

Рост поликристаллического алмаза в плазме СВЧ-факела

*К. Ф. Сергейчев, Н. А. Лукина, А. П. Большаков, Н. Р. Арутюнян,
И. И. Власов, В. Г. Ральченко*

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

В факельном СВЧ-разряде в струе аргон-водород-метановой смеси газов, истекающей в герметичную камеру при давлении, близком к атмосферному, на подложках из кварца, сплава ВК-6 и молибдена получены алмазные пленки различной структуры методом плазменно-газофазного осаждения. Представлены изображения структуры пленок и спектры их комбинационного рассеяния. Оптические спектры плазмы в условиях роста пленок показали присутствие интенсивного излучения линии H_{α} водорода и полос радикала C_2 .

PACS: 52.70-m; 52.77-j; 52.80-s

Ключевые слова: СВЧ-разряд, смесь газов, алмаз, плазма, факел, пленка, оптический спектр.

Введение

Газофазный метод химического эпитаксиального синтеза алмазных пленок [1—3] основан на "высокотемпературной высокоградиентной химической транспортной реакции (ХТР) с селективной кристаллизацией алмазных пленок". В иностранной литературе его часто называют CVD-методом

(chemical vapor deposition). Используемые разновидности этого метода отличаются способами активации кристаллизационной газовой среды [4].

Известны способы активации горячей нитью, химическим пламенем, плазмой дугового разряда постоянного тока, плазменной струей, эжектируемой из дугового разряда, микроволновыми (СВЧ) разрядами, плазмой мощных непрерывных CO_2 -ла-

зеров. Типичные условия роста алмазных пленок (АП) при давлениях ниже атмосферного: $10^3 < p < 10^4$ Па; скорость роста без следов графита ~ 1 мкм/ч на подложках с температурой до ~ 1000 °С; кристаллизационная газовая среда, нагретая до температуры 2500—3000 °С, как правило, состоит из водорода и малой примеси углеродсодержащих газов (метан, ацетилен), поставляющих углерод для "строительства" алмазной решетки.

Селективность роста алмаза, а не графита, обеспечивается несколькими факторами: наличием центров нуклеации в виде алмазной затравки, оптимальной дозировкой содержания носителей углерода по отношению к присутствующему в кристаллизационной газовой среде атомарного водорода, который с высокой скоростью превращает конденсирующийся графит в углеводородные соединения, практически не затрагивая алмаз.

Селективность роста алмаза имеет еще одно важное свойство — рост алмазной фазы может идти также на неалмазных поверхностях (гетероэпитаксия). Наилучшие результаты по синтезу АП были достигнуты при активации СВЧ-разрядом, получившим наименование метода "microwave plasma enhanced" CVD — (MPECVD) [5]. С развитием технологии MPECVD получены синтетические алмазные покрытия и пластины алмаза толщиной порядка 1 мм и более.

В работе [6] для роста алмазной пленки использована активация плазмой СВЧ-факела аргон-водород-метановой смеси газов в струе, истекающей в герметичную камеру при атмосферном давлении. СВЧ-факел можно считать физическим аналогом химического пламени при горении ацетилена в кислороде [7, 8]. С другой стороны, СВЧ-факел — близкий родственник оптического атмосферного разряда в фокусе мощного непрерывного CO₂-лазера [9]. СВЧ-факельному методу осаждения алмаза присвоено название, включающее слово "torch" (факел) — MPTCVD.

Экспериментальные условия MPTCVD-технологии осаждения алмазной пленки

Схема устройства СВЧ-плазматрона представлена на рис. 1. Факел питается магнетроном непрерывной мощности $P = 0,7$ кВт, частота колебаний 2,45 ГГц. Магнетрон возбуждает волну TE₁₀ в прямоугольном волноводе сечением 45×90 мм, из которого волна преобразуется в TEM-волну коаксиального волновода с внутренним и наружным диаметрами 5 и 20 мм, соответственно. Внутренняя трубка на открытом конце коаксиального волновода заканчивается медным наконечником с внутренним отверстием диаметром 1,5 мм, через

которое по трубке вверх истекает газоплазменная струя. Связь между элементами волноводно-коаксиального преобразователя осуществляется через внутренний проводник коаксиальной линии, проходящий по оси симметрии в сечении волновода. Внешняя металлическая трубка коаксиального волновода в прямоугольном волноводе удалена и заменена кварцевой трубкой, которая герметично соединена с камерой реактора для изоляции от атмосферы. Фото СВЧ-факела, горящего на аргоне в воздушной атмосфере, представлено на рис. 2. Размеры факела — $\varnothing(2—2,5) \times 25$ мм. Факел оторван от сопла потоком плазмобразующего газа. Примесей материала сопла в плазме факела нет. В качестве рабочего газа чаще используются одноатомные газы: аргон или гелий.

