

Раздел четвертый

ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК 537.534.2:679.826

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СКОРОСТЬ ИХ РОСТА И ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

*А.А. Веревкин, И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, В.Е. Кутний,
О.А. Опалев, А.С. Рыбка, В.Е. Стрельницкий*

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

E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Приведены результаты исследований по влиянию на кинетику процесса синтеза алмазных покрытий из газовой фазы в плазме тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, величины тока разряда и температуры подложки. Показано, что для каждого интервала токов разряда существует своя зависимость скорости роста алмазных покрытий от температуры синтеза. Определенной зависимости величины удельного сопротивления алмазных покрытий от параметров их синтеза не установлено. Однако установлено, что имеется определенная корреляция между изменением сопротивления и скоростью роста покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

Как свидетельствуют литературные источники [1, 2], скорость роста алмазных покрытий и их характеристики (морфология поверхности, кристаллическая структура, размер кристаллов, электрическое сопротивление и прочее) зависят от совокупности многих параметров процесса плазмохимического синтеза из водородно-метановых газовых смесей, среди которых наиболее важными являются температура подложки, состав и давление газовой смеси. В свою очередь, скорость роста и характеристики алмазных покрытий очень сильно зависят от аппаратного оформления процесса синтеза этих покрытий, способа активации газовой фазы, мощности разряда и других электротехнических его характеристик. В исследованиях, выполненных нами ранее [3, 4], было показано, что существует сложная взаимосвязь между электротехническими параметрами разряда, составом газовой фазы, общим давлением в реакционном объеме. Для получения воспроизводимых характеристик покрытий и прогнозируемого их изменения необходимо для каждого типа или модификации оборудования, которое используется для синтеза алмазных пленок, располагать также информацией о влиянии на процессы синтеза покрытий и их свойства не только общепринятых параметров (температуры подложки, состава и давления газовой смеси), а и таких параметров, как электротехнические параметры разряда, которые имеют опосредствованное влияние на скорость роста и свойства алмазных покрытий.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования влияния параметров на скорость роста алмазных покрытий проводились на оборудовании с активацией газовой фазы тлеющим разрядом, стабилизированным магнитным полем. Основ-

ные характеристики этого оборудования приведены в работе [4]. Давление газовой смеси водорода с метаном в экспериментах составляло $2,14 \cdot 10^4$ Па, общий поток $335 \text{ см}^3/\text{мин}$. Эксперименты проводились при концентрации метана 0,55 об. %. Температура подложек определялась при помощи пирометра ДПР-1. Для оценки качества алмазных пленок и выяснения влияния на нее условий синтеза выбрана такая характеристика, как их удельное электрическое сопротивление. Эта величина в значительной степени определяется чистотой по примесям и структурным совершенством диэлектрических материалов, к которым относится алмаз. Определение удельного сопротивления не нуждается в применении сложного оборудования по сравнению с другими методами оценки чистоты материалов и их структурного совершенства. Именно поэтому и была выбрана для оценки качества алмазных пленок методика измерения сопротивления пленки [6]. Поскольку алмазные покрытия имеют развитую кристаллическую поверхность, то для лучшего контакта с такой поверхностью были применены контакты из эластичной токопроводящей резины, которая состояла из силиконового каучука, наполненного мелкодисперсным графитовым порошком. Кроме этого, контакты на основе графита обеспечивали их «омичность», что важно при таких измерениях. Чтобы уменьшить влияние на результаты измерения сопротивления той части пленки, которая формируется на начальных стадиях роста в условиях наибольшего возможного загрязнения, пленки выращивали до толщины не менее 35...40 мкм. Поскольку время непрерывной работы оборудования имеет ограничение, обусловленное техническими характеристиками системы очистки водорода, наращивание толщины пленки до конечного значения происходило за несколько экспериментов (до шести эксперимен-

тов). На подложкодержателе $\varnothing 50$ мм размещали по несколько подложек из Мо с разной предыдущей обработкой поверхности (с «засевом» и без). Температура каждой подложки контролировалась на протяжении эксперимента отдельно, поскольку их температуры могли отличаться из-за разной степени теплового контакта с подложкодержателем и из-за отклонения их геометрии от плоскости при изготовлении.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, скорость роста покрытий не имеет однозначной зависимости от электротехнических параметров разряда, в частности от его мощности и величины тока. При одинаковых значениях этих параметров скорость роста может иметь величины, которые отличаются между собой в несколько раз. На рис. 1 приведены данные по скорости роста алмазного покрытия, полученные при разных значениях тока разряда.

