

Начальные стадии роста островковых алмазных пленок на кристаллическом кремнии

© Н.А. Феоктистов, В.В. Афанасьев*, В.Г. Голубев, С.А. Грудинкин[¶], С.А. Кукушкин[†], В.Г. Мелехин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Лёвинский университет, Лаборатория физики полупроводников,
В-3001 Лёвен, Бельгия

[†] Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 февраля 2002 г. Принята к печати 18 февраля 2002 г.)

Представлены результаты исследования начальных стадий роста островковых алмазных пленок, полученных методом термического газофазного осаждения (hot filament CVD) на оптически полированном кристаллическом кремнии. Методом атомно-силовой микроскопии изучена эволюция островков, образовавшихся на начальных стадиях роста пленки, в процессе их отжига. Установлено, что на начальных стадиях роста изменение плотности островков происходит за счет коалесценции близко расположенных островков. Затем, при достижении островками критического размера, начинается оствальдовское созревание островков.

1. Введение

За последние 20 лет достигнут значительный прогресс в технологии роста поликристаллических алмазных пленок методом газофазного осаждения (ГФО) [1]. Используя различные модификации метода ГФО, удалось получить пленки с высоким содержанием алмазной фазы на различных подложках. Большое внимание уделяется созданию алмазных и алмазоподобных пленок на кремниевой подложке для автоэмиссионных катодов [2]. При этом в работе [3] отмечается, что наилучшая эмиссионная способность и наиболее однородное распределение центров эмиссии достигается у алмазных пленок на кремниевой подложке, состоящих из полусферических алмазных островков размером порядка нескольких микрон. Поскольку автоэмиссионные свойства пленок зависят от их фазового состава, поверхностной плотности и размера островков, выяснение механизмов роста островковой пленки является необходимым этапом развития технологии полевых катодов на основе алмазных пленок [4,5].

Отметим, что в большинстве работ, посвященных начальным стадиям роста алмазной пленки на кремнии, основное внимание обычно уделяется изучению влияния предварительной обработки подложки на плотность центров зародышеобразования алмаза [6], а также фазовому составу алмазных зародышей [7,8]. При этом механизмы взаимодействия островков друг с другом практически не рассматриваются.

С целью выяснения механизмов роста островковой алмазной пленки на его ранних стадиях были проведены исследования взаимодействия углеродных островков на кристаллическом кремнии в соответствии с методикой, предложенной в работе [5]. Для этого изучалось изменение во времени размеров и поверхностной плотности ансамбля углеродных островков, образовавшихся на ран-

них стадиях роста алмазной пленки, при отжиге в изотермических условиях в отсутствие внешнего источника углерода.

2. Методика эксперимента

Алмазные островковые пленки были получены методом термического газофазного осаждения с горячей нитью (ТГФО) (hot-filament chemical vapor deposition — HFCVD) из водородно-метановой смеси [9]. Параметры процесса ТГФО были следующие: температура подложки — 850°C, концентрация метана — 1%, давление газовой смеси в реакторе — 48 Торр, расход газа — 500 см³/мин. Времена роста пленок варьировались в пределах 15–30 мин. В качестве подложки использовался оптически полированный монокристаллический кремний ориентации (100). Для исследования механизма массопереноса пленки подвергались отжигу в потоке аргона при температуре 850°C, т.е. при температуре, соответствующей ТГФО алмазных пленок. Давление аргона (760 Торр) выбиралось таким образом, чтобы предотвратить испарение вещества с подложки. Время отжига изменялось от 1 до 61 ч. Для проведения исследования морфологии поверхности пленки вынимались из кварцевого тигля, в котором проводился отжиг. После проведения данных измерений отжиг продолжался.