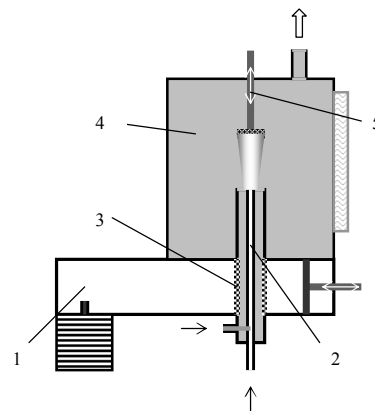


Рис. 1. Схема MPTCVD-реактора:

- 1 — прямоугольный волновод с возбуждением волны TE₁₀ от магнетрона OM75P(31); 2 — коаксиальный волновод с полым центральным проводником; 3 — кварцевая трубка, изолирующая пространство реактора от атмосферы; 4 — камера реактора с кварцевым окном для оптических измерений; 5 — перемещаемый держатель с подложкой (← — пути подачи рабочих газов (внизу) и выпуск отработавших газов (вверху))



Рис. 2. Фотография СВЧ-факела в потоке аргона (5 л/мин), истекающего в атмосферу. (Высота факела 25 мм. Свечение вокруг яркого ядра — возбужденный азот)

Кристаллизационная среда состоит из примеси к аргону водорода и газа, содержащего углерод, в данном случае метана, которые по разным схемам подаются через сопловую и кварцевую трубки. При работе факела в камере реактора устанавливается слегка избыточное по отношению к атмосфере давление в результате баланса между притоком рабочей смеси и расходом отработавшего газа в систему вытяжной вентиляции. Скорость расхода аргона в горелке в этих экспериментах ≤ 5 л стандартной атмосферы в минуту. Содержание метана в смеси с водородом и аргонном контролировалось. Панорамные спектры факела в диапазоне 300—1000 нм измеряли мини-спектрометром FSD-8, оснащенный ПЗС-линейкой и кварцевым волоконным световодом, играющим роль входной щели. Спектральное разрешение прибора ~ 10 нм.

Для осаждения покрытий использовался прямой нагрев подложек плазмой факела. Подложка, на которую осаждалась пленка, нагревалась при контакте с высокотемпературным потоком газа и плазмы главным образом за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода на ее поверхности. Температура подложки варьировалась в пределах 800—1100 °С перемещением образца по высоте за счет изменения расстояния до факела. После герметизации и подготовки камеры путем ее предварительной промывки рабочей смесью газов разряд самостоятельно зажигался при включении магнетрона, а затем подложка опускалась до контакта с факелом. Осаждение

пленок продолжалось до 3 ч. Структуру осажденных пленок анализировали методом спектроскопии КР на спектрофотометрах S3000 Horiba Jobin Yvon или LABRAM HR ("Horiba") с возбуждением Ag-лазером на длине волны 514,5 нм. Режимы осаждения пленок контролировали по оптическому эмиссионному спектру разряда, представленному на рис. 3. Хорошо видны, линии H_α атомарного водорода, полосы излучения углерода C_2 и радикала CH и др. В частности, полосы 438 нм молекулы C_2 системы Свана свойственны режиму роста алмаза, как показано в экспериментальных работах [10].

Параметры плазмы в СВЧ-факеле в протоке аргона соответствуют следующим данным [11]: температура электронов $T_e \leq 1,5$ эВ, концентрация электронов плазмы $n_e \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Газовая температура T_g в плазме факела в рабочей смеси газов ($Ar : H_2 : CH_4 = 5 : 1 : 0,01$) определялась на основе предположения о том, что продукты пиролиза метана могут служить маркерами температуры их образования. Так, появление в оптическом спектре (см. рис. 2) полос Свана радикала C_2 в равновесном составе системы С—Н для известного соотношения компонентов 1 : 4 в зависимости от температуры при атмосферном давлении [12] свидетельствует о том, что температура газа достигает значений $T_g \geq 3000$ К. Для поддержания стабильного горения факела при его контакте с проводящими подложками использовано заземление подложек на корпус СВЧ-плазматрона.

