

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина

E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Приведены результаты исследований по кинетике роста алмазных пленок в тлеющем разряде постоянного тока на модернизированном оборудовании. Показано, что на подложкодержателе диаметром 41 мм и при нулевом потенциале на нем достигается максимальная скорость роста алмазной пленки на единицу вводимой в разряд мощности при высокой равномерности осаждения пленки. Скорость роста составляла 2,5 мкм/ч при мощности 3,5 кВт, что в 1,5–2 раза меньше, чем в устройстве с изолированным подложкодержателем. Установлено, что структурное качество полученных алмазных пленок не уступает, а в ряде случаев и превосходит результаты более ранних исследований. Таким образом, показано, что за счет изменения конструктивной схемы активации газовой среды возможен синтез алмазных пленок с высокими характеристиками при существенном уменьшении энергозатрат.

ВВЕДЕНИЕ

В результате проведенных в ННЦ ХФТИ исследований к настоящему времени на кремниевых подложках были получены алмазные пленки высокого детекторного качества, что позволило на их основе создать опытные образцы детекторов ионизирующих излучений. С целью дальнейшего повышения качества алмазных покрытий и увеличения энергоэффективности процесса синтеза на модернизированном оборудовании проведен ряд экспериментов по выращиванию алмазных пленок на кремниевых подложках. Важным фактором, влияющим на кинетику роста, структуру и качественные показатели алмазных пленок, являются наличие и знак потенциала на подложке во время осаждения пленки [1–4]. Достаточно высокое значение отрицательного плавающего потенциала на изолированном подложкодержателе в оборудовании, что используется в ННЦ ХФТИ при синтезе алмазных пленок в настоящее время, может приводить к образованию дефектов в кристаллической решетке алмаза, увеличению вероятности образования новых зародышей кристаллов на поверхности уже растущих кристаллов алмаза и, тем самым, негативно влиять на качественные характеристики синтезируемых алмазных пленок.

Поэтому целью данной работы явилось изучение процессов зарождения и синтеза высококачественных алмазных пленок в зависимости от потенциала подложки и размеров подложкодержателя.

Эксперименты проводились при уменьшении величины плавающего отрицательного потенциала на подложкодержателе вплоть до нулевого значения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение алмазных пленок проводилось в тлеющем разряде постоянного тока на установке, подробно описанной в работе [5], на которой была проведена следующая модернизация. Катод плазменного узла был изготовлен из молибдена

диаметром 66 мм и имел плоскую поверхность со стороны подложкодержателя в отличие от полусферической, как это было в работе [5]. Подложкодержатель был соединен с анодом через переменное сопротивление. Это позволило проводить осаждение алмазных пленок при меньших величинах плавающего отрицательного потенциала на подложкодержателе вплоть до нулевого значения по сравнению с используемым ранее оборудованием. Такая методика позволяла избежать нежелательной ионной бомбардировки образцов, что могло приводить к образованию структурных дефектов в кристаллической решетке синтезируемой алмазной пленки. Для осаждения алмазных покрытий использовались подложкодержатели в виде диска различных типоразмеров с диаметром 41, 51 и 62 мм. Синтез проводился в водородно-метановой смеси с концентрациями метана от 0,25 до 1 об.%. Давление газа в камере поддерживалось в интервале 100...120 мм рт. ст. Проток газа изменялся от 250 до 335 см³. Температура на поверхности образцов составляла 1100...1250 °С по данным пирометра спектрального отношения ДПР-1.

В качестве подложек для нанесения алмазных пленок выбирались пластинки из монокристаллического кремния размерами 8×8 мм и толщиной 340 мкм. Перед процессом нанесения алмазной пленки поверхности подложек механически обрабатывались алмазным порошком с зернистостью 2...3 мкм. Такая обработка, называемая «засевом», является типичной для кремниевых подложек при синтезе алмазных пленок. Скорость роста алмазной пленки определялась по результатам изменения веса образцов вследствие нанесения алмазной пленки.

В результате проведенных экспериментов было получено несколько серий образцов с алмазной пленкой толщиной около 30 мкм.

