# 05 Кинетика структурирования субмонослойных углеродных покрытий на кристаллах кремния (100) при СВЧ вакуумно-плазменном осаждении

## © Р.К. Яфаров, В.Я. Шаныгин

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 410019 Саратов, Россия e-mail: pirpc@yandex.ru

#### (Поступило в Редакцию 29 января 2014 г.)

С использованием методов сканирующих атомно-силовой и электронной микроскопии изучена кинетика самоорганизации наноразмерных доменов при осаждении субмонослойных углеродных покрытий на кремнии (100) в СВЧ плазме паров этанола низкого давления. Установлены закономерности влияния температуры подложки и кинетической энергии углеродосодержащих ионов на механизм формирования и структурирования образующихся кремний-углеродных поверхностных фаз. Показано, что полученные наноразмерные углеродсодержащие домены могут быть использованы в качестве нелитографических масковых покрытий для получения с использованием селективного высокоанизотропного плазмохимического травления пространственных низкоразмерных систем на монокристаллическом кремнии.

### Введение

Актуальной задачей современного полупроводникового материаловедения является разработка новых методов создания квантово-размерных систем на основе кремния и его соединений. Благодаря таким системам преодолена трудность использования кремния изза низкой вероятности излучательной рекомбинации, обусловленной запретом на прямые переходы носителей в процессе рекомбинации, в качестве светоизлучающих полупроводниковых приборов в фотоэлектронике, и тем самым получен новый импульс его широкого применения в опто- и микроэлектронике. Особый интерес в последнее время представляет разработка методов создания кремниевых пространственных квантово-размерных структур, представителями которых являются фотонные кристаллы и нанокомпозитные материалы. При этом важным фактором, определяющим свойства наноматериала, является влияние матрицы — среды нахождения объектов с размерно-зависимыми свойствами. На их основе возможно создание различных нелинейных наносистем для оптических преобразователей, получение светоперестраиваемых диодов и лазеров с изменением длины волны и др.

Фактором, способствующим упорядочению 3D-островков при создании квантово-размерных систем как по размерам, так и по их пространственному распределению, является наноморфология поверхности, на которой эти островки формируются [1]. Управление параметрами наноморфологии достигается применением литографии, которая позволяет создавать "окна" на подложке, ограничивающих область сбора адатомов в островок и отделяющих островки друг от друга. Однако существующие литографические методы высокого разрешения обладают недостатками, которые ограничивают область их использования экспериментальными исследованиями. Поэтому внимание исследователей привлекают процессы самоорганизации при создании наноразмерных 3D-островковых структур, которые могут быть реализованы при осаждении субмонослойных покрытий на атомно чистые поверхности полупроводниковых кристаллов [2]. Развитие этого направления в технологии создания наносистем, основанное на использовании атомной структуры чистых поверхностей полупроводниковых кристаллов для получения равновесных массивов трехмерных островков нанометровых размеров инородных материалов со сверхвысокой поверхностной плотностью и последующее их использование в качестве самоорганизованных масочных покрытий для селективного высокоразрещающего травлениям материала матрицы, не только открывают широкие возможности создания упорядоченных нанообъектов на поверхности и в объеме кристалла без применения литографических методов, но и вносят новое понимание в структурные процессы на поверхности кристаллов.

Целью настоящей работы является исследование кинетики структурирования субмонослойных углеродных покрытий на атомно-чистых поверхностях кристаллов кремния (100) для управления процессом и создания пространственных квантово-размерных систем с использованием самоорганизованных островковых покрытий в качестве масковых для селективного высокоразрешающего плазмохимического травления материала матрицы.

# Методика и результаты исследования

Эксперименты, связанные с получением атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния (100), осаждением субмонослойных островковых углеродных покрытий и высокоанизотропным селективным сухим травлением



**Рис. 1.** Зависимости плотностей (*a*) и высот микровыступов (*b*) от длительности осаждения углерода на пластины кремния (100) при  $T_s = 100^{\circ}$ С и различных смещениях на подложкодержателе *U*, V: I - U = -100 V, 2 - U = -200 V, 3 - U = -300 V.