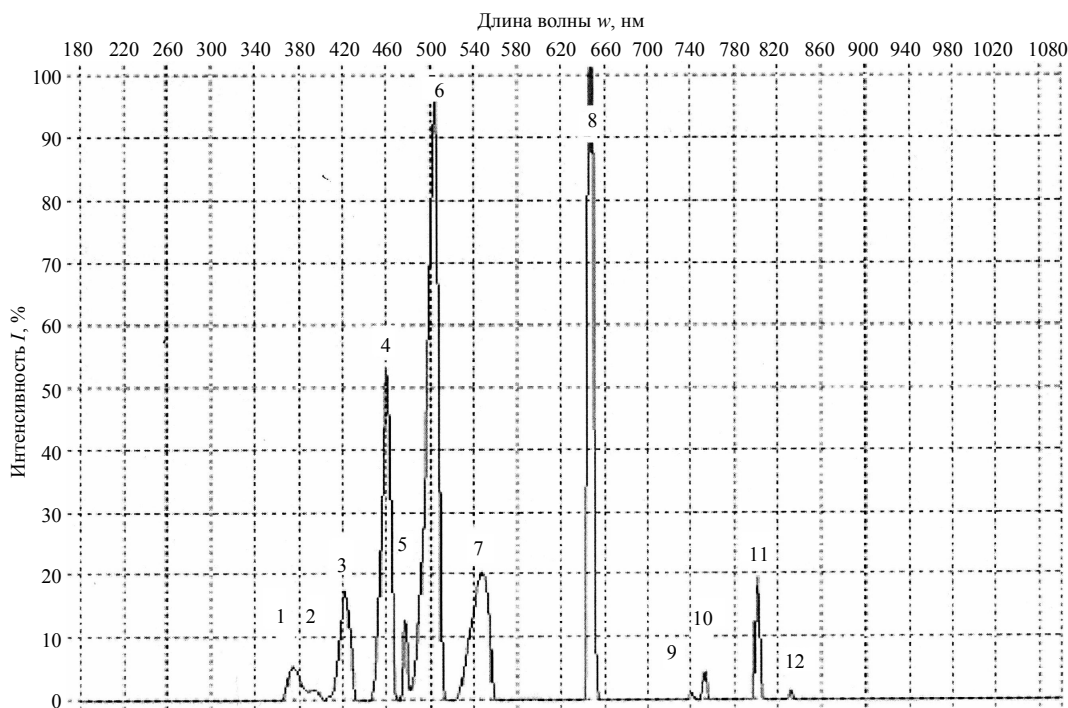


Рис. 3. Спектр излучения плазмы (из центральной яркой части факела) в режиме осаждения алмаза.

Пики в спектре излучения плазмы (слева направо) соответствуют следующим полосам и линиям:

- 1 — CH (389 нм) и C_2 (385 нм);
- 2 — CH (402 нм);
- 3 — CH (431 нм), C_2 (436 нм), H_γ — (гамма, 434 нм);
- 4 — C_2 (469, 471, 473 нм);
- 5 — H_β — (бета, 486 нм) и CH (489 нм);
- 6 — C_2 (509, 512, 516 нм);
- 7 — C_2 (558 нм);
- 8 — H_α — (альфа, 655 нм);
- 9—11 — полосы H_2 (752—834 нм) и линии Ag — (738, 801, 811 нм);
- 12 — Ag (826 нм)

Результаты осаждения пленок алмаза на подложки из разных материалов

Факельный СВЧ-плазматрон использовался для получения углеродных пленок на поверхностях кварца [6], сплава ВК-6, молибдена при атмосферном давлении рабочей смеси аргон—водород—метан.