Регистрация морфологии поверхности пленки на начальных стадиях роста проводилась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) типа Burleigh ARIS 3500 с модулем сканирования ARIS-3005. В использованном режиме постоянной силы (усилие на игле около 5 пН) его вертикальное разрешение составляло около 0.1 нм, а горизонтальное разрешение около 1 нм. Изображения поверхности алмазных пленок обрабатывались на компьютере с использованием программного обеспечения, позволяющего определить средний размер островков и их поверхностную концентрацию. Спектры ком-

[¶] E-mail: grudink@gvg.ioffe.rssi.ru

бинационного рассеяния света измерялись с использованием монохроматора Ramanog U-1000. Источником возбуждения служил аргоновый лазер с длиной волны излучения 488 нм.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

К начальным стадиям гетероэпитаксиального роста алмазной пленки обычно относят: инкубационный период, образование алмазных зародышей, а также завершение зародышеобразования и их объединение в кристаллиты [6].

Во время инкубационного периода на подложке образуется ансамбль углеродных островков [4,10]. В работе [11] показано, что на подложке присутствуют островки, состоящие как из sp^3 -связанного углерода (алмаз), так и sp^2 -связанного углерода (графит). В процессе роста возможен структурный фазовый переход sp^2 -связанного углерода в sp^3 -связанный углерод [12]. Из-за того что размер островков меньше критического, они не стабильны. На стадии зародышеобразования происходит увеличение размеров алмазных островков за счет слияния островков, адсорбции углерода из газовой фазы и его миграции по подложке. При достижении островком критического размера, при котором он становится стабильным, алмазный островок превращается в алмазный зародыш [13]. На следующей стадии роста

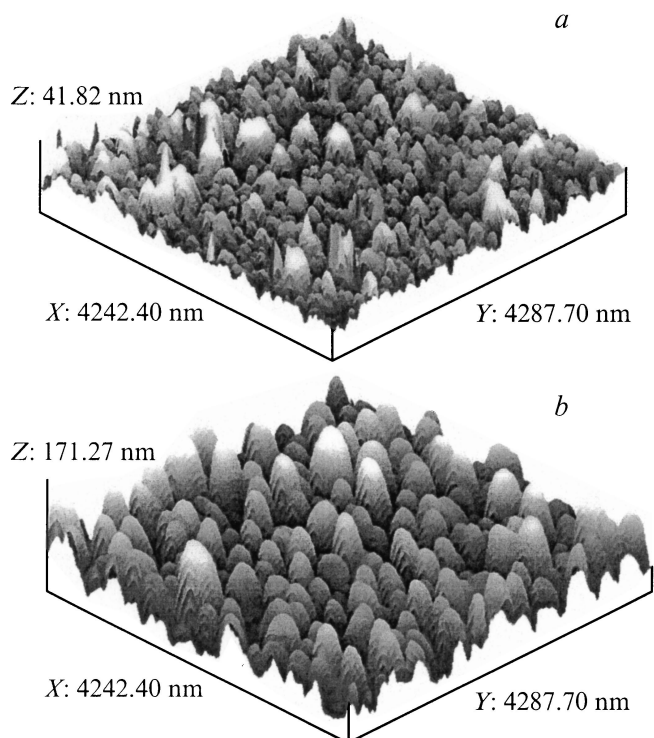


Рис. 1. АСМ изображение углеродных островков после 15 мин роста на кремниевой подложке. *a* — до отжига, *b* — после отжига при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 61 ч.