**Рис. 2.** АСМ-изображения поверхностей субмонослойных углеродных покрытий, осажденных на кремний (100) при  $T_s = 100^{\circ}$ С, U = -100 V и различных длительностях процесса: a - 3, b - 5, c - 9, d - 12 s.

кремния с использованием полученных покрытий в качестве масковых, проводились в одном вакуумном технологическом цикле в установке с СВЧ ионно-плазменным источником на частоте 2.45 GHz [3]. Мощность СВЧизлучения и индукция магнитного поля составляли соответственно 250 W и 875 Gs. В качестве рабочего газа для получения атомно-чистой поверхности кристаллов кремния (100) использовался аргон, травление пластин монокристаллического кремния с углеродным масковым покрытием осуществлялось в хладоне-14. Давление газов в процессах подготовки поверхности и сухого высокоанизатропного травления кремния было равным 0.1 Ра и обеспечивало выполнение условий электронного циклотронного резонанса (ЭЦР), при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%.

Получение атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния осуществлялось СВЧ-плазменной обработкой в аргоне со смещением -100 V в течение 5 min. В этом случае разброс высот  $\Delta h$  микровыступов поверхности кремния является минимальным и составляет около 0.2 nm, а их поверхностная плотность равна  $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [4].

Субмонослойные углеродные покрытия осаждались на кремний (100) в СВЧ-плазме в условиях малой адсорбции с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении 0.05 Ра. Темпера-



**Рис. 3.** Зависимости плотностей (*a*) и высот микровыступов (*b*) от длительности осаждения углерода на пластины кремния (100) при  $T_s = 200^{\circ}$ С и различных смещениях на подложкодержателе: I - U = -100, 2 - U = -200, 3 - U = -300 V.



**Рис. 4.** Зависимости плотностей (*a*) и высот микровыступов (*b*) от длительности осаждения углерода на пластины кремния (100) при  $T_s = 300^{\circ}$ С и различных смещениях на подложкодержателе *U* V: *I* — 100, *2* — 200, *3* — 300 V.

туры осаждения варьировали в диапазоне от 100 до 300°C с интервалом 100°C. Потенциал смещения на подложкодержателе в процессах осаждения изменялся в диапазоне от -100 до -300 V.

Наноморфология поверхностей на пластине кремния изучалась с помощью сканирующих атомно-силового (ACM) и электронного микроскопов: Solver-P-47 и Auriga. В качестве зонда для ACM использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 nm и жесткостью 0.1 N/m. Поле сканирования составляло  $3 \times 3 \mu$ m при шаге сканирования 8 nm и шаге ЦАП пьезосканера по оси *Y*, равном 0.24 nm. Схема регистрации отклонения кантилевера обеспечивает разрешение 0.1 nm при шаге АЦП пьезосканера по оси *Z*, равном 0.05 nm. Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения этого микроскопа.

На рис. 1, 2, 3, 4 приведены кинетические зависимости параметров наноморфологии поверхности кремния (100) после осаждения углерода в СВЧ-плазме паров этанола при различных температурах подложек и напряжениях смещения на подложкодержателе. (На этих рисунках значениям координат при t = 0 s соответствуют плотности и высоты микровыступов на кремниевых пластинах после их предварительной микрообработки в СВЧ-плазме аргона). Из рис. 1 видно, что для U = -100 V зависимость поверхностной плотности микровыступов от длительностей осаждения имеет два участка роста, разделенные областью с минимумами плотностей, в которой они находятся на уровне исходной (без осаждения углерода) плотности выступов на поверхности кремния. В этом же интервале длительностей осаждения (от 4 до 7 s) высоты выступов имеют максимум, после чего они быстро уменьшаются и при t > 9 s достигают постоянных значений, аналогичных тем, что были до осаждения углерода, а плотность выступов начинает расти при этом по некоторому степенному закону.

