

10;11;12

## Химическая чистота алмазоподобных пленок, полученных методом ионно-лучевого осаждения

© С.А. Пшеничнюк, Ю.М. Юмагузин

Институт физики молекул кристаллов Уфимского научного центра РАН,  
450075 Уфа, Россия  
Башкирский государственный университет,  
450074 Уфа, Россия  
e-mail: imcp@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 26 декабря 2000 г.)

Методом вторично-ионной масс-спектрометрии исследован элементный состав образцов тонких алмазоподобных пленок, полученных в сверхвысоком вакууме путем ионно-лучевого осаждения на поверхностях кремниевых подложек. Качественный анализ результатов и их сравнение с данными, полученными для образцов графита и пироуглерода, показал высокую химическую чистоту полученных алмазоподобных покрытий.

Тонкие углеродные слои на поверхностях различных материалов давно вызывают интерес, что связано с их уникальными физико-химическими свойствами. Алмазоподобные пленки широко используются в качестве просветляющих защитных покрытий элементов оптических устройств, химической посуды, что обусловлено инертностью, износостойкостью таких пленок и их прозрачностью в видимом диапазоне длин волн. Немаловажно применение алмазоподобных углеродных покрытий в качестве рабочего слоя дисков для магнитной записи [1].

В последнее время особое внимание уделяется полукристаллическим алмазным пленкам на плоских подложках [2]. Некоторые их физические свойства, такие как твердость, теплопроводность, прозрачность, близки к свойствам естественного алмаза. Кроме того, изменяя условия их получения, можно в широких пределах управлять шириной запрещенной зоны, концентрацией примесных атомов и проводимостью слоя, что позволяет использовать алмазные покрытия при изготовлении мощных полупроводниковых приборов.

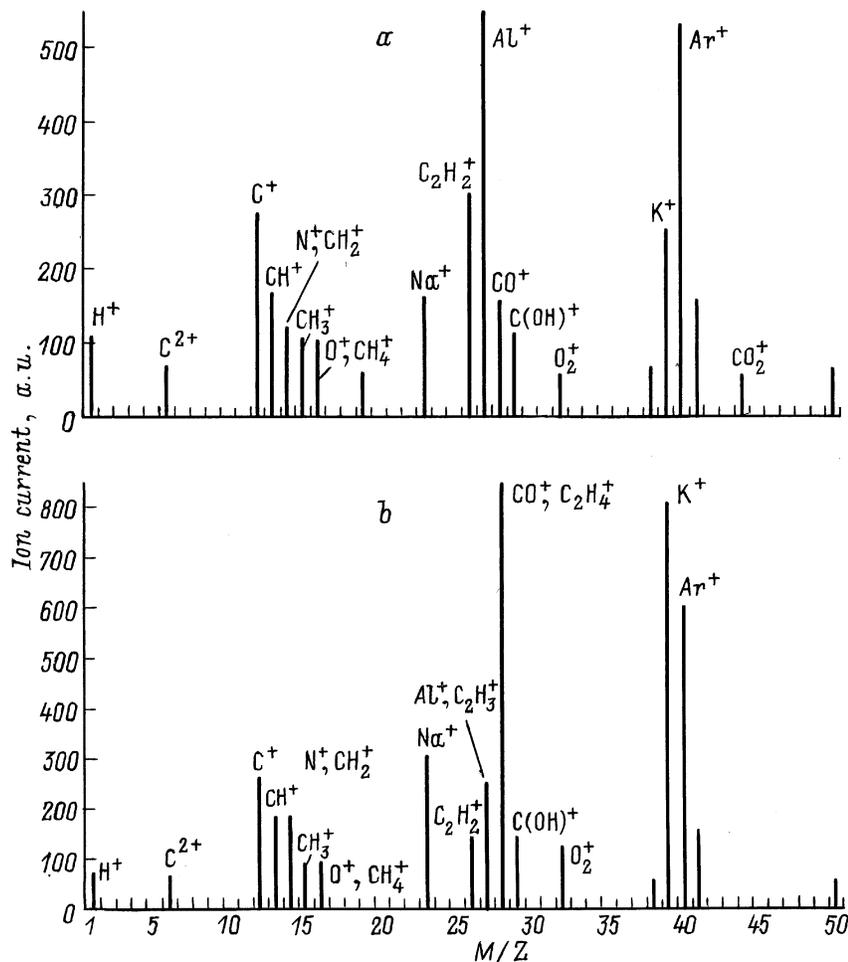
Еще одна область применения алмазоподобных пленок связана с открытием отрицательного электронного сродства поверхности (111) естественного полупроводникового алмаза типа Pb [3]. Эта особенность алмазной поверхности в принципе позволяет изготовить автоэмиссионные катоды на основе алмазных пленок, работающие с хорошей стабильностью в условиях технического вакуума при сравнительно низких электрических полях.