Одним из основных параметров, который в значительной степени определяет скорость роста алмазных пленок и их характеристики, является температура синтеза. После модернизации

оборудования, связанной со сменой конструкции системы активации водородно-метановой газовой смеси, необходимо было выяснить, в каких пределах можно изменять температуру синтеза, и провести исследования – каким образом это отразится на кинетике роста алмазных пленок и в дальнейших исследованиях на качестве синтезируемых пленок. При изучении зависимости скорости роста алмазной пленки от температуры все эксперименты проведены в условиях стабильного стационарного горения тлеющего разряда, которые были определены в предыдущих исследованиях. Температура подложек в первую очередь зависела от тока разряда, также в некоторых пределах могла регулироваться изменением теплового контакта с охлаждаемой водой поверхностью подложкодержателя. Кроме того, температура могла варьироваться при изменении расстояния между плоскостями катода и подложкодержателя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 представлены графики зависимостей скорости роста алмазной пленки от температуры образцов на подложкодержателе диаметром 41 мм при его частичном закорачивании через сопротивление в 200 Ом и в случае с полностью заземленным подложкодержателем. В первом случае давление газовой смеси водорода с 0,25% метана составляло 160 мм рт. ст., ток разряда – 5,2 А при мощности, вводимой в разряд, 6,8 кВт. При этом потенциал на подложкодержателе составлял 120 В, что на 60...80 В меньше, чем при полностью изолированном подложкодержателе.

В то же время с полностью заземленным подложкодержателем давление газовой смеси водорода с 0,75% метана составляло 100 мм рт. ст., ток разряда равнялся 5,4 А при вводимой в разряд мощности 3,4 кВт.

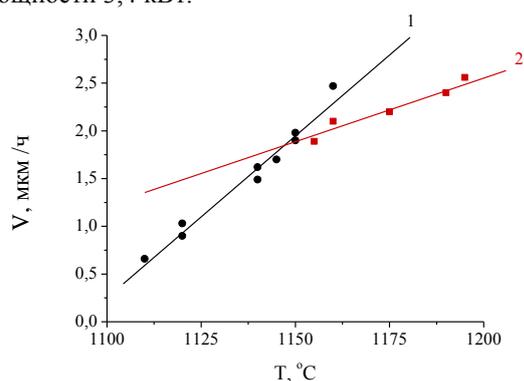


Рис. 1. Зависимости скорости роста алмазной пленки от температуры образцов на подложкодержателе диаметром 41 мм:
1 – подложкодержатель заземлен (ток разряда 5,4 А, мощность в разряде 3,4 кВт);
2 – подложкодержатель частично закорочен через сопротивление 200 Ом (ток разряда 5,2 А, мощность в разряде 6,8 кВт)

Как видно из рис. 1, в случае отсутствия плавающего потенциала на подложкодержателе скорость роста алмазной пленки достигает таких же

значений, как и при наличии плавающего потенциала, но при меньших температурах и, что самое важное, при меньшей в два раза вводимой в разряд мощности. Этот факт можно объяснить тем, что в старой схеме установки с тлеющим разрядом постоянного тока расстояние между катодом и анодной вставкой составляло от 4 до 6 см; токовый шнур под действием поперечного магнитного поля вращался вокруг оси катод–подложкодержатель, нагревая весь объем между катодом и анодной вставкой. При новой схеме разряд горит между плоским катодом и подложкодержателем, расстояние между которыми не превышает 2 см, т. е. вся энергия разряда выделяется в гораздо меньшем объеме. Также отметим, что в новой схеме боковая поверхность между катодом и анодом (подложкодержателем), через которую происходят потери тепла, гораздо меньше, чем в случае с изолированным подложкодержателем. Все эти обстоятельства позволяют в новой схеме гораздо эффективнее использовать вводимую в разряд мощность.

Понятно, что с увеличением размеров подложкодержателя для достижения сопоставимых значений скорости роста необходимо соответственно увеличивать и вводимую в разряд мощность для сохранения значения выделяемой энергии на единицу поверхности подложкодержателя. На рис. 2 приведены графики зависимостей скорости роста алмазной пленки от температуры образцов на подложкодержателях с нулевым потенциалом размерами 51 и 62 мм. Процесс синтеза алмазных пленок проводился в газовой среде водорода с 0,75% метана при давлении в камере разряда 120 мм рт. ст.