АСМ-изображения наноморфологии поверхностей углеродных покрытий, осажденных в СВЧ-плазме паров этанола на кремний (100) при  $T_s = 100^{\circ}$ С и U = -100 V и различных длительностях процессов приведены на рис. 2.

При U = -200 V в отличие от осаждения при U = -100 V плотности выступов от длительностей осаждения углерода имеют более гладкий характер и при больших длительностях не увеличиваются, а очень слабо уменьшаются. Другим принципиальным различием зависимостей для U = -100 V и U = -200 V является то, что экстремум высот выступов в последнем случае

**Рис. 5.** СЭМ-изображения наноморфологий пластин кремния после травления в хладоне-14 с использованием самоорганизованных углеродных масковых покрытий, полученных при U = -100 V и  $T_s = 100^{\circ}$ C и различных длительностях процессов: a - 3, b - 4, c - 5, d - 6, i - 7, f - 10 s.

является более острым, большим по величине почти в 2 раза, и реализуется он при меньших длительностях осаждения, равных 4-5 s (рис. 1, *b*). Сдвиг длительностей с экстремумами высот в меньшую сторону составляет около 2 s.

При увеличении смещения до -300 V на зависимости для плотностей выступов наблюдается ярко выраженный максимум, величина которого в 2–4 раза больше по сравнению с режимами, с меньшими U. Максимум реализуется при длительностях осаждения, равных 4–5 s, после которого происходит достаточно быстрое уменьшение плотности до величины, близкой к плотности микровыступов при U = -200 V. Высоты микровыступов для всех длительностей осаждения остаются практически одинаковыми и близкими к высоте микровыступов на исходной пластине кремния. Это свидетельствует о практически послойно-равномерном осаждении углеродного покрытия при U = -300 V в течение всех длительностей процессов.

Из рис. З видно, что при увеличении температуры подложки для U = -100 V при коротких длительностях осаждения (3–4 s) плотности выступов в отличие от более низкой температуры практически не зависят от них. Однако затем наблюдается резкий кратковременный рост плотностей (при длительностях осаждения 5–6 s), после чего они вновь уменьшаются по степенному закону и при длительностях больше 7 s стабилизируются

на уровне, близком к плотности выступов на исходной кремниевой пластине. Нарастание высот выступов, так же как и плотностей с увеличением длительностей осаждения, происходит более интенсивно и кратковременно, чем при  $T_s = 100^{\circ}$ С, однако их максимальная величина не изменяется. В обоих случаях она не превышает 3.5 nm. Резкие рост плотности и спад высот выступов реализуются одновременно. Спад высот и их стабилизация при  $T_s = 200^{\circ}$ С начинаются при длительностях больше 4 s, что на 3 s раньше, чем при  $T_s = 100^{\circ}$ С.

При U = -200 V плотности выступов при длительностях осаждения больше 4 s монотонно в отличие от U = -100 V увеличиваются с точкой перегиба около 7 s. Скорость увеличения высот и их абсолютные значения меньше, чем при U = -100 V. Экстремум высот неровностей покрытия реализуется позже. Однако участки наиболее резкого роста плотностей выступов и спада высот реализуются, как и в предыдущем случае, практически одновременно, но с задержкой на 1 s.

При увеличении U до -300 V характер зависимостей по сравнению с предыдущим случаем практически не изменяется. Отличием является то, что при длительностях больше 7 s плотности выступов выходят практически на насыщение. Насыщение реализуется при плотностях выступов порядка  $2.4 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, что весьма близко к предельной расчетной поверхностной плотности ненасыщенных связей на кремнии (100) [5].



Высоты выступов остаются на уровне высот выступов исходной пластины. То есть, так же как при  $T_s = 100^{\circ}$ С, при  $T_s = 200^{\circ}$ С и U = -300 V наблюдается практически послойно-равномерное осаждение углеродного покрытия для всех длительностей процессов.