В настоящее время наиболее интенсивно развиваются направления исследования алмазоподобных покрытий, связанные с изготовлением полупроводниковых приборов и повышением стабильности полевого тока "холодных" электронных источников [4]. Получение углеродных покрытий для этих целей осуществляется в основном методом химического парофазного осаждения либо в тлеющем разряде [5], либо с помощью горячей нити [6] в атмосфере водорода и углеводородного газа (чаще всего метана). При этом для достижения требуемой чистоты и структуры образцов необходимы использование сверхчистых газов (до 99.999%), смешиваемых

в точных пропорциях (содержание  $\text{CH}_4$  в  $\text{H}_2$  не превышает 1%), строгий контроль температуры подложек. Однако даже в таких условиях трудно контролировать элементный состав получаемых пленок, поскольку вышеупомянутый метод осаждения предполагает достаточно высокие значения рабочего давления в камере роста (около 50 Торр), что позволяет использовать для создания вакуума только средства форвакуумной откачки. При этом в пленку неизбежно попадают молекулы остаточного газа и продукты, входящие в состав вакуумного масла, что приводит к неконтролируемому уровню некоторых примесей в слоях. При получении углеродных покрытий с достаточно большой толщиной (от нескольких микрон) на поверхностях плоских подложек роль этих примесей незначительна [7]. Однако при напылении пленок малой толщины (от нескольких монослоев атомов) на поверхности острий с радиусами кривизны не более  $1 \mu\text{m}$  с целью исследования эмиссионных характеристик углеродных покрытий присутствие примесных атомов недопустимо. Также отметим невозможность получения атомарно чистой поверхности подложки до осаждения пленки методом химического парофазного осаждения, поскольку в этом случае степень остаточного вакуума в системе слишком мала.

С этой точки зрения более предпочтительным является получение тонких углеродных покрытий с помощью ионно-лучевого осаждения [8]. Основные преимущества этого подхода в следующем: эксперимент может быть проведен в сверхвысоком вакууме, степень которого ограничена лишь газовой нагрузкой источника ионов на высоковакуумный насос; легко контролируются энергия осаждаемых частиц и доза облучения, т.е. параметры, определяющие структуру пленки; при наличии средств масс-сепарации ионного пучка возможно получение сверхчистых покрытий; существует возможность предварительной очистки поверхности подложки путем ионной бомбардировки.

Алмазные пленки, полученные методом ионно-лучевого осаждения на плоских подложках, исследованы



**Рис. 1.** Масс-спектры образцов графита (а) и пироуглерода (б), полученные после распыления мишеней в течение 15 min ионами  $Ag^+$  с энергиями 8 keV. Ток пучка первичных ионов  $5 \mu A$ .

в основном методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Метод вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), как известно, обладает значительно большей чувствительностью [9] и прекрасно дополняет данные, полученные ОЭС. В настоящей работе приведены результаты исследования массового состава образцов тонких алмазоподобных пленок на поверхностях кремниевых подложек, полученных методом ионно-лучевого осаждения. Анализ химической чистоты покрытий осуществлялся с помощью метода ВИМС с целью дальнейшего объяснения механизмов переноса заряда и процесса полевой электронной эмиссии таких слоев при нанесении их на поверхности вольфрамовых автокатодов [4,10].

## Получение образцов

Исследованные образцы тонких алмазоподобных пленок были получены на плоских подложках монокристаллического кремния ориентации (100) методом ионно-лучевого осаждения. Используемая установка детально описана в [11]. Выращивание углеродных слоев проводилось в вакууме  $10^{-8}$  Торр при комнатной температуре.