Осаждение пленки на кварцевую пластинку размером ~ 3 мм проводилось в условиях устойчивой работы факела, на режим горения которого диэлектрические субстраты, вносимые в плазму, не оказывали влияния. Пластинку погружали в факел. Расход рабочих газов: Ar — 7, H₂ — 0,5, CH₄ — 0,017 ст. л/м. Осаждение продолжалось 2,5 ч. Нагрев прозрачного кварца до 1000 °С был почти незаметным на фоне свечения плазмы. Спектры комбинационного рассеяния осажденной пленки представлены на рис. 4. Их особенность заключается в том, что алмазный пик 1332 см⁻¹ при слабой фокусировке лазера на поверхности пленки диаметром 50 мкм при мощности 100 мВт отсутствовал, и только после обострения фокусировки, пик стал проявляться, а при дополнительном двукратном увеличении мощности лазера до 200 мВт резко вырос. Это можно объяснить тем, что алмазная пленка на данном образце в конце процесса осаждения была случайно покрыта тонким слоем сажи, который не был удален отжигом в водороде (без метана). При острой фокусировке лазерного излучения возросшей мощности поверхностный слой сгорал в воздухе, обнажая алмазную основу.

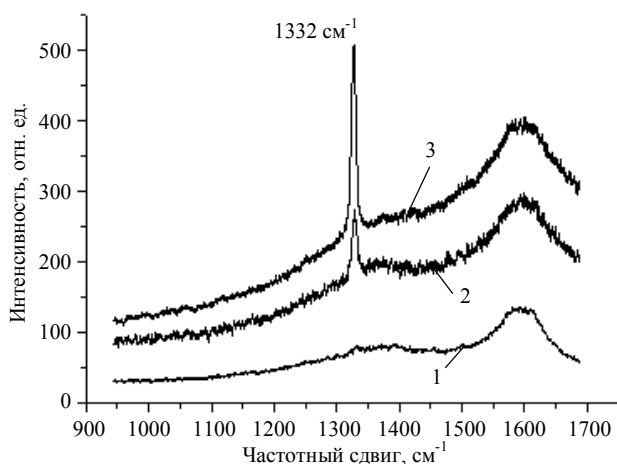


Рис. 4. Спектр КР алмазной пленки, осажденной на кварц: 1 — мощность лазерного пучка 100 мВт, диаметр пятна 50 мкм расфокусирован; 2 — мощность лазерного пучка 100 мВт, диаметр пятна менее 10 мкм сфокусирован; 3 — мощность лазерного пучка 200 мВт, диаметр пятна менее 10 мкм сфокусирован

На рис. 5 представлен спектр КР nanoалмазной пленки, осажденной на подложку из инструмен-

тального сплава ВК-6 размером 12×5×1 мм, покрытую буферным слоем хрома. Осаждение продолжалось 3 ч. Образец погружали глубоко в факел — расстояние до сопла составило 5 мм. Плазма факела растекалась по поверхности образца, который разогревался до 800—900 °С. Расходы рабочих газов: Ar — 0,5—1, H₂ — 0,9, CH₄ — 0,017 ст. л/мин. Присутствие пиков транс-полиацетилена (ТПА) на 1150 и 1470 см⁻¹ в спектре образца наряду с основными пиками D и G свидетельствует об образовании пленки с nanoалмазной структурой, так как ТПА формируется на границах алмазных зерен. Измеренная зависимость интенсивности пиков для пленки с nanoалмазной структурой по радиусу факела показывает, что более благоприятные условия для образования nanoалмазной структуры устанавливаются в наиболее горячей зоне на оси факела, что обусловлено как более высокой температурой в центре подложки, так и истощением потока радикалов с удалением от центра факела.

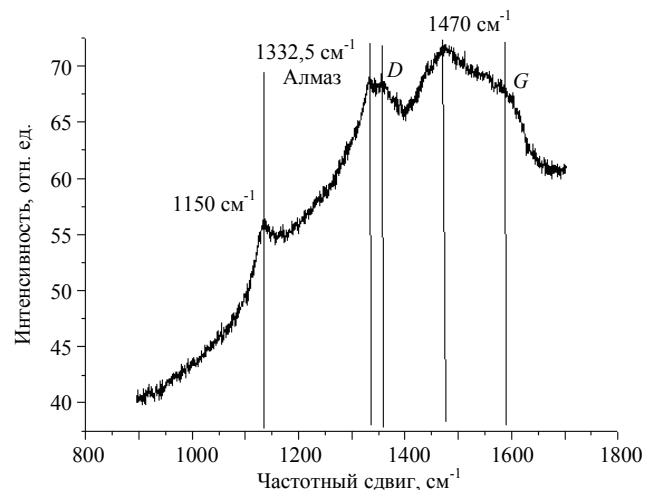


Рис. 5. Спектр КР nanoалмазной пленки, осажденной на подложку из сплава ВК-6, покрытую буферным слоем хрома