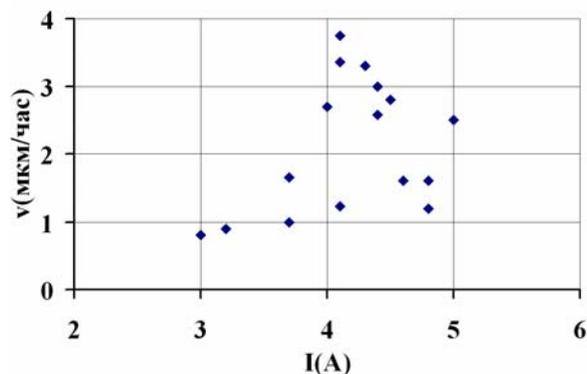


Рис. 1. Скорость роста алмазного покрытия при разных значениях тока разряда

При малой мощности разряда, разумеется, нельзя достичь оптимальных температур подложки, достаточной концентрации атомарного водорода и активированных радикалов углеводородов, которые являются определяющими для кинетики процесса роста алмазного покрытия. С другой стороны, при чрезмерной мощности разряда процессы диссоциации углеводородов могут идти весьма глубоко с образованием заметных концентраций свободного углерода, который будет приводить к блокированию ростовой поверхности и замедлению скорости роста алмазного покрытия.

На рис. 2 показаны данные по зависимости скорости роста алмазных покрытий от температуры для разных интервалов величины тока разряда.

При таком рассмотрении, как видно из приведенных данных, для каждого из выделенных интервалов тока разряда значения скорости роста покрытия ложатся на свою кривую зависимости от температуры подложки. Т. е. определение оптимальных условий ведения процесса синтеза алмазных покрытий, с позиции достижения максимальной скорости их роста, нужно делать с учетом совокупности как электротехнических параметров разряда, так и температуры подложки. В данном случае область оптимальных параметров синтеза отвечает значениям тока разряда 4,0...4,2 А и температуре подложки

1070...1120 °С. Увеличение тока разряда смещает область максимальных скоростей роста покрытий к более высоким температурам.

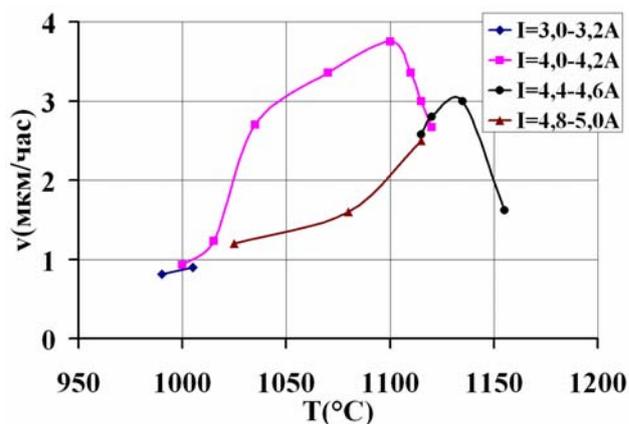


Рис. 2. Зависимость скорости роста алмазных покрытий от температуры при разных значениях тока разряда

Как показали измерения удельного сопротивления пленок, полученных в разных экспериментах, их значения могли отличаться на два порядка по величине от $3 \cdot 10^9$ до 10^{11} Ом·см. Предварительное рассмотрение этих результатов не выявило взаимосвязи ни с температурой формирования покрытий, ни с их толщиной, ни с отличием электротехнических параметров. Дальнейший анализ полученных результатов показал, что образцы, которые попарно росли в той или иной серии экспериментов, тоже отличались по величине удельного сопротивления от 3 до 9 раз. В последнем случае, возможно, эти расхождения нельзя было объяснить недостаточной точностью в контроле и поддержании параметров процесса синтеза в разных сериях экспериментов, или неконтролируемым содержанием примесей в газовой фазе. В таблице приведены сведенные данные для разных серий экспериментов с попарным размещением образцов. Значения температуры подложки T , тока разряда I и скорости роста покрытия v_p усреднялись для каждой серии экспериментов и образцов, которые могли несколько отличаться при неоднократном доращивании их до конечной толщины.