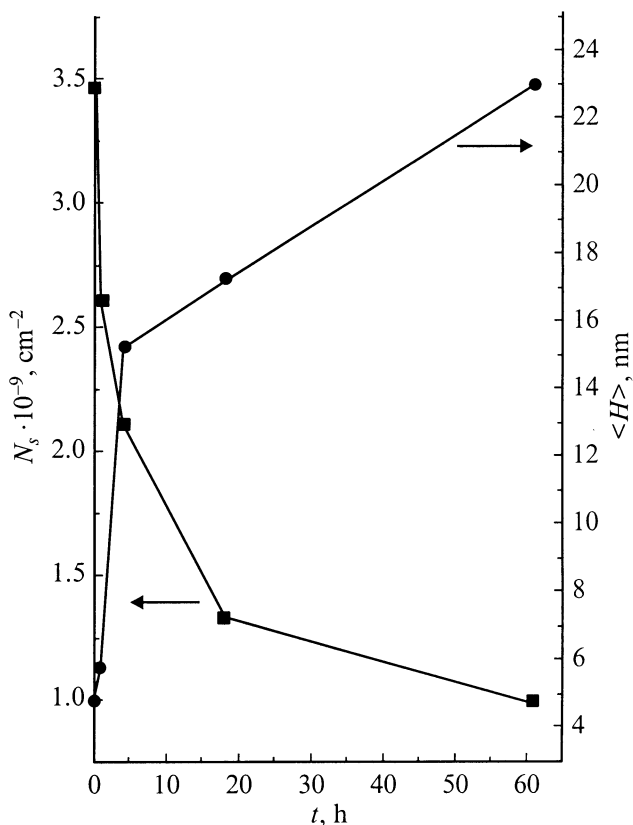


Рис. 2. Зависимость средней высоты и поверхностной плотности углеродных островков от времени отжига. Время роста пленки 15 мин.

(стадия завершения зародышеобразования) происходит увеличение размеров алмазных зародышей и их кристаллизация [6]. В работах, посвященных технологии ГФО, плотность островков субмикронных размеров на этой стадии роста называют плотностью центров зародышеобразования алмаза, полагая, что в дальнейшем, увеличиваясь в размере, островки образуют сплошную поликристаллическую алмазную пленку [4].

На рис. 1 представлены изображения углеродных островков после 15 мин роста (рис. 1, *a*) и после последующего отжига в течение 61 ч (рис. 1, *b*), полученные с помощью АСМ. Как видно из этих рисунков, отжиг приводит к увеличению размера островков, сглаживанию их формы и уменьшению плотности островков. Поскольку АСМ измерения не позволяют отличить алмаз от графита и аморфного углерода, остается неясным фазовый состав наблюдаемых островков. В то же время применение интегральных методов исследования (комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии) также малоэффективно на начальных стадиях роста в силу малой толщины исследуемых объектов. На рис. 2 представлены зависимости средней высоты и плотности островков от длительности отжига. Как видно из этого рисунка, средняя высота изменяется от 5 нм для неотожженного образца до 22 нм после 61 ч отжига.

Плотность островков уменьшалась в процессе отжига от $3.5 \cdot 10^9$ до $1 \cdot 10^9$ см⁻².

Из экспериментальных данных следует, что в процессе отжига происходит следующее изменение морфологии поверхности пленки. В начальный момент (этот момент соответствует примерно первым 10 ч отжига) плотность островков резко уменьшается. Затем скорость уменьшения плотности островков понижается. Такое поведение является типичным для островковых пленок. Так, в начальный момент времени при высокой плотности островков происходит их коалесценция (непосредственное слияние островков). Затем начинается оствальдовское созревание (ОС) островков. Такой ход зависимости плотности островков от времени отжига хорошо согласуется с данными работы [5]. Физическая суть процесса ОС заключается в том, что островки, находящиеся в ансамбле, взаимодействуют друг с другом посредством обобщенного диффузионного поля. Островки, имеющие радиус больше критического, растут в обобщенном поле, а с радиусом меньше критического растворяются. В процессе ОС формируется универсальное распределение островков по размерам. Если в системе, в которой происходит ОС, существует несколько фаз или различных химических соединений, имеющих общие компоненты, то происходит не только релаксация избыточной поверхностной энергии, но и эволюция фазового состава островков. Островки термодинамически устойчивых фаз растут, поглощая вещество из менее устойчивых соединений.