На рис. 6 представлены изображения с оптического микроскопа различных участков поликристаллической алмазной пленки, выращенной на молибденовой подложке толщиной 1 мм в условиях стабильного горения факела. Подложку располагали на высоте 27 мм от сопла, при этом она не касалась видимой части хвоста факела. Рост пленки продолжался 3 ч. Расход газовых компонентов составил: Ar — 4, H₂ — 1, CH₄ — 0,015 ст. л/м. Участок 1 (см. рис. 6, а) находился близко к краю выросшей пленки на расстоянии 5 мм от центра, здесь размер кристаллитов составляет около 4 мкм, толщина пленки достигает 8 мкм, скорость

роста ~ 3 мкм/ч. Преимущественная ориентация кристаллов (100). Участок 2 (см. рис. 6, б) удален на большее расстояние 5,5 мм от центра пленки. Резкое уменьшение размеров кристаллов до 1,5 мкм и толщины пленки, вероятно, связано с резким градиентом температуры подложки на краю факела и истощением содержания прекурсоров роста алмаза. Сохранение ориентации (100) кристаллов в центре и на периферии пленки может говорить о роли электрического смещения, связанного с разностью потенциалов плазмы факела и заземленной подложки. Спектры комбинационного рассеяния алмазной пленки представлены на рис. 7. Пик алмаза в спектре при удалении от края пленки быстро уменьшается, уступая место графиту. На расстоянии 7,5 мм от центра пленки алмаза практически уже нет. Алмазная пленка удовлетворительного качества выросла на площади ~ 1 см². В центральной, наиболее горячей, зоне пленка теряет адгезию из-за высоких сжимающих напряжений, развивающихся при остывании образца после окончания процесса из-за различия в коэффициентах температурного расширения алмаза и подложки.

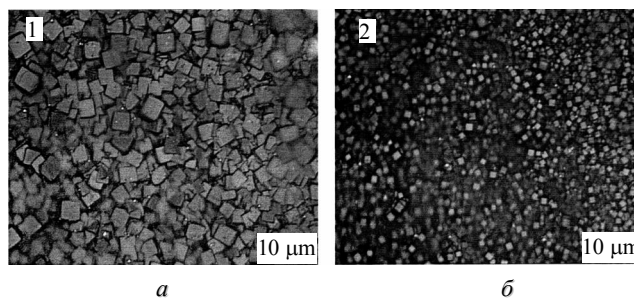


Рис. 6. Фотографии поликристаллической алмазной пленки, осажденной на подложку из молибдена: а — на краю осажденной пленки, на радиусе 5 мм от центра факела; б — на радиусе 5,5 мм

В идентичных условиях на молибденовой подложке были выращены отдельные алмазные кристаллиты. Подложку в этом случае опускали в факел на глубину до ~15 мм от сопла. Вследствие выгорания алмазного засева оставшиеся редкие центры роста образовали островки, состоящие из нескольких сросшихся кристаллов (рис. 8). Размеры кристаллов достигают 50 мкм. Скорость роста кристаллитов составила ~ 15 мкм/ч. Этот результат показывает возможность эффективного выращивания монокристаллов алмаза или их эпитаксиального наращивания.