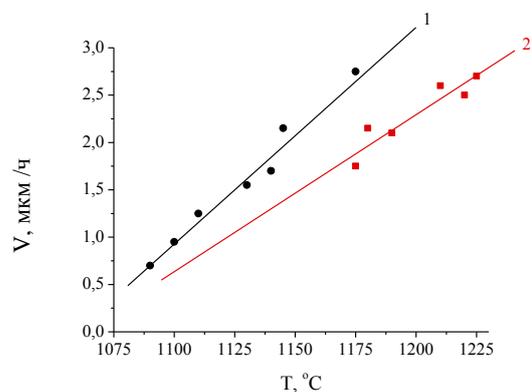


Рис. 2. Зависимости скорости роста алмазной пленки от температуры образцов на подложкодержателях разного размера (подложкодержатель полностью заземлен):
1 – диаметр подложкодержателя 62 мм (ток разряда 7,5 А, мощность в разряде 4,65 кВт);
2 – диаметр подложкодержателя 51 мм (ток разряда 5,3 А, мощность в разряде 3,85 кВт)

Из рис. 2 видно, что при увеличении диаметра подложкодержателя за счет достаточной мощности, вводимой в разряд, можно обеспечить более высокую скорость роста алмазной пленки, превышающую скорость роста на

подложкодержателях диаметром 51 и 41 мм. Следует отметить, что синтез алмазных пленок на этих подложкодержателях (51 и 62 мм) также происходил при гораздо меньших значениях вводимой в разряд мощности, чем при схеме с изолированным подложкодержателем [5], где размер подложкодержателя не превышал 50 мм и вводимая в разряд мощность составляла в большинстве случаев около 6 кВт [6], а в отдельных случаях достигала 6,5...7 кВт.

На рис. 3 приведены данные по влиянию мощности, вводимой в разряд, на скорость роста алмазной пленки при использовании подложкодержателя диаметром 62 мм. Подложкодержатель находился под нулевым потенциалом (заземлен), концентрация метана в газовой среде составляла 0,75%, давление в камере разряда – 100 мм рт. ст., проток рабочих газов – 335 нсм³/мин.

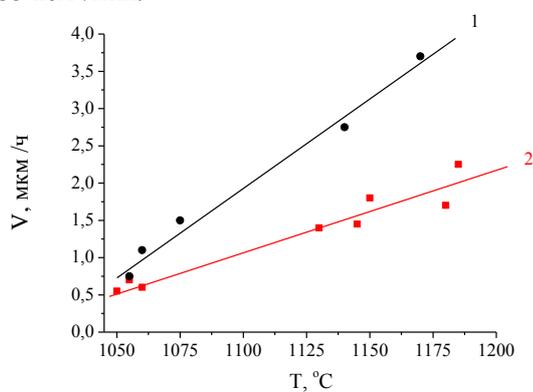


Рис. 3. Зависимости скорости роста алмазной пленки от температуры образцов на подложкодержателе диаметром 62 мм (заземлен): 1 – ток разряда 9,35 А, мощность в разряде 6,1 кВт; 2 – ток разряда 8,2 А, мощность в разряде 4,9 кВт

При данных условиях синтеза достигнуты максимальные значения скорости роста алмазных пленок, поскольку дальнейшее увеличение тока разряда ограничено техническими характеристиками имеющегося источника питания тлеющего разряда.

В результате проведенных экспериментов обнаружено, что оптимальная концентрация метана в водороде составляла 0,75%. При увеличении концентрации метана выше 0,75% не наблюдалось увеличения скорости роста алмазной пленки. При уменьшении концентрации в газовой среде меньше 0,5% скорость роста алмазной пленки падала (рис. 4). Каждая точка на графике построена как среднее значение, взятое по девяти образцам, расположенным на подложкодержателе диаметром 41 мм.