При  $T_s = 300^{\circ}$ С (рис. 4) характер зависимостей в целом сохраняется таким же, как и при более низких температурах. Однако поверхностные плотности и высоты выступов в 1.5-2 раза меньше, чем при осаждении углеродного покрытия на более холодные подложки. То есть они являются более гладкими и менее напряженными. Если же сравнивать высоты выступов, полученных при различных смещениях, то видно, что они тем больше, чем выше смещение. Все это соответствует классическим (диффузионным) представлениям о величине зернистости покрытий и их формировании при конденсации из газовой фазы с увеличением температуры подложки [5]. Максимумы высот микровыступов реализуются при длительностях осаждения на 2-3 s меньше, чем при осаждении с более низкими температурами.

На рис. 5 приведены СЭМ-изображения наноморфологии пластин кремния (100), полученных после высокоанизотропного СВЧ-плазмохимического травления в хладоне-14 в течение 30 min с осажденными при различных длительностях процессов углеродными покрытиями. Видно, что наноструктурирование поверхности кремния после травления наблюдается только для длительностей осаждения в 6 s и больше. Поверхностная плотность пространственных кремниевых наноструктур составляет при этом  $(5-8) \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Этот результат соответствует данным, приведенным на рис. 1, согласно которым высоты углеродных кластеров достигают наибольших размеров (3-3.5 nm) именно при таких длительностях осаждения, а плотности наноструктур остаются на практически одинаковом уровне. При длительностях осаждения менее 6s использование углеродных покрытий в качестве масочных представляет меньший интерес изза недостаточной селективности травления кремния и углерода в хладоне-14.

### Обсуждение результатов

При плазмохимическом осаждении из паров этанола в условиях малой адсорбции формирование углеродных покрытий на кристаллах кремния может осуществляться только в результате разложения и активации молекул и атомов этанола (структурная формула  $C_2H_5OH$  или  $CH_3-CH_2-OH$ ), которые происходят за счет соударения с ускоренными электромагнитным полем электронами, и последующей адсорбции углеродосодержащих ионов на подложке. Поток углеродосодержащих ионов в течение 1 s при условии, что все они однозарядные, может быть определен из выражения

$$I_{c+} = \alpha \frac{J}{q},\tag{1}$$

где J — измеряемая плотность тока однозарядных ионов на подложку, q — заряд электрона,  $\alpha$  — доля углеродосодержащих ионов  $CH_n^+$ , где n = 0-3, в общем потоке ионов на подложку, которая составляет величину, близкую к 0.5. Величина J определяется характеристиками СВЧ-плазмы и величиной ускоряющего потенциала на подложкодержателе [3]. При СВЧ плазменном осаждении с плотностью тока 0.2 mA/cm<sup>2</sup> поток углеродосодержащих ионов на поверхность кремниевой пластины, рассчитанный по формуле (1), составляет 6.25 cm<sup>-2</sup>.

По аналогии с моделью адсорбции Ленгмюра [5] скорость адсорбции *R* при плазмохимическом осаждении может быть представлена произведением потока адсорбции ионов на их коэффициент прилипания *S* 

$$R = SI_{c+},\tag{2}$$

где выражение для коэффициента прилипания в случае активационной адсорбции записывается в виде

$$s = \sigma f(\theta) \exp(-E_a/kT),$$
 (3)

где  $\sigma$  — коэффициент конденсации, который отвечает за передачу энергии адсорбированных частиц,  $f(\theta)$  — функция, зависящая от покрытия, которая описывает вероятность адсорбата найти свободное адсорбционное состояние,  $\exp(-E_a/kT)$  — больцмановский член, который обусловлен энергетикой активационной адсорбции.

Из выражений (2), (3) следует, что температурная зависимость коэффициента прилипания, представленная в (3), может определяться только температурной зависимостью скорости адсорбции, которая коррелирует с поверхностной концентрацией хемосорбированных атомов (кластеров) углерода на кремнии. Отсюда следует, что экспериментальная зависимость поверхностной плотности кремний-углеродных кластерных образований (выступов) от температуры подложки с точностью до некоторого постоянного коэффициента (потока адсорбции углеродосодержащих ионов) будет определять зависимость коэффициента прилипания от температуры.