Условия роста изученных образцов приведены в таблице. По данным сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JXA-6400), пленки имели поликристаллическую структуру со средним размером кристаллитов около  $8 \mu m$ . Подробный анализ структуры полученных пленок приведен в работе [12]. Проводимость пленок при комнатной температуре не превышала  $10^{-7} \Omega/cm$ . Качественные исследования массового элементного состава образцов углеродных пленок проводились методом ВИМС на спектрометре Полус-4 (МС7201М). В целях понижения рабочего давления вакуум в системе создавался с помощью средств безмасляной откачки на основе магниторазрядного насоса НОРД-100. Остаточное давление в системе было не выше  $10^{-7}$  Торр. В качестве первичных ионов использовались ионы  $Ag^+$  с энерги-

Условия осаждения образцов алмазоподобных пленок

№	Время осаждения	Ионный ток, $\mu A$	Энергия ионов, eV
1	2 h 45 min	22	90
2	4 h 10 min	31	200

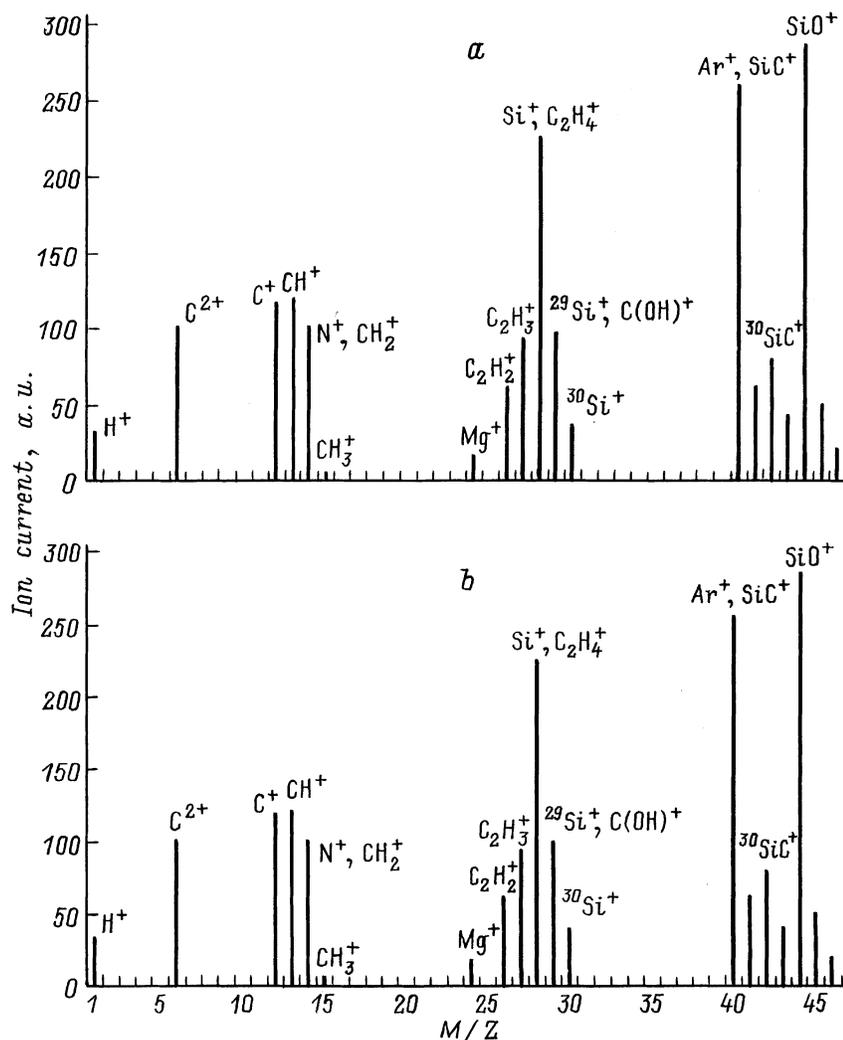


Рис. 2. Масс-спектры алмазоподобных пленок на кремниевых подложках: *a* — образец 1, *b* — образец 2. Режим тот же, что и в случае рис. 1.

ей 8 keV, ток ионного пучка поддерживался на уровне 5  $\mu$ A, диаметр пучка составлял 2 mm. Распыление исследованных образцов продолжалось в течение 15 min.