Методом рентгеноструктурного анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-3, установлено, что синтезированные алмазные пленки для всех партий образцов состоят из поликристаллического алмаза без явно выраженной текстуры, т. е. с хаотической ориентацией зерен.

Вопрос получения текстурированных алмазных пленок на имеющемся модернизированном оборудовании требует дальнейших исследований.

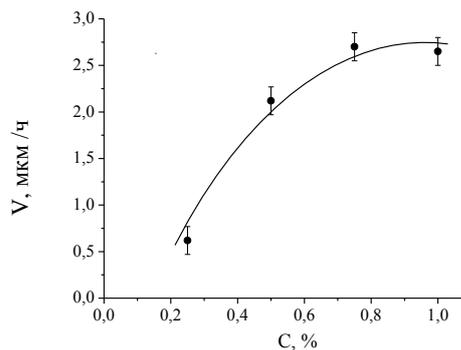


Рис. 4. Скорость роста алмазной пленки в зависимости от концентрации метана в водороде. Подложкодержатель – 41 мм, температура синтеза $T = 1200$ °C, давление $P = 100$ мм рт. ст.

Изучено также влияние добавки аргона в газовую смесь на скорость роста и структуру синтезируемой пленки при заземленном подложкодержателе. Добавка аргона в водородно-метановую смесь с 0,75% содержания метана составляла 10...20%. Наиболее стабильные результаты получены при добавке аргона 10% и давлении 120 мм рт. ст. Скорость роста при этом увеличилась до 3,5 мкм/ч при вводимой в разряд мощности 3,5 кВт. Рентгеноструктурные исследования показали, что структура пленки не отличалась от полученной в водородно-метановой смеси. Не наблюдался также переход микрокристаллической структуры алмазной пленки в нанокристаллическую, который ранее наблюдался в условиях плавающего потенциала -200 В [7], что можно объяснить отсутствием ионной бомбардировки, вызывающей вторичное зародышеобразование.

В результате проведенных исследований установлено, что максимальная скорость роста алмазной пленки и относительно небольшая мощность, вводимая в разряд, наблюдались на подложкодержателе диаметром 41 мм при давлении в газовой среде 100 мм рт. ст. и нулевом потенциале подложкодержателя. На подложкодержателе такого размера можно свободно разместить девять образцов из монокристаллического кремния размером 8×8 мм, которые могут быть использованы с нанесенной на них алмазной пленкой в качестве основы для детекторов ионизирующих излучений. Скорость роста составляла около 2,5 мкм/ч; вводимая в разряд мощность – всего около 3,5 кВт, что значительно меньше по сравнению с вариантом при наличии отрицательного плавающего потенциала (изолированный подложкодержатель) – не менее 5 кВт [6]. Предварительные исследования этой партии образцов показали, что их структурное качество и удельное электрическое сопротивление не уступают, а в ряде случаев и превосходят полученные ранее результаты [8, 9].

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования кинетики роста алмазных пленок в тлеющем разряде постоянного тока на модернизированном оборудовании.

2. Установлено, что при диаметре подложкодержателя 41 мм и нулевом потенциале на нем достигается максимальная скорость роста алмазной пленки на единицу вводимой в разряд мощности при высокой равномерности осаждения пленки. Скорость роста составляла 2,5 мкм/ч при мощности 3,5 кВт, что в 1,5–2 раза меньше, чем в устройстве с изолированным подложкодержателем.

3. Предварительные исследования партии образцов, полученных на подложкодержателе диаметром 41 мм, показали, что их структурное качество и удельное электрическое сопротивление не уступают, а в ряде случаев превосходят полученные ранее результаты.

4. Полученные результаты свидетельствуют, что за счет изменения конструктивной схемы активации газовой среды, по сравнению с базовым вариантом, возможен синтез алмазных пленок с высокими характеристиками в плазме тлеющего разряда при существенном уменьшении энергозатрат.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. A. Heiman, I. Gouzman, S.H. Christiansen, H.P. Strunk, A. Hoffman. Nano-diamond films deposited by direct current glow discharge assisted chemical vapor deposition // *Diamond and Related Materials*. 2000, v. 9, p. 866-871.