На рис. 6 (кривые 1, 3, 4), на основании экспериментальных данных построены зависимости коэффициентов прилипания, определенных, согласно (2), отношением поверхностной плотности хемосорбированных кластеров к плотности потока углеродосодержащих ионов, от температуры пластин кремния при осаждении углерода из паров этанола при различных смещениях на подложкодержателе и длительностях процессов. Видно, что для U = -200 V (рис. 6, *a*) при коротких длительностях осаждения (3 s) коэффициенты прилипания от температуры подложки не зависят. При длительностях 4-5 s наблюдается линейная зависимость S от T с коэффициентами пропорциональности, которые от длительности осаждения практически не зависят. При длительностях осаждения больше 5 s зависимости имеют максимумы при  $T_s = 200^{\circ}$ С. Величина коэффициентов прилипания в максимумах тем больше, чем больше длительности осаждения.



**Рис. 6.** Зависимости коэффициентов прилипания от температуры пластин кремния для U, V: 200 (a), -300 (b) и -100 (c) и различных длительностях осаждения углерода из паров этанола: I - 3, 2 - 4, 3 - 5, 4 - 6, 5 - 7, 6 - 10 s.

При увеличении температуры подложки в процессе осаждения атомы (или молекулы) адсорбата получают от тепловых колебаний решетки энергию, которой в принципе может быть достаточно для того, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность. Однако вероятность этого процесса при низкотемпературном СВЧ-плазменном осаждении углерода на кремний с образованием химического соединения SiC (энергия химической связи которого составляет 4.55 eV) крайне мала, так как при изменении Т<sub>s</sub> в интервале от 100 до 300° С $E_{\rm des} \gg kT_s$ . Другими результатами увеличения температуры подложки является усиление генерации углеродных атомов за счет термической диссоциации адсорбированных углеродосодержащих радикалов на поверхности, что эквивалентно увеличению пересыщения (скорости осаждения), и поверхностной миграции адсорбированных частиц. Частота перескоков атомов из одного адсорбционного состояния в другое может быть представлена в виде [5]

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-E_{\rm diff}/kT\right),\tag{4}$$

где  $\gamma_0$  — частота колебаний атома в потенциальной яме,  $E_{\text{diff}}$  — энергия активации диффузии.  $E_{\text{diff}} \ll E_{\text{des}}$  (обычно  $E_{\text{diff}} = (0.05 - 0.2)E_{\text{des}}$ ). Для хемосорбированных частиц  $E_{\text{diff}} \gg kT_s$ . Это означает, что хемосорбированные углеродосодержащие частицы не участвуют в перемещении по поверхности кремния.

Таким образом, количество центров зародышеобразования новой углеродосодержащей фазы в виде хемосорбированных на кремнии Si $-C\equiv$ -кластеров, с увеличением температуры подложки может только увеличиваться из-за увеличения пересыщения. Это приводит к наблюдаемому в экспериментах сокращению длительностей стадии хемосорбции по сравнению с осаждением на подложки при более низких температурах (рис. 1–4).

Согласно модели адсорбции Лэнгмюра [5], изменение характеров зависимостей коэффициентов прилипания от температуры свидетельствует об изменении механизмов хемосорбции. Так, при коротких длительностях осаждения (3 s), согласно модели, имеет место простая неактивационная адсорбция, при которой коэффициенты прилипания не зависят от температуры (рис. 6, *a*). При длительностях 4–5 s наблюдается активационная