Режимы и характеристики образцов алмазных покрытий, полученных в разных сериях экспериментов

T , °C	I , A	v_p , мкм/ч	h , мкм	$\rho, \times 10^{10}$ Ом·см
1. 1060 1055	4,0...4,1	3,0 2,6	42 35	32 10
2. 1080 1065	4,1...4,2	2,9 2,6	55 49	9 1,1
3. 1115 1125	4,0...4,2	3,2 2,6	104 78	9,9 3,7
4. 1100 1105	4,0...4,2	3,75 3	120 99	1,1 0,3

Сравнение удельного сопротивления для образцов каждой серии экспериментов обнаруживает, что образцы, которые росли с большей средней скоростью имеют и большее удельное сопротивление, хотя в целом такой зависимости от скорости роста для совокупности всех образцов не наблюдается, как следует из рис. 3.

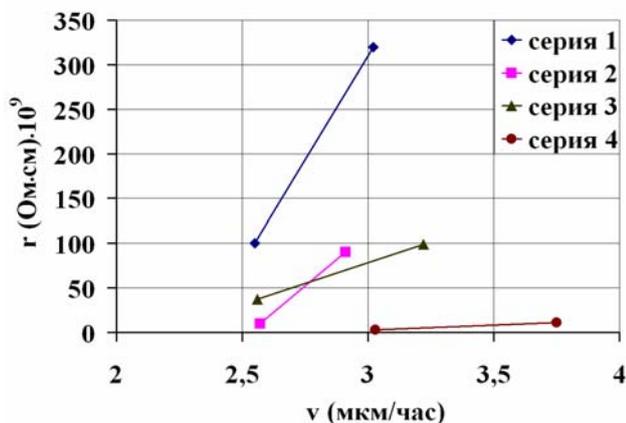


Рис. 3. Зависимость величины удельного сопротивления от средней скорости роста алмазных покрытий для разных серий экспериментов

Таким образом, если отстраниться от возможного влияния на абсолютную величину удельного сопротивления алмазной пленки наличия неконтролируемых примесей, результаты этих исследований свидетельствуют, что для получения покрытий с большим удельным сопротивлением, которое опосредованно отвечает и более высокому их качеству, следует принимать меры, оказывающие содействие росту покрытия с большей скоростью. Такой вывод не противоречит общим соображениям, что максимум скорости роста при той или иной совокупности оптимальных параметров должен отвечать случаю, наиболее свободному от блокирования sp^2 -углеродом ростовой поверхности покрытия, а значит, и формированию алмазной решетки большего структурного совершенства и с меньшим содержанием графитоподобного углерода.

В работе [8] проводились исследования дефектности алмазных пленок с применением метода ЭПР, позволяющего определять концентрации дефектных центров N_C , обусловленных разорванными C-связями, которые могут размещаться на границах областей когерентного рассеяния, в местах срачивания кристаллитов и вблизи сосредоточения вакансий и дислокаций, а также дефектов N_N , связанных с примесями азота, которые замещают атомы углерода в решетке алмаза. Как выяснили авторы этой работы, концентрация этих дефектов по-разному зависит от условий синтеза, в частности, при анализе зависимости концентрации дефектов от температуры подложки, при изменении других параметров синтеза наблюдалась в определенных случаях корреляция величины их концентрации с изменением скорости роста покрытия. И хотя, разумеется, нельзя напрямую связывать результаты этих исследований с результатами, полученными в данной работе, тем не менее, они дают основание считать, что установлен-

ная корреляция между изменением скорости роста покрытия и величиной его удельного сопротивления имеет не случайный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по влиянию электро-технических параметров разряда на скорость роста и некоторые свойства алмазных покрытий показали, что они наряду с такими общеупотребительными параметрами процесса синтеза алмазных покрытий, как температура подложки, состав и давление газовой смеси, могут существенно влиять на процессы роста покрытий.

Несмотря на неоднозначный характер влияния этих параметров на скорость роста покрытия, можно очертить диапазон значений мощности разряда и, соответственно, значений тока разряда, в котором для конкретной конструкции оборудования можно достичь максимальные значения скорости роста покрытия.