2. W.L. Wang, K.J. Liao, G.C. Gao. Nucleation and growth of diamond films on molybdenum // *Surface and Coatings Technology*. 2000, v. 126, p. 195-198.

3. S. Saada, S. Pochet, L. Rocha, J.C. Arnault, P. Bergonzo. Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering // *Diamond and Related Materials*. 2009, v. 18, p. 707-712.

4. P. Csikvari, A. Somogyi, M. Veres, Gy. Hárs, A. Tóth. Investigation of the combined effect of argon addition and substrate bias on the growth of

ultrananocrystalline diamond layers // *Diamond and Related Materials*. 2009, v. 18, p. 1459-1465.

5. О.А. Опалев, В.К. Пашнев, И.К. Ковальчук, В.А. Белоус, З.И. Колупаева, В.Е. Стрельницкий. Синтез алмазных покрытий в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (78). 2000, №4, с. 158-164.

6. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, В.Е. Кутний, О.А. Опалев, А.С. Рыбка, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Получение и характеристики поликристаллических алмазных пленок для детекторов ионизирующих излучений // *Труды XVIII Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, 2008, Алушта, Крым, с. 374-375.

7. I.I. Vyrovets, V.I. Grytsyna, S.F. Dudnik, O.A. Opalev, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij. Surface morphology and structure of nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar glow discharge plasma // *Functional Materials*. 2009, v. 16, N 2, p. 155-160.

8. А.А. Веревкин, И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, В.Е. Кутний, О.А. Опалев, А.С. Рыбка, В.Е. Стрельницкий. Исследование влияния параметров синтеза алмазных покрытий на скорость их роста и величину удельного электрического сопротивления // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (95). 2010, №1, с. 104-107.

9. Е.П. Березняк, А.А. Веревкин, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, В.Е. Кутний, О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, А.В. Рыбка, В.Е. Стрельницкий. Получение самонесущих поликристаллических алмазных пленок для детекторов ионизирующего излучения // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2011, №2(72), с. 137-140.

Статья поступила в редакцию 02.11.2017 г.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ АЛМАЗНИХ ПЛІВОК У ТЛЮЧОМУ РОЗРЯДІ ПОСТІЙНОГО СТРУМУ

В.І. Грицина, С.Ф. Дуднік, О.А. Опалєв, О.Н. Решетняк, В.Є. Стрельницький

Наведено результати досліджень з кінетики росту алмазних плівок у тліючому розряді постійного струму на модернізованому обладнанні. Показано, що на підкладкоутримачі діаметром 41 мм і при нульовому потенціалі на ньому досягається максимальна швидкість росту алмазної плівки на одиницю введеної в розряд потужності при високій рівномірності осадження плівки. Швидкість росту плівки становила 2,5 мкм/год при потужності 3,5 кВт, що в 1,5–2 рази менше, ніж у пристрої з ізолюваним підкладкоутримачем. Встановлено, що структурна якість отриманих алмазних плівок не поступається, а в ряді випадків і перевершує результати попередніх досліджень. Таким чином, показано, що за рахунок зміни конструктивної схеми активації газового середовища може бути здійснено синтез алмазних плівок з високими характеристиками при істотному зменшенні енерговитрат.

PECULARITIES OF DIAMOND FILM SYNTHESIS IN THE DC GLOW DISCHARGE

V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, O.A. Opalev, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij

Results of studies on the growth kinetics of diamond films in a dc glow discharge on modernized equipment have been presented. It was shown that on a substrate holder with a diameter of 41 mm and at zero substrate potential the maximum growth rate of a diamond film per unit of electric power introduced into the discharge is achieved with a high uniformity of film deposition. The growth rate was 2.5 $\mu\text{m/h}$ at a power of 3.5 kW, which is 1.5–2 times less than in the device with an isolated substrate holder. It was established that the structural quality of the obtained diamond films was not inferior, and in some cases exceeds the results of earlier studies. Thus, it was shown that due to the change in the design scheme of activation of the gaseous medium, it was possible to synthesize diamond films with high characteristics and with a significant reduction in energy costs.