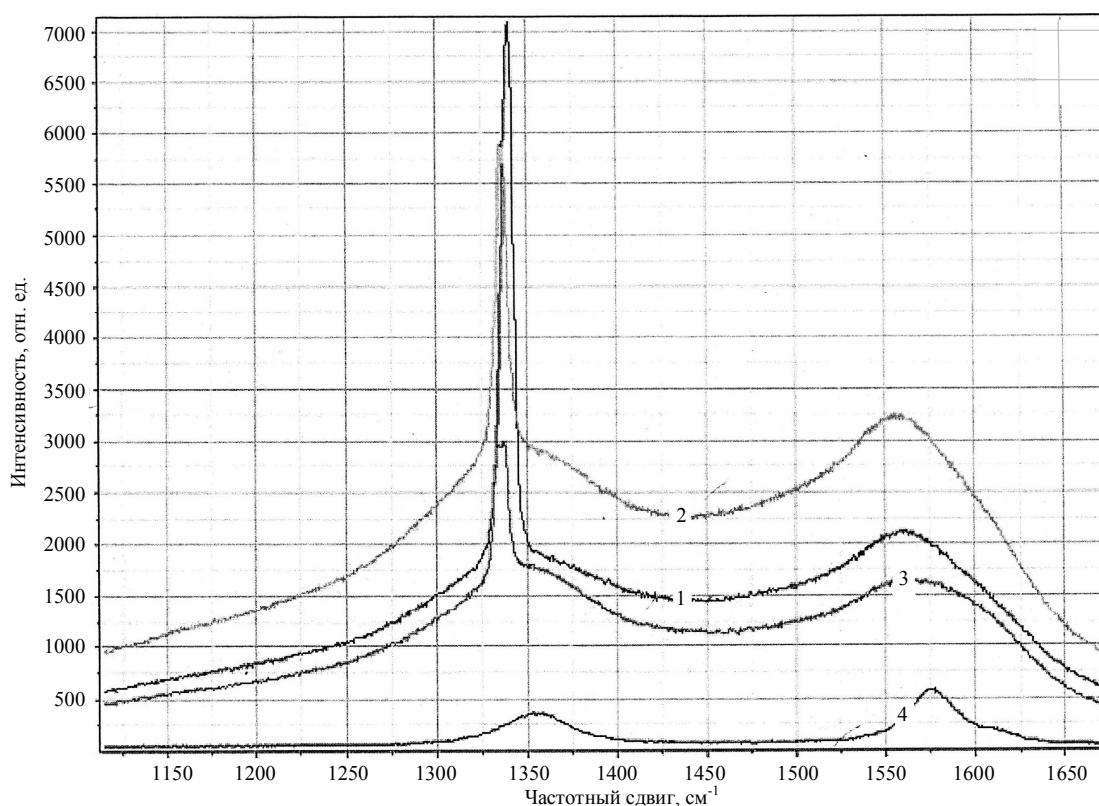


Рис. 7. Спектры КР поликристаллической алмазной пленки в четырех точках по радиусу образца на расстояниях от центра:

1 — 5 мм; 2 — 6,5 мм; 3 — 7,5 мм; 4 — 11 мм. Сдвиг спектра (1) от 1332 до 1339 см⁻¹ — внутреннее напряжение на краю пленки

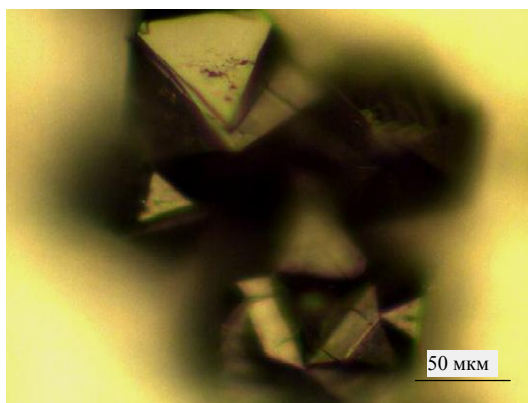


Рис. 8. Фотография отдельного кристаллита при островковом осаждении алмаза

Заключение

Представленные результаты по осаждению АП из плазмы факела при атмосферном давлении на различные материалы (кварц, ВК-6, молибден) показывают перспективность МРТЕСVD-технологии для осаждения алмазных покрытий различной морфологии, которые можно проводить в режиме сканирования факелом поверхности обрабатываемых объектов. Полученные скорости роста АП ~ 3 мкм/ч в дальнейшем могут быть увеличены за счет оптимизации режимов роста, которая еще не проводилась.

Эта технология в перспективе позволит отказаться от камеры реактора и проводить осаждение в открытой атмосфере, создав завесу реакционной зоны инертным газом для защиты от влияния окружающей атмосферы по типу аргонодуговой сварки.