Исследования по влиянию условий формирования алмазных покрытий на их удельное электрическое сопротивление, которое может служить мерой качества покрытия при применении этого материала для создания радиационно-стойких детекторов ионизирующего излучения с широким диапазоном контролируемых доз показали, что есть определенная корреляция между изменением сопротивления и скоростью роста покрытий.

Полученные результаты по влиянию параметров синтеза на скорость роста алмазных покрытий, на основании которых можно более точно выбирать оптимальные условия для получения алмазных покрытий с максимальными скоростями роста, имеют значение не только с позиции достижения высокой производительности процесса получения покрытий, а также - и высокого качества алмазных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y.J. Baik, J.K. Lee, W.S. Lee, K.Y. Eun. Large area deposition of thick diamond film by direct-current PACVD // *Thin Solid Films*. 1999, v. 341, p.202-206.
2. Y. Yakota, Y. Ando, et al. Morphological control of diamond films in 60 kW microwave plasma CVD reactor // *Proc. 6th Appl. Diamond Conf. / 2nd Frontier Carbon Techn. Joint Conf.*, p.323-326.
3. V.K. Pashnev, O.A. Opalev, V.A. Belous, V.E. Strel'nitskij. Some of direct current discharge in transversal magnetic field for diamond deposition // *ISDF-4*. 1999, p.18-22.
4. V.K. Pashnev, V.E. Strel'nitskij, O.A. Opalev, V.I. Gritsina, I.I. Vyrovets, Yu.A. Bizyukov. Influence of a Transverse Magnetic Field on the Characteristics of a DC Gas Discharge // *Plasma Physics Reports*. 2004, v. 30, № 9, p.15-20.
5. В.К. Пашнев, О.А. Опалев, В.И. Грицына, И.И. Выровец, Ю.А. Бизюков, В.В. Брык, В.Е. Стрельницкий, З.И. Колупаева. Осаждение алмазных покрытий с использованием тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем // *Физическая инженерия поверхности*. 2003, т.1, №1, с. 49-55.

6. Н.Ф. Ковтонюк, Ю.А. Концевой. *Измерение параметров полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1970, с.432.

7. Т.А. Карпухина, А.Г. Чередниченко, Л.Л. Бу-йлов, А.Е. Алексенко, А.Ф. Селянин. Исследование

дефектных центров и примесей в поликристаллических пленках алмаза методом ЭПР // *Техника средств связи. Серия «Технология производства и оборудование»*. 1991, №4, с.40–50.

Статья поступила в редакцию 17.12.2009 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ СИНТЕЗУ АЛМАЗНИХ ПОКРИТТІВ НА ШВИДКІСТЬ ЇХНЬОГО РОСТУ Й ВЕЛИЧИНУ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ

А.А. Верьовкін, І.І. Вировець, В.І. Грицина, С.Ф. Дуднік, В.Є. Кутній, О.А. Опалєв, О.С. Рибка, В.Є. Стрельницький

Наведено результати досліджень по впливу на кінетику процесу синтезу алмазних покриттів з газової фази в плазмі тліючого розряду, стабілізованого магнітним полем, величини струму розряду й температури підкладки. Показано, що для кожного інтервалу струмів розряду існує своя залежність швидкості росту алмазних покриттів від температури синтезу. Певної залежності величини питомого опору алмазних покриттів від параметрів їхнього синтезу не встановлено. Однак встановлено, що є певна кореляція між зміною опору й швидкістю росту покриттів.

INVESTIGATION OF DIAMOND COATINGS SYNTHESIS PARAMETERS INFLUENCE ON GROWTH RATE AND ELECTRICAL RESISTIVITY

A.A. Verevkin, I.I. Vyrovets, V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, V.E. Kutny, O.A. Opalev, A.S. Rybka, V.E. Strel'nitskij

Diamond coatings were deposited by CVD-method from plasma of glow discharge, stabilized by a magnetic field. Results of researches connected with influence on diamond coating synthesis kinetics of discharge current magnitude and substrate temperature were presented. It is shown, that a dependence of growth rate of diamond coatings on synthesis temperature for each interval of discharge currents is obtained. The certain dependence of magnitude of diamond coating resistivity on conditions of their synthesis is not established. However it is established, that there is a certain correlation between change of resistance and growth rate of coatings.