

# *Раздел четвертый*

## **ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

УДК 537.534.2:679.826

### **ПОЛУЧЕНИЕ САМОНЕСУЩИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

*Е.П. Березняк, А.А. Веревкин, И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, В.Е. Кутный,  
О.А. Опалев, Е.Н. Решетняк, А.В. Рыбка, В.Е. Стрельницкий*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua*

Приведены результаты исследований по получению самонесущих алмазных пленок толщиной до 350 мкм. Показано, что при получении алмазных пленок в плазме с повышенной плотностью энергии можно повысить их скорость роста в несколько раз без снижения качества по такому показателю, как удельное электрическое сопротивление. Использование кремниевых подложек при выращивании толстых алмазных пленок имеет определенные преимущества перед использованием для этих целей молибденовых подложек.

Создание перспективных радиационно-стойких твердотельных детекторов для ионизирующего излучения на основе алмазных поликристаллических пленок требует от разработчиков этого материала решения большого круга задач. Одной из таких задач является получение высококачественных самонесущих алмазных пленок толщиной в сотни микрометров. В работе [1] были приведены результаты по получению поликристаллических алмазных покрытий относительно небольшой толщины в плазме тлеющего разряда, стабилизированного поперечным магнитным полем, и исследованию их некоторых свойств. Полученные результаты показали перспективность применения использованного метода для получения алмазных поликристаллических пленок детекторного качества. В настоящей работе приводятся результаты дальнейших исследований, направленных на получение самонесущих алмазных пленок толщиной свыше 100 мкм.

Получение толстых алмазных пленок толщиной 100 мкм и более, как это нужно для создания детекторов ионизирующего излучения, требует заметных временных затрат, поэтому желательно иметь по возможности большую скорость роста покрытия при сохранении высокого его качества. Достичь этого, как свидетельствуют литературные данные последних лет по синтезу алмазных покрытий в плазме СВЧ-разряда [2-4], возможно повышением плотности энергии в разряде. В этой связи были проведены эксперименты по выяснению возможности увеличения скорости роста алмазных покрытий в результате повышения плотности энергии при синтезе их в плазме тлеющего разряда. Специфика тлеющего разряда ограничивает возможности увеличения мощности и соответственно плотности энергии разряда выше определенного значения из-за перехода его в дуговой разряд. Поэтому в данной работе увеличение плотности энергии в разряде было достигну-

то не повышением тока тлеющего разряда, а счет уменьшения объема области горения тлеющего разряда путем уменьшения площади одного из электродов, а именно, анода. Диаметр кольцевого анода был уменьшен с 66 до 48 см, при этом диаметр подложкодержателя соответственно уменьшен с 51 до 38 см. В результате этого объем, в котором происходит активация газовой смеси за счет горения тлеющего разряда, уменьшился примерно в 1,4 раза при сохранении мощности разряда на прежнем уровне. Для определения области оптимальных параметров синтеза алмазных покрытий с позиции достижения максимальных скоростей их роста при измененной конфигурации разрядного промежутка были проведены исследования по выяснению зависимости скорости роста алмазных покрытий от температуры подложки. Концентрация метана в газовой смеси составляла 0,7 и 0,77 об. % при общем давлении  $2,4 \cdot 10^4$  Па. Несколько экспериментов было проведено при другом давлении  $2,13 \cdot 10^4$  Па и концентрации метана в газовой смеси 0,7 об. %. Концентрация  $\text{CO}_2$  во всех экспериментах была неизменной и составляла 0,1 об. %. Ток разряда был в тех же границах, как и в случае экспериментов с большим диаметром кольцевого анода, и находился в пределах от 4,5 до 5 А. Исследования показали (рис. 1), что наибольшие значения скорости роста алмазных покрытий наблюдались в области температур 1080...1130 °С независимо от изменения концентраций метана и общего давления газовой смеси, которые были в данной работе.

Что же касается абсолютных значений, то они возрастали как с ростом концентрации метана, так и общего давления газовой смеси. Максимальное значение скорости роста алмазного покрытия, которое достигнуто в области температур подложки  $(1125 \pm 10)$  °С, концентрации метана 0,77 об. % и давления газовой смеси  $2,4 \cdot 10^4$  Па составляло

8,85 мкм/ч. Это более чем в 2 раза превышает достигнутые скорости роста алмазных покрытий в работе [1].