Рост отдельных алмазных кристаллитов происходит с пятикратно возросшей скоростью, что позволяет надеяться на использование этой техноло-

гии в получении эпитаксиального роста алмазных монокристаллов.

Работа выполнена при частичной поддержке МНТЦ, проект 3616.

Литература

1. Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Derjaguin B. V.// J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 219.
2. Спицын Б. В., Алексенко А. Е. Развитие работ по химической кристаллизации алмаза в ИХФ РАН// Современные проблемы физической химии. — М.: Граница, 2005. С. 350—368.
3. Спицын Б. В., Алексенко А. Е., Ботев А. А., Буилов Л. Л. и др. Алмазные пленки, пластины и монокристаллы: синтез из газовой фазы, свойства, применение// Сб. Исследование углерода — успехи и проблемы/ Сост. Т. А. Сладкова, Отв. ред. Ю. Н. Бубнов. — М.: Наука, 2007. — 206 с.
4. Varnin V. P., Laptev V. A., Ralchenko V. G. The State of the Art in the Growth of Diamond Crystals and Films// Inorganic Materials. 2006. V. 42. Suppl. I. P. 1—18.
5. Bachman P. K. Microwave plasma chemical vapor deposition of diamond// in Handbook of Industrial Diamonds Films/ CRC Press 1997. Chapter 21. P. 821—850.
6. Сергейчев К. Ф., Лукина Н. А., Большаков А. П., Ральченко В. Г. и др.// Прикладная физика. 2008. № 6. С. 39—43.
7. Matsui Y., Yabe H., Hirose Y.// Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. No. 8. P. 1552—1560.
8. Ravi K. V.// Diamond Relat. Mater. 1995. V. 4. P. 243—249.
9. Большаков А. П., Конов В. И., Востриков В. Г., Дубровский В. Ю. и др.// Квантовая электроника. 2008. Т. 38. Вып. 2. С. 165—168.
10. Gorbachev A. M., Muchnikov A. B., Vikharev A. L. et al.// Proc. VI Int. Workshop "Microwave discharges: fundamentals and applications". Sept. 11—15, 2006. Zvenigorod, Russia. Ed. Yu. A. Lebedev-Yanus-K. Moscow, 2006. P. 303—308.
11. Jin Q., Yang W., Liang F., Zhang H. et al.// J. of Analyt. Atomic Spectrom. 1998. V. 13. P. 377—384.
12. Использование плазмы в химических процессах/ Под ред. Р. Ф. Баддура и Р. С. Тимминса. — М.: Мир, 1970. — 256 с.

Статья поступила в редакцию 30 июля 2009 г.

Polycrystal diamond growth in the microwave plasma torch

K. F. Sergeichev, N. A. Lukina, A. P. Bolshakov, V. G. Ralchenko,
N. R. Arutiunian, I. I. Vlasov

A. M. Prokhorov General Physics Institute of the RAS, 38 Vavilov str., 119991, Moscow, Russia
E-mail: kserg@fpl.gpi.ru

Diamond films of different structures on quartz, alloy VK-6 and molybdenum substrates were deposited by CVD-method in the MPT (microwave plasma torch) jet discharge in gas mixture (argon-hydrogen-methane) at atmosphere pressure. Views of the diamond polycrystal film, separate crystallets and Raman spectroscopy data are presented. The MPT-optic spectra at conditions of diamond growth process showed presence of intense emission of H_{α} hydrogen and radical strips C_2 , famous as Swan atrips.

PACS: 52.70-m; 52.77-j; 52.80-s

Keywords: microwave discharge, mix of gases, diamond, plasma, torch, film, optical spectrum.

Сергейчев Константин Федорович, зав. лабораторией

Лукина Наталья Александровна, науч. сотр.

Большаков Андрей Петрович, науч. сотр.

Арутюнян Наталья Рафаеловна, науч. сотр.

Власов Игорь Иванович, науч. сотр.

Ральченко Виктор Григорьевич, зав. лабораторией

119991, Москва, ул. Вавилова, 38, ИОФ РАН

Тел. 8 (499) 503-82-39; факс (499) 158-03-67; E-mail: kserg@fpl.gpi.ru