях в СВЧ-плазме пленки с увеличением температуры трансформировались от желтых полимерных непосредственно к "темным" графитовым (рис. 2, *f*), электрическое сопротивление которых не превышало несколько десятков  $\Omega \cdot \text{m}$ . Рентгенограммы темных пленок практически не содержат алмазоподобных фаз (исключением является фаза C(2ОН)), но содержат значительно больше, чем прозрачные пленки, фазы, включающей в себя мелкокристаллический графит (002) как с нормальной, так и с дефектной упаковкой слоев [4].

Интерес представляет зависимость плотности кристаллитов от температуры, полученная для давления паров 0.1 Па (рис. 1). Здесь



**Рис. 2.** Типичные АСМ-изображения микротопографии углеродных пленок, полученных в различных режимах ЭЦР СВЧ плазменного осаждения: *a* — полимер: 1 Па, 50°С; *b* — полимер: 5 Па, 50°С; *c* — полимер: 0.1 Па, 50°С; *d* — алмаз: 1 Па, 300°С; *e* — графит: 0.1 Па, 300°С; *f* — графит: 0.05 Па, 300°С. Масштаб:  $X : 1 \mu\text{m}$ ,  $Y : 1 \mu\text{m}$ ,  $Z : 0.01 \mu\text{m}$ .

максимум плотности кристаллитов фиксировался при температуре, соответствующей начальным стадиям появления темных графитовых пленок (рис. 2, *e*).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что осаждение алмаза из плазмы микроволнового с электронным циклотронным резонансом газового разряда при низких давлениях и температуре является поликонденсационным процессом, в котором наряду с ним образуются различные неалмазные модификации углерода, являющиеся продуктами разных химических реакций, протекающих параллельно. В результате различных поликонденсационных процессов из легких углеродсодержащих молекул образуются С–С связи той или иной полиморфной модификации кристаллического углерода (графиты, алмаз) или же различных макромолекулярных форм углеродистых веществ, не образующих регулярной кристаллической решетки. Инициирование того или иного поликонденсационного процесса зависит от природы мономера поликонденсации, особенностей кинетических условий. В зависимости от последних могут быть определены режимы, наиболее благоприятные для преимущественного роста заданной аллотропной фазы углерода.

Образование углеводородного полимерного осадка в микроволновой плазме при низких температурах согласуется с известными данными [5], согласно которым при конденсации углеродного пара из газовой фазы, активированной электрическим разрядом, на холодной подложке формируется аморфный углеродный слой, свойства которого резко отличаются от свойств графита и скорее приближаются к свойствам алмаза. В этих условиях зарождение и рост алмазоподобной фазы не блокируется осаждением графитовой пленки из-за низкой подвижности адсорбированных атомов углерода, препятствующей его "слоевому" росту, а также высокой растворимости графита в атомарном водороде, образующемся при диссоциации его молекул в парах спирта плазмы микроволнового газового разряда. По этим причинам плотность зародышей алмазной фазы при минимальной температуре процесса, равной 50°, является для всех давлений рабочего вещества наибольшей (рис. 1). Далее, в полном соответствии с общей теорией формирования конденсированных сред из паровой фазы [6], с увеличением температуры уменьшается количество зародышей алмазоподобной фазы, возрастает их критический размер и прекращается осаждение углеводородной пленки. Это объясняется, с одной стороны, возрастанием вероятности

испарения атомов с подложки, а с другой — более низкой температурой испарения полимерного углеводородного вещества. Установленные значения критических температур соответствуют, таким образом, значениям, выше которых атомы молекулярного потока, ответственные за формирование углеводородного осадка, полностью отражаются от подложки. Увеличение давления паров рабочего вещества приводит к тому, что атомы, испаряющиеся с подложки, захватываются частицами молекулярного потока и, вновь осаждаясь на подложке, образуют ядра конденсации. Кроме того, с увеличением плотности потока уменьшается длина пути, необходимая мигрирующим атомам для объединения в критические зародыши. Поэтому критическая температура, при которой еще наблюдается рост алмазоподобных островков, а также максимальная плотность зародышей алмазоподобной фазы, тем больше, чем выше давление пара и плотность потока падающих на подложку частиц. Верно и обратное: чем меньше плотность потока, тем быстрее при увеличении температуры прекращается образование зародышей углеводородной и алмазной фаз углерода, что и наблюдается экспериментально (кривые 1–3 на рис. 1). Исключением является кривая зависимости плотности кристаллитов от температуры для давления паров рабочего вещества 1 Ра, при котором, по-видимому, реализуются оптимальные кинетические условия зарождения и роста алмазоподобной углеродной фазы. Этот режим, как следует из экспериментов, характеризуется наибольшей критической температурой и самой высокой плотностью зародышеобразования алмазоподобной фазы, хотя общая тенденция изменения плотности от температуры остается прежней.

Появление максимума плотности кристаллитов алмазоподобной фазы при 300°С для давления 0.1 Ра объясняется теми же процессами гетерогенного зарождения и роста пленок из газовой фазы, но уже в условиях преимущественного осаждения графита.

## Список литературы

- [1] Руденко А.П., Кулакова И.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 6.
- [2] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 6. С. 43–47.
- [3] Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Суздальцев С. Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 88–93.

- [4] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 185.
- [5] Blue M.D., Danielson G.C. // J. Appl. Phys. 1957. V. 28. N 5. P. 583.
- [6] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Пер. с англ. под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982. С. 576.