Чтобы получить свободную пленку после нанесения покрытия, нужно тем или другим способом отделить покрытие от подложки. По обыкновению это достигается путем растворения подложки в подходящем растворе реактивов, которые не растворяют покрытие или действуют на него очень слабо. При нанесении алмазных покрытий в качестве подложек чаще всего используют молибден или кремний. При использовании в качестве подложек кремния процесс образования начальных зародышей алмазной фазы при синтезе алмазных покрытий требует большого времени, и, к тому же, их плотность мала, что приводит к формированию очень грубой поверхности покрытия. Поэтому, чтобы предотвра-

тить это, на поверхность кремния наносят затравочные кристаллы алмаза микронных и субмикронных размеров путем ультразвуковой обработки поверхности в суспензиях алмазных порошков или путем механической обработки поверхности с использованием алмазных паст или порошков. При использовании подложек молибдена такая обработка (так называемая операция «засева») перед нанесением алмазного покрытия не является обязательной, поскольку процесс зародышеобразования алмазной фазы существенно облегчен по сравнению с процессом на кремниевой подложке. Тем не менее, операцию «засева» используют и при применении молибденовых подложек, чтобы увеличить плотность зародышеобразования и, тем самым, влиять на размер зерен в алмазном покрытии.

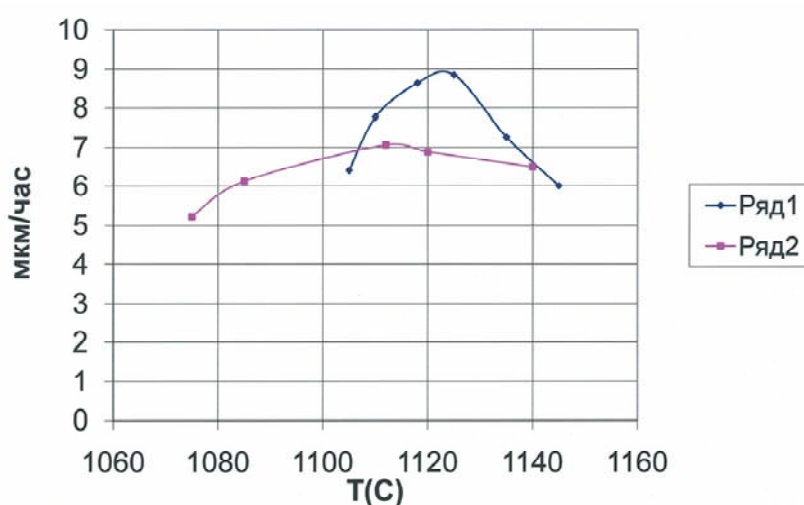


Рис. 1. Зависимость скорости роста алмазных покрытий от температуры их синтеза: кривая 1 - концентрация метана в газовой смеси 0,77 об. %, кривая 2 - концентрация метана в газовой смеси 0,7 об. %

Получение экспериментальных образцов самонесущих (свободных) алмазных пленок проводили по нескольким схемам. Сначала формирование алмазных покрытий проводили на молибденовых подложках в форме диска диаметром 7 мм и толщиной 0,4 мм. Поверхности двух образцов были механически отполированы с помощью шлифовальной бумаги и «засеяны» алмазной пастой с размером зерна 1 мкм, а поверхности двух других образцов - только отполированы. Процесс вели при концентрации метана в газовой фазе 0,77 об. % в области температур 1110...1120 °С, где скорость роста алмазных покрытий имела наибольшие значения. После достижения толщины алмазных покрытий ~ 60 мкм на двух образцах (засеянного алмазной пастой и без засева) удалили молибденовую подложку в растворе  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  в соотношении компонентов 4:1. Далее продолжали наращивать толщину уже двух свободных алмазных пленок и двух, которые оставались на молибденовых подложках. В последнем случае ожидалось, что алмазная пленка отслоится от подложки по достижению определенной толщины, как это наблюдалось ранее. Действительно, это

произошло с пленкой на подложке с «засевом» при достижении толщины около 180 мкм. Пленка отслоилась практически без повреждений и дальше дорастивалась в свободном состоянии. Пленка, которая росла на молибденовой подложке, в этой серии экспериментов без «засева» не отслоилась и по достижению максимальной толщины 300 мкм. Толщина дорощенных свободных алмазных пленок имела значения: 310, 330 и 350 мкм. Общее время роста пленок было разным, поскольку вместе они росли только на начальном этапе формирования. Удельное сопротивление алмазных пленок после отжига в атмосфере воздуха при температуре 600 °С на протяжении 1 ч, а также средняя скорость их роста приведены в таблице.

Полученные результаты свидетельствуют, что при повышении плотности энергии тлеющего разряда качество самонесущих алмазных пленок толщиной  $\geq 300$  мкм не ухудшилось по сравнению с данными работы [1], при этом средняя скорость роста алмазных покрытий увеличилась примерно в 2 раза.