хемосорбция из прекурсорного состояния, которая обусловливается ударами углеродосодержащих ионов о поверхность кремния с последующей диссоциацией и переходом в хемосорбированное состояние. Возрастание коэффициентов прилипания s с увеличением длительностей осаждения может свидетельствовать о том, что лимитирующим фактором в этих процессах является поступление частиц на поверхность: чем больше длительность процесса и концентрация поступивших на поверхность кремния адатомов, тем большее количество частиц переходит в хемосорбированное состояние при данной температуре. Спад коэффициентов прилипания при  $T_s > 200^{\circ}$ С для длительностей осаждения больше 5 ѕ обусловлен изменением механизма от активационной хемосорбции с активационным барьером (рис. 7, a) на безактивационную хемосорбцию (рис. 7, b). Переход от одного механизма адсорбции к другому осуществляется при 6 s осаждения с  $S \approx 0.28$ . На кинетических зависимостях (рис. 3) при этом наблюдаются скачкообразные рост поверхностной плотности выступов и снижение их высот. Максимальный коэффициент прилипания реализуется при длительности осаждения 10 s и составляет 0.35.

Из рис. 6, b видно, что для U = -300 V при коротких длительностях осаждения по сравнению с



**Рис. 7.** Схематическое изображение кривых потенциальной энергии для прекурсорной хемосорбции [5]: a — активационная хемосорбция с активационным барьером  $E_{act} = \varepsilon_a - \varepsilon_d$ , b — безактивационная хемосорбция, когда  $\varepsilon_a < \varepsilon_d$ .  $E_{act}$  — энергия связи в хемосорбированном состоянии,  $E_{des}$  — барьер для десорбции из хемосорбированного состояния, энергия диссоциации (ионизации) молекулы в газовой фазе.



**Рис. 8.** Зависимости коэффициентов прилипания от потенциала смещения при  $T_s = 100^{\circ}$ С для различных длительностей осаждения углерода из паров этанола на кремний (100). Остальные обозначения те же что на рис. 6.

U = -200 V основной является безактивационная хемосорбция из прекурсорного состояния, которая характеризуется уменьшением коэффициента прилипания с увеличением температуры (рис. 7, *b*). Так, при малых (3–5 s) длительностях осаждения (малых заполнениях поверхности) наблюдается не повышение, как при U = -200 V, а уменьшение коэффициентов прилипания с увеличением температуры во всем исследованном интервале ее изменения. Уменьшение коэффициентов прилипания с увеличением температуры больше  $200^{\circ}$ С наблюдается и при длительностях осаждения от 6 до 10 s с тем большим активационным барьером  $E_{act}$ , чем больше концентрация поступивших на поверхность активных частиц и соответственно больше заполнение поверхности.

Увеличение коэффициентов прилипания при  $T_s = 100^{\circ}$ С с увеличением длительностей осаждения от 3 до 5 s обусловлено тем, что лимитирующим фактором, так же как и при U = -200 V с такими же длительностями процессов, является поступление частиц на подложку.

При температуре подложки больше 200°С коэффициенты прилипания для длительностей осаждения 4 и 5 s значительно меньше, чем при U = -200 V, зависят от температуры, а при длительности осаждения 3 s практически от температуры не зависят. Это свидетельствует о том, что при малом коэффициенте покрытия поверхности подложки, так же как и при U = -200 V с длительностью осаждения 3 s, реализуется случай простой неактивационной адсорбции.

Основной причиной изменения механизма хемосорбции в этих случаях является изменение условий плазменного воздействия, обусловленных повышением кинетической энергии бомбардирующих поверхность кремния углеродосодержащих ионов при увеличении смещения, которая, так же как и нагрев подложки, приводит к повышению энергии адсорбированных на подложке частиц и уменьшению активационного барьера  $E_{act} = \varepsilon_a - \varepsilon_d$  до отрицательных значений. При U = -300 V только при длительностях осаждения от 6 до 10 s хемосорбция в интервале температур от 100 до 200°С является активационной, с активационным барьером тем большим, чем больше длительность осаждения и величина покрытия. Переход от одного механизма хемосорбции к другому, как и при U = -200 V, осуществляется при длительностях осаждения около 6 s и коэффициенте прилипания, близкому к 0.2. На кинетических зависимостях (рис. 4) при этом наблюдается достаточно резкое снижение поверхностных плотностей и высот выступов. Максимальное значение коэффициента прилипания, равное 0.38, реализуется при длительности осаждения 10 s.