В работе [5] была построена теория, позволяющая построить фазовые диаграммы островковых пленок, формирующихся в процессе ОС. Однако для количественного сопоставления теории с экспериментом необходимо знать точные значения ряда констант, таких как коэффициент диффузии атома углерода по поверхности подложки и равновесная концентрация атомов углерода на подложке. Поэтому в настоящем сообщении мы не будем касаться этого вопроса.

Для определения морфологии поверхности алмазной пленки после образования островков микронных размеров (рис. 3) она была исследована с помощью оптического микроскопа. После 8 ч роста на кремниевой подложке наблюдаются отдельно стоящие алмазные частицы, имеющие форму полусферического сегмента. Эти частицы, диаметром порядка 30 мкм, практически монодисперсны, и их плотность порядка 10^5 см⁻². Таким образом, концентрация островков после 8 ч роста оказывается на 4 порядка меньше концентрации углеродных островков после 15 мин роста. Такое различие свидетельствует о том, что не все островки, образовавшиеся после 15 мин роста, являются центрами зародышеобразования алмаза, несмотря на то что, как показано в работе [4], плотность нанометровых островков с алмазной фазой значительно превышает плотность микронных алмазных островков. Из-за большого расстояния между островками после 8 ч роста взаимодействие между ними через

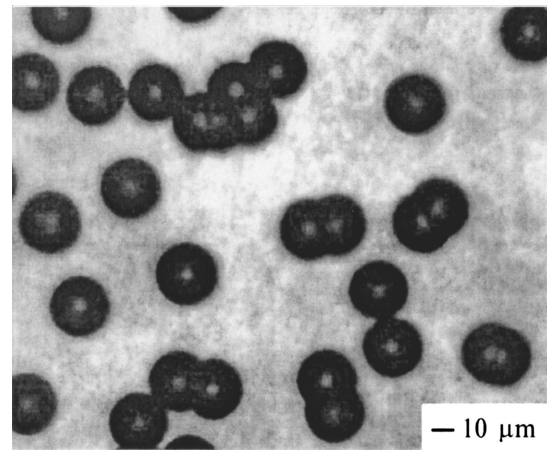


Рис. 3. Изображение алмазной островковой пленки после 8 ч роста, полученное с помощью оптического микроскопа.

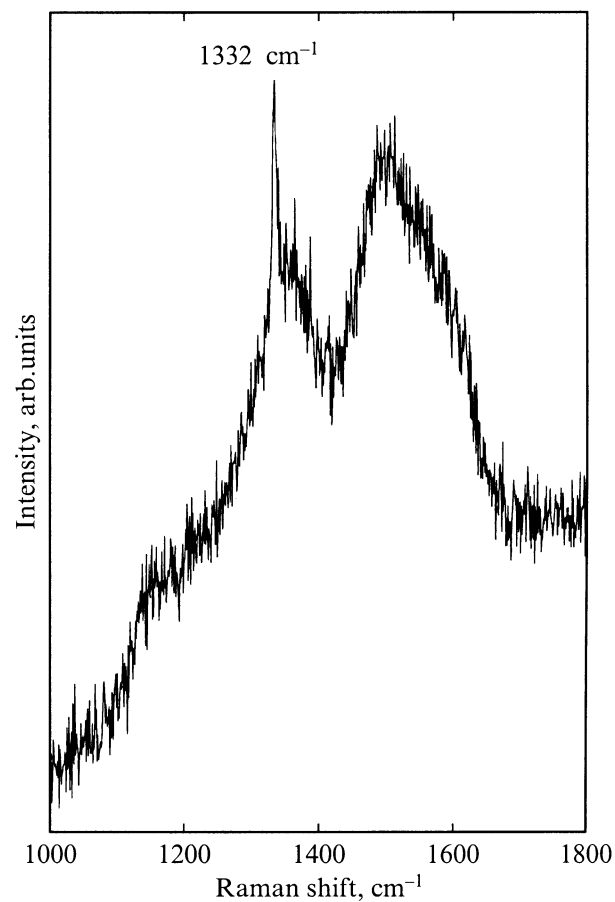


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния алмазной островковой пленки после 8 ч роста.