Удельное сопротивление свободных алмазных пленок, полученных при разной скорости их роста

Толщина алмазной пленки, мкм	Время роста, ч	Средняя скорость роста, мкм/ч	Удельное сопротивление после отжига, Ом·см
1. 310	57	5,42	$5,6 \cdot 10^{11}$
2. 350	57	6,11	$6,2 \cdot 10^{11}$
3. 330	50	6,63	$4,1 \cdot 10^{12}$

Вследствие большого различия коэффициентов термического расширения алмаза и молибдена происходит коробление подложки с покрытием, увеличивающееся с ростом толщины покрытия. После удаления подложки свободная пленка алмаза оказывается также деформированной. Это, безусловно, затрудняет дальнейшее использование таких пленок, особенно, выращенных с использованием «засеянных» подложек, для которых искривление поверхности было весьма значительным. Учитывая это, можно было ожидать, что использование подложек из кремния будет более приемлемым при выращивании толстых алмазных пленок за счет меньшей разности в коэффициентах термического расширения кремния и алмаза. В этой связи были отработаны и оптимизированы процессы получения толстых покрытий и соответственно свободных алмазных пленок при использовании подложек из кремния.

В экспериментах по выращиванию алмазных покрытий на кремниевых подложках были использованы кремниевые монокристаллические пластины толщиной 0,34 мм. Из этих пластин вырезались подложки размерами  $\sim 7 \times 7$  мм, поверхность которых механически обрабатывалась алмазной пастой или алмазным порошком с зернистостью на уровне 1 мкм. Предыдущие эксперименты показали, что на начальных этапах роста с использованием кремниевых подложек при температуре выше 950...980 °С наблюдались случаи срыва тлеющего разряда в дуговой, причины которых до конца не были выяснены. Поэтому, чтобы предотвратить случаи срыва тлеющего разряда в дуговой, на начальном этапе осаждения алмазной пленки температура подложки устанавливалась не выше 980 °С. Снижение температуры ниже оптимальных значений, которые были определены для молибденовых подложек, сказалось, прежде всего, на скорости роста покрытия, которая снизилась до 3,49 мкм/ч. Такое снижение производительности процесса получения алмазных пленок было мало приемлемым. В этой связи были проведены эксперименты, направленные на поиск условий процесса осаждения алмазных покрытий на кремниевых подложках, которые привели бы к увеличению скорости роста покрытия. Оказалось, что после формирования сплошного слоя алмазного покрытия на кремниевой подложке срывов тлеющего разряда при повышении температуры осаждения вплоть до значений 1130 °С уже не наблюдалось. В дальнейшем была принята схема получения алмазных покрытий, при которой начальная температура процесса роста устанавливалась не выше 980 °С с последующим повышением ее до значений  $\sim 1130$  °С после формирования сплошного слоя алмазного покрытия. По такой схеме на кремниевых подложках были получены алмазные покры-

тия толщиной около 100 мкм со средней скоростью роста  $\sim 7,8$  мкм/ч, при этом заметной деформации подложки с покрытием не наблюдалось. Дальнейшее дорастивание алмазных покрытий до  $\sim 180$  мкм проводили при температуре  $(1130 \pm 10)$  °С. Покрытия сохраняли плоскую форму без повреждений в виде локальных сколов или растрескивания, что часто наблюдалось при получении алмазных покрытий на молибденовых подложках при значительно меньших толщинах. Измерения удельного электрического сопротивления полученных алмазных покрытий на кремниевых подложках после их отжига на воздухе в течение одного часа при температуре 600 °С дали значения на уровне  $(2...5) \cdot 10^{12}$  Ом·см, что соответствовало лучшим результатам по этому показателю для алмазных пленок, полученных с использованием молибденовых подложек. Методом спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн были проведены сравнительные исследования по определению коэффициента поглощения свободных алмазных пленок, полученных с использованием молибденовых и кремниевых подложек. На рис. 2 приведены результаты этих исследований.

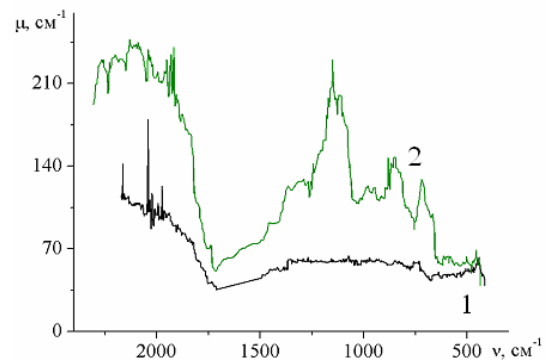


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения свободных алмазных пленок в инфракрасном диапазоне длин волн, синтезированных на кремниевой (1) и молибденовой подложках (2)

Известно, что величина коэффициента поглощения в инфракрасном диапазоне длин волн чувствительна к наличию примесей и дефектов кристаллической решетки. Сравнение кривых поглощения показывает, что алмазная пленка, полученная с использованием кремниевой подложки, имеет более низкий коэффициент поглощения во всей области исследованного инфракрасного спектра. Наиболее сильно это отличие наблюдается в спектральном диапазоне 850...1300  $\text{см}^{-1}$ , в котором поглощение связывают с наличием примеси азота в структуре алмаза [5].