При  $U = -100 \,\mathrm{V}$  (рис. 6, *c*) характер зависимостей коэффициентов прилипания от температуры для различных длительностей осаждения в целом остается таким же, как при больших смещениях. Отличие состоит в том, что переход от активационной к безактивационной хемосорбции при  $T_s = 200^{\circ}$ С осуществляется уже при длительностях около 4 s и коэффициенте прилипания 0.15, причем коэффициент прилипания в экстремумах с увеличением длительностей осаждения не увеличивается, как при больших смещениях, а уменьшается. Максимальный коэффициент прилипания, равный 0.3, реализуется при длительности осаждения 5 s. При увеличении длительностей осаждения больше 5 s переход от активационного осаждения к безактивационному осуществляется с все более меньшей разностью  $\varepsilon_a - \varepsilon_d$ . При длительностях 10 s осаждение сразу же носит безактивационный механизм. На соответствующих кинетических зависимостях (рис. 1, 3, 4) при этом, также как и при других смещениях наблюдается достаточно резкое снижение поверхностных плотностей и высот выступов.

При  $T_s = 100^{\circ}$ С коэффициенты прилипания для U = -200 и -100 V практически одинаковы и находятся на уровне 0.05–0.1. При U = -300 V они увеличиваются в 3–5 раз и достигают величин, равных 0.25–0,27. Кроме того, с увеличением смещения увеличивается максимальный коэффициент прилипания, при котором хемосорбция изменяется от активационной из прекурсорного состояния к безактивационной. Так для U = -100 V он равен 0.3, при U = -200 и -300 V он составляет соответственно 0.35 и 0.38. Наиболее существенно эффективность хемосорбции увеличивается при U > -200 V (рис. 8).

# Заключение

При формировании субмонослойных покрытий углерода на кристаллах кремния (100) из паров этанола в микроволновой плазме в условиях слабой адсорбции основными процессами при малых длительностях осаждения являются не классические диффузионные механизмы зародышеобразования и роста тонких пленок из газовой фазы, активированной электрическим разрядом, а процессы, которые могут быть интерпретированы в рамках модели адсорбции Лэнгмюра.

С увеличением длительностей осаждения при остальных фиксированных параметрах режима наблюдаются переходы от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной хемосорбции. Длительности, при которых осуществляются переходы от одного механизма к другому, зависят от температуры подложки и смещения в процессе плазменного осаждения. Переходы между механизмами адсорбции сопровождаются на кинетических зависимостях синхронным скачкообразным ростом поверхностных плотностей выступов на кремнии и снижением их высот.

Уменьшение длительностей осаждения, при которых осуществляется переход от активационной хемосорбции из прекурсорного состояния к безактивационной (диффузионной) хемосорбции, с увеличением температуры подложки обусловлено увеличением пересыщения за счет термической диссоциации на поверхности и поверхностной миграции адатомов, позволяющих быстрее преодолевать активационные барьеры. Коэффициенты прилипания, кроме температуры, зависят также от кинетической энергии углеродосодержащих ионов. Наиболее существенно эффективность хемосорбции увеличивается при  $U > -200 \, V$ 

Основной причиной изменения механизма хемосорбции при увеличении смещения является повышение кинетической энергии бомбардирующих поверхность кремния углеродосодержащих ионов, которая, так же как и нагрев подложки, приводит к повышению энергии адсорбированных на подложке частиц и уменьшению активационного барьера  $E_{act} = \varepsilon_a - \varepsilon_d$  вплоть до отрицательных значений.

Плазмо-химическое травление кремниевой матрицы с углеродными островками — доменами в качестве маскирующего покрытия на ее поверхности позволяет получить пространственные наноразмерные структуры с плотностью до 10<sup>13</sup> сm<sup>-2</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

# Список литературы

- Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алфёров Ж.И., Бимберг Д. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 4. С. 385.
- [2] Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 76.
- [3] Яфаров Р.К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физикатлит, 2009. 216 с.
- [4] Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 4. С. 92.
- [5] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.