обобщенное диффузионное поле роста практически отсутствует. Островки растут изолированно друг от друга.

Наличие пика 1332 см⁻¹ в спектре комбинационного рассеяния света островковой пленки (рис. 4) после 8 ч роста свидетельствует о значительном содержании в

ней алмазной фазы [14]. Широкий пик около 1580 см^{-1} соответствует sp^2 -связанному углероду. Исследования подложки между микронными островками с помощью АСМ показали присутствие там нанометровых островков. По всей видимости, эти островки содержат значительную долю sp^2 -связанного углерода и дают наибольший вклад в спектр комбинационного рассеяния света (пик 1580 см^{-1}).

4. Заключение

Предложено объяснение изменения размеров и поверхностной плотности углеродных островков на ранних стадиях роста алмазной пленки. Показано, что изменение размеров и поверхностной плотности островков в начале роста происходит за счет коалесценции. При достижении островком критического размера рост ансамбля островков контролируется процессом остwaldовского созревания.

Авторы благодарят А.Я. Вуля за полезные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российской программы „Фуллерены и атомные кластеры“ (проект „Пленка 2“ № 98059) и Linkage NATO HT № 973290.

Список литературы

- [1] S. Shikata. MRS Bulletin, **23** (9), 61 (1998).
- [2] X.L. Peng. Thin Sol. Films, **372**, 292 (2000).
- [3] C.-F. Chen, W.-H. Huang. Thin Sol. Films, **308**, 85 (1997).
- [4] T. Lin, K.P. Loh, A.T.S. Wee, Z.X. Shen, J. Lin, C.H. Lai, Q.J. Gao, T.J. Zhang. Diamond Relat. Mater., **9**, 1703 (2000).
- [5] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсионные системы на поверхности твердых тел* (СПб., Наука, 1996).
- [6] H. Liu, D.S. Dandy. Diamond Relat. Mater., **4**, 1173 (1995).
- [7] B.R. Stoner, G.-H.M. Ma, S.D. Wolter, J.T. Glass. Phys. Rev. B, **45**, 11 067 (1992).
- [8] K. Komvopoulos, T. Xu. Diamond Relat. Mater., **9**, 274 (2000).
- [9] J.C. Angus, C.C. Hayman. Science, **241**, 913 (1988).
- [10] M. Tomellini, R. Polini, V. Sessa. J. Appl. Phys., **70**, 7573 (1991).
- [11] A.M. Bonnot, R. Schauer, B. Weidner. Diamond Relat. Mater., **7**, 205 (1998).
- [12] S. Yugo, K. Semoto, N. Nakamura, T. Kimura. Diamond Relat. Mater., **6**, 1047 (1997).
- [13] X. Jiang, K. Schiffmann, A. Westphal, C.-P. Klages. Appl. Phys. Lett., **63**, 1203 (1993).
- [14] R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass. Phys. Rev. B, **41**, 3378 (1990).

Редактор Л.В. Беляков

Initial growth stages of island diamond films on crystalline silicon

N.A. Feoktistov, V.V. Afanas'ev*, V.G. Golubev, S.A. Grudinkin, S.A. Kukushkin†, V.G. Melehin

Ioffe Physico-Technical Institute RAS,
194021 St.Petersburg, Russia

* University of Leuven,

Laboratory of Semiconductor Physics,
B-3001 Leuven, Belgium

† Institute of Mechanical Engineering RAS,
199178 St.Petersburg, Russia

Abstract Results are presented on investigation of initial growth stages of island diamond films produced by hot filament chemical vapor deposition method on optically polished silicon. Evolution of islands produced on initial growth stages under annealing was studied by atomic force microscopy. It was established that at initial growth stages changing of a surface density occurs due to coalescence. Later on, when islands amount to critical size, the Ostwald ripening starts.