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что применение кремниевых подложек при выращивании толстых алмазных пле-

нок имеет определенные преимущества перед использованием для этих целей молибденовых подложек. Начальный этап формирования алмазного покрытия на кремниевых подложках потребовал внесения корректив в условия ведения процесса, оптимального для роста на молибденовых подложках. Что же касается процесса дорастивания уже сформированных алмазных покрытий, то в этом случае оптимальные условия проведения процесса не зависят от типа подложки.

### ВЫВОДЫ

Исследованы возможности получения самонесущих алмазных пленок толщиной свыше 100 мкм путем дорастивания алмазных покрытий на молибденовых и кремниевых подложках по двум схемам:

- удалением подложки путем стравливания ее на промежуточном этапе осаждения алмазной пленки и последующего дорастивания свободной алмазной пленки до заданной толщины;

- удалением подложки уже по достижению заданной толщины.

По этим схемам получены свободные алмазные пленки толщиной примерно от 180 до 350 мкм. Показано, что алмазные пленки такой толщины, полученные в плазме с повышенной плотностью энергии, не потеряли качества по такому показателю, как удельное электрическое сопротивление при увеличении скорости роста покрытия более чем в 2 раза.

Алмазные пленки на кремниевых подложках имеют более высокое удельное электрическое сопротивление и более низкий коэффициент поглощения в инфракрасном диапазоне длин волн по сравнению с алмазными пленками на молибденовых подложках. Кроме того, применение кремниевых подложек позволяет избежать коробления толстых

алмазных пленок, наблюдавшиеся при использовании молибденовых подложек

### ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, В.Е. Кутный, О.А. Опалев, А.С. Рыбка, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий. Особенности осаждения поликристаллических алмазных пленок для детекторов ионизирующего излучения // *Труды 18 Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 2008, Алушта, Крым, с. 374-375.*
2. Tokuyuki Teraji, Mitsuhiro Hamada, Hideki Wada, Michinori Yamamoto, Kazuya Arima, Toshimichi Ito. High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films // *Diamond and Related Materials*. 2005, v. 14, p. 255–260.
3. T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, B. Stritzker. High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates // *Diamond and Related Materials*. 2005, v. 14, p. 266–271.
4. А.Л. Вихарев, А.М. Горбачев, А.Б. Мучников, Д.Б. Радищев. Исследования осаждения тонких монокристаллических алмазных пленок в плазме СВЧ-разряда // *XIII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России», XX Международной симпозиум «Тонкие пленки в электронике»: Сборник докладов. М., 2008, с. 374-379.*
5. Л.В. Мизрухин, В.И. Шаховцов, С.И. Шаховцов. Свойства облученных синтетических алмазов // *Радиационные эффекты в твердых телах. Киев «Наукова думка», 1977, с. 40-68.*

Статья поступила в редакцию 23.07.2010 г.

## ОТРИМАННЯ САМОНЕСУЧИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ АЛМАЗНИХ ПЛІВОК ДЛЯ ДЕТЕКТОРІВ ІОНІЗУЮЧОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

*О.П. Березняк, А.А. Верьовкін, І.І. Вировець, В.І. Грицына, С.Ф. Дуднік, В.Є. Кутній,  
О.А. Опалєв, О.М. Решетняк, О.В. Рибка, В.Є. Стрельницький*

Наведено результати досліджень по отриманню самонесучих алмазних плівок товщиною до 350 мкм. Показано, що при отриманні алмазних плівок у плазмі з підвищеною щільністю енергії можна збільшити їх швидкість росту в декілька разів без зниження їхньої якості по такому показнику, як питомий електричний опір. Використання кремнієвих підкладок при вирощуванні товстих алмазних плівок має певні переваги перед використанням для цих цілей молибденових підкладок.

## SYNTHESIS OF SELF-SUPPORTED POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS FOR DETECTORS OF IONIZING RADIATION

*E.P. Bereznyak, A.A. Verevkin, I.I. Vyrovets, V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, V.E. Kutny,  
O.A. Opalev, E.N. Reshetnyak, A.V. Rybka, V.E. Strel'nitskij*

Results of researches on synthesis of self-supported diamond films by thickness up to 350 microns are presented. It was shown that at diamond films deposition in plasma with enhanced energy density it is possible to increase growth rate in several times without deterioration such property as specific electric resistance. Using silicon substrates for growing of diamond thick films has the certain advantages in comparison the use for these aims of molybdenum ones.