

УДК 537.9

Осаждение алмазных пленок в плазме СВЧ-факела при атмосферном давлении

К. Ф. Сергейчев, Н. А. Лукина, А. П. Большаков, В. Г. Ральченко,
Н. Р. Арутюнян, С. Н. Бокова, В. И. Конов

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

В СВЧ-разряде факельного типа в аргон-водород-метановых смесях при атмосферном давлении реализовано осаждение алмазных пленок. Определены параметры плазмы в факеле, исследованы оптические спектры плазмы в условиях роста пленок. Представлены результаты анализа структуры углеродных пленок методом рамановского рассеяния.

PACS: 52.70-m, 52.77.-j, 52.80.-s

Введение

Синтетический алмаз как и природный алмаз благодаря уникальным физическим и химическим свойствам находит широкое применение в электронике, оптике, механике. Последнее десятилетие отмечено значительным прогрессом в синтезе алмаза методом осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition — метод CVD) [1—3]. Процесс основан на разложении газовой смеси водорода и малой примеси углеводорода (обычно метана), поставляющей углерод для "строительства" алмазной решетки, с последующим осаждением на горячую подложку (типичные температуры подложек 700—1000 °С). Селективность роста алмаза, а не графита, обеспечивается присутствующим в кристаллизационной газовой среде атомарного водорода, который способен с высокой скоростью газифицировать графит, возвращая его в кристаллизационную среду углеводородных соединений, практически не затрагивая алмаз.

Наиболее совершенные по структуре и содержанию примесей алмазные пленки получены с применением безэлектродного метода активации газа с помощью СВЧ-разряда [4], в иностранной литературе обозначаемого аббревиатурой MPECVD (химическое осаждение из паровой фазы, активированное плазмой СВЧ-разряда). Технология CVD позволяет получать *поликристаллические* алмазные пленки и пластины оптического качества диаметром более 150 мм и толщиной более 2 мм [5], свойства которых могут быть близки к свойствам особо чистых алмазных монокристаллов. Подобные размеры недостижимы для традиционных методов выращивания алмаза в аппаратах высокого давления. Также в СВЧ-плазме получены MPECVD-монокристаллы до 10 карат при скоростях роста до 100 мкм/ч [6].

На скорость роста алмазной пленки влияют, помимо других факторов, таких как температура подложки и состав газа, еще и плотность газовой

среды и плотность энергии, достигаемая в разряде у поверхности подложки. Факельный СВЧ-разряд при высоком атмосферном давлении [7, 8], часто используемый в атомной эмиссионной спектроскопии [9—11], благодаря высокой интенсивности излучения плазмы разряда и, следовательно, высокой плотности энерговыделения представляет интерес для достижения ускоренного роста алмазных пленок. Однако до сих пор возможности факельного разряда в технике синтеза алмаза исследованы слабо возможно по той причине, что малые поперечные размеры факела ограничивают его применение в синтезе пленок большого диаметра. Однако в ряде применений, например, в инструментальной промышленности, когда нужно иметь высокую производительность осаждения алмазных покрытий малых размеров в массовом производстве для упрочнения рабочей поверхности фильера, режущих кромок сверл и т. п., скорость роста алмаза выступает на передний план. Факельный разряд может также представлять значительный интерес для MPECVD-технологии выращивания монокристаллов алмаза.

Цель работы — показать возможность использования факельного СВЧ-разряда для осаждения углеродных, в том числе алмазных, пленок на металлические и диэлектрические подложки малого размера, исследовать режимы осаждения по эмиссионным спектрам плазмы разряда в процессе роста пленок и, наконец, изучить их структуру.

Экспериментальная установка

Устройство факельной СВЧ-горелки описано в работах [7, 10]. На рис. 1 приведена схема горелки, использованной в эксперименте. Энергетический узел ее состоит из волноводно-коаксиального преобразователя СВЧ-волны TE₁₀ прямоугольного волновода 1 в ТЕМ-волну коаксиального волновода 3—4. Прямоугольный волновод возбуждается магнетроном непрерывной мощности, $P = 0,7$ кВт

с частотой колебаний 2,45 ГГц. Внутри волновода 1 экранная трубка коаксиального волновода заменена кварцевой трубкой 5, через которую осуществляется связь между элементами преобразователя. Трубка 5 и камера реактора 6 герметично соединены и изолированы от контакта с атмосферой. Внутренняя трубка коаксиального волновода 4 диаметром 5 мм заканчивается медным коническим наконечником с внутренним отверстием диаметром 1,5 мм, через которое вверх истекает газоплазменная струя 9. Фото свободно горящего СВЧ-факела представлено на рис. 2 (пятна у его основания — блики на торце горелки). Типичные размеры факела — 10—15 мм в длину и 2—3 мм в диаметре. Факел оторван от сопла потоком плазмообразующего газа. Сопло не нагревается, что подтверждается отсутствием эрозии сопла и спектральных линий его материала в эмиссионном спектре плазменного факела.