## Результаты и обсуждение

Для точной интерпретации данных, относящихся к алмазоподобным покрытиям, в первую очередь были исследованы образцы чистого графита и пироуглерода. Полученные для них результаты в виде масс-спектров показаны на рис. 1. Все приведенные спектры соответствуют объему образцов на расстоянии от поверхности, равном глубине травления. Хорошо заметно присутствие пиков, соответствующих двум стабильным изотопам углерода с массами 12 и 13 u. Однако пик, сопоставляемый с менее распространенным изотопом  $^{13}\text{C}$ , в основном обусловлен ионным комплексом  $\text{CH}^+$ . Интересная особенность всех полученных в данной работе спектров углеродных материалов — наличие двухзарядных ионов  $^{12}\text{C}^{2+}$ . Кроме

этого, в спектрах присутствуют пики, соответствующие углеводородным комплексам вида  $\text{C}_n\text{H}_m^+$ , а также соединения углерода с кислородом и OH группой. Наличие ионов  $^{14}\text{N}^+$  и  $^1\text{H}^+$  обусловлено составом атмосферы остаточных газов в камере ВИМС (воздух, пары воды). Хорошо заметен пик, соответствующий первичным ионам  $^{40}\text{Ar}^+$ , а также ионам  $^{27}\text{Al}^+$ , обусловленный распылением материала холодного катода ионного источника при его работе. Присутствие в спектрах ионов щелочных металлов объясняется загрязнением рабочей камеры этими веществами и низкими значениями их потенциалов ионизации. Отдельно отметим наличие в спектрах кислорода в виде ионов  $\text{O}^+$  и  $\text{O}_2^+$ , а также его соединений с углеродом, происхождение которых связано с исследованными материалами. А именно наличие кислорода, а отчасти и азота в образцах графита и пироуглерода может быть связано с их длительным пребыванием при атмосферном давлении и способностью графита к накоплению значительных количеств некоторых веществ за счет их внедрения в пространство между

слоями плоских сеток углеродных атомов, из которых построен кристалл графита. Таким образом, исключая из рассмотрения химические элементы и соединения, вносимые установкой и условиями проведения эксперимента, можно отметить, что исследованные углеродные материалы являются достаточно чистыми и содержат некоторое количество водорода и кислорода.

Спектры, соответствующие образцам алмазоподобных пленок, показаны на рис. 2. Отметим уже встречавшуюся характерную особенность — наличие двухзарядных ионов  $^{12}\text{C}^{2+}$ , что, возможно, связано с состоянием гибридизации валентных электронов атомов углерода в рассмотренных материалах. Одно из наиболее значимых отличий от спектров графита и пироуглерода — отсутствие в пленках кислорода (массовое число 16) и соответственно комплексов CO и CO<sub>2</sub>. Этот результат получен как для объема пленки, так и для ее поверхности, что говорит о малой адсорбционной способности поверхности алмазоподобного слоя. На спектрах также видна характерная группа из четырех пиков, соответствующих углероду  $^{12}\text{C}^+$ , изотопу  $^{13}\text{C}^+$  и комплексу  $\text{CH}^+$ , а также  $\text{CH}_2^+$  и  $\text{CH}_3^+$ . Причем пик ионного остатка  $\text{CH}_2^+$  в данном случае не разрешается с возможным пиком двухзарядных ионов  $^{28}\text{Si}^{2+}$ . Присутствие кремния в спектрах обусловлено малой толщиной углеродного покрытия на подложке из Si(100), а также структурой алмазоподобного слоя, состоящего по данным сканирующей электронной микроскопии из отдельных кристаллитов. При этом ионы  $^{28}\text{Si}^+$  и  $\text{SiO}^+$  в пучке вторичных ионов возникают при распылении областей между кристаллитами, поскольку диаметр первичного ионного пучка 2 mm много больше максимального размера отдельных кристаллитов в пленке  $\sim 8 \mu\text{m}$ . Эти два типа однозарядных ионов дают интенсивные пики на спектрах, соответствующие массам 28 и 29 u. Отметим, что кремний имеет еще два стабильных изотопа  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , причем их природная распространенность не сильно отличается от распространенности основного изотопа  $^{28}\text{Si}$ . Соответствующие значения есть 4.667% ( $^{29}\text{Si}$ ), 3.05% ( $^{30}\text{Si}$ ) и 92.28% ( $^{28}\text{Si}$ ). Как видно, в спектрах наблюдаются пики, отвечающие этим изотопам, однако их интенсивности также определяются различными комплексами  $\text{C}_n\text{H}_m$  при тех же значениях массовых чисел и поэтому не соответствуют их природной распространенности. Относительная интенсивность пика, соответствующего оксиду кремния, в образце 2 значительно меньше, чем в образце 1. В соответствии с условиями осаждения и данными микроскопического анализа, это объясняется большей плотностью кристаллитов на поверхности образца 2. Наличие в обоих спектрах пиков, отвечающих массовому числу 40, нельзя однозначно сопоставить с соединением SiC, поскольку здесь же присутствует интенсивный пик первичных ионов  $^{40}\text{Ar}^+$ .

Как видно по приведенным масс-спектрам, кислород в образцах алмазоподобных покрытий присутствует только в связанном состоянии с атомами кремния, на что указывает наличие в спектрах только комплексов SiO. Их появление обусловлено распылением обла-

стей между алмазными кристаллитами, поскольку поверхность Si подложки обычно имеет слой SiO<sub>2</sub> малой толщины ( $\sim 100\text{\AA}$ ). Также возможна сегрегация атомов Si на границах алмазных зерен [13] в результате диффузии через растущую пленку. По данным работы [13], этому процессу препятствует слой карбида кремния на границе подложки/пленка, однако его наличие в нашем случае вызывает сомнения. Это предположение согласуется с результатами работы [14], где методом ОЭС исследованы квазиаморфные алмазные пленки с размером кристаллитов 20–50 Å, полученные на Si(100) методом катодного распыления графита. Таким образом, приведенные выше результаты позволяют говорить об отсутствии каких-либо примесей в полученных образцах алмазоподобных пленок в пределах чувствительности метода ВИМС. Исключение составляет лишь водород, появляющийся в ионном пучке дуоплазматрона, работающего на пропане, поскольку масс-сепарация пучка в нашем случае не использовалась. Вероятно, что в полученных покрытиях водород играет свою обычную роль насытителя "висящих" углеродных связей на поверхностях кристаллитов и особенно в областях между ними, предположительно заполненных аморфным углеродом. Отсутствие кислорода в углеродных пленках, полученных при ионно-лучевом осаждении в сверхвысоком вакууме, подтверждается данными работы [15] в отличие от пленок, полученных другими способами [14].

В заключение отметим, что нами получены тонкие углеродные алмазоподобные покрытия на поверхностях монокристаллических Si(100) подложек методом ионно-лучевого осаждения в сверхвысоком вакууме. Элементный состав пленок изучен с помощью метода ВИМС. Основные результаты этого исследования можно свести к следующему: в пределах чувствительности метода ВИМС в пленках не обнаружены примеси, за исключением водорода, присутствующего в ионном пучке при осаждении слоя; водород равномерно распределен по всей толщине слоя, что подтверждает предположение об его происхождении; в отличие от образцов алмазоподобных пленок, полученных другими методами, в пленках отсутствует кислород; при получении углеродных покрытий методом ионно-лучевого осаждения и энергиях осаждаемых частиц до 200 eV на границе Si подложка/алмазоподобная пленка не образуется карбид кремния.

## Список литературы

- [1] Tsai Hsiao-chu, Bogy D.B. // J. Vac. Sci. Technol. 1987. Vol. A 5 (6). P. 3287–3312.
- [2] Вавилов В.С. // УФН. 1997. Т. 167. № 1.
- [3] Himpsel F.J., Knapp J.A., Van Vechten J.A., Eastman D.E. // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 624–627.
- [4] Пшеничнюк С.А., Юмагузин Ю.М., Бахмузин Р.З. // ПЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 15. С. 46–52.
- [5] Raiko V.R. // Diamond and Related Materials. 1996. N 10. P. 1063.
- [6] Wei J., Tzeng Y. // J. Cryst. Growth. 1993. N 128. P. 413.

- [7] *Nishimura K., Das K., Glass J.T.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69 (5). P. 3142–3148.
- [8] *Данилин Б.С.* Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 328 с.
- [9] *Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны.* Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 582 с.
- [10] *Пиеничнюк С.А., Юмагузин Ю.М.* // ПЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 2. С. 72–76.
- [11] *Пиеничнюк С.А., Юмагузин Ю.М., Бахтизин Р.З.* // ПТЭ. 1998. № 6. С. 143–144.
- [12] *Пиеничнюк С.А., Юмагузин Ю.М., Бахтизин Р.З.* // Поверхность. 2000. № 10. С. 9–12.
- [13] *Borges C.F.M., Schelz S., St-Onge L., Maisan M.* // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79 (6). P. 3290–3298.
- [14] *Олевский С.С., Репко В.П., Александров Г.В.* // ДАН СССР, 1979. Т. 245. № 6. С. 1382.
- [15] *Чайковский Э.Ф., Пузиков В.М., Семенов А.В.* // Кристаллография 1981. Т. 26. Вып. 1. С. 245–251.