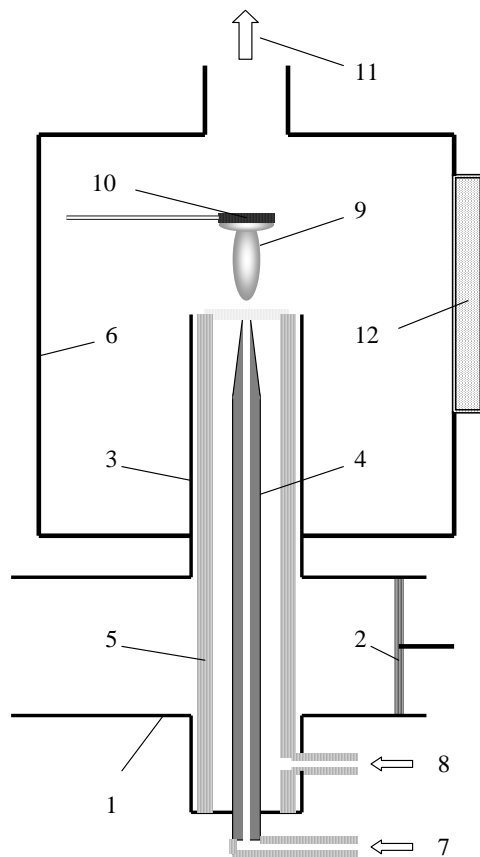


Рис. 1. Схема реактора:

1 — прямоугольный волновод с волной типа TE_{10} ; 2 — волноводный поршень; 3, 4 — преобразователь волны TE_{10} в основной ТЕМ тип волны коаксиального волновода (3 — его внешний экран; 4 — трубчатый центральный проводник); 5 — радиопрозрачная кварцевая трубка; 6 — герметичная камера реактора; 7 — канал поступления плазмообразующего газа; 8 — канал подачи реакционной газовой смеси; 9 — плазменный факел; 10 — подложка на кварцевом держателе; 11 — выпуск отработавшей смеси газов; 12 — кварцевое окно для оптических измерений факела

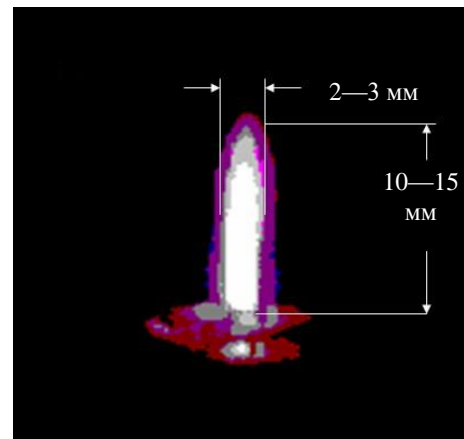


Рис. 2. Фотография свободно горящего СВЧ-факела, горящего в чистом аргоне

В качестве рабочего газа в факеле чаще используются одноатомные газы: аргон или гелий, подаваемые в трубку 4 через ниппель 7. Реакционная смесь, состоящая из водорода с примесью газа, содержащего углерод, подается внутрь кварцевой трубки 5 через ниппель 8. При работе горелки в камере реактора 6 устанавливается равновесное давление газа за счет естественного баланса между притоком и расходом газа вследствие его вытеснения небольшим избыточным давлением в систему вытяжной вентиляции через выпускной патрубок 11. Расходы рабочего газа измеряются расходомерами типа MFC для водорода и метана, а для аргона — расходомерами MFC-021v или AWM5101V5.

Скорость расхода аргона в горелке в этих экспериментах ≤ 5 л стандартной атмосферы в минуту. Водород и метан вводились в виде смеси, содержащей от 4 до 7 % метана относительно водорода. При меньшем содержании метана в смеси скорость осаждения заметно падала. При большем содержании метана скорость осаждения возрастала, но качество алмазной пленки существенно снижалось.

Скорость расхода аргона в данных экспериментах варьировалась в пределах 0—5 л/мин, а расход смеси — от 0,7 до 1,7 л/мин. Панорамные спектры факела в диапазоне 300—1000 нм измерялись миниспектротром типа FSD-8, оснащенный ПЗС-линейкой и кварцевым волоконным световодом, играющим роль входной щели. Спектральное разрешение прибора ≤ 10 нм. Подложка, на которую осаждалась пленка, нагревалась при контакте с горячим газом в факеле главным образом за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации атомов водорода на ее поверхности. Температура подложки T_S измерялась оптическим пирометром "Проминь", позволяющим определять температуру нагретых тел выше 600 °С с точностью 100—200 °С.

Калориметрия переноса энергии в факеле в потоке чистого аргона показала, что в восходящий тепловой поток преобразуется незначительная часть СВЧ-мощности, питающей разряд, — не более 2—3 %, что находится в согласии с численными оценками [10]. Большая часть СВЧ-энергии, поглощенной факелом, уходит из него в виде излучения с широким спектром, смещающимся в сторону УФ-границы. В среде с присутствием молекулярных газов, в частности, водорода и метана, значительная часть излучения факела тратится на диссоциацию молекул с образованием атомов, радикалов и ионов, что в целом снижает температуру газа.

Подложки, на которые велось осаждение углеродных пленок из плазмы разряда, такие как кварц, кремний или молибден, размещались в плазменном потоке факела на расстоянии 0—20 мм от среза горелки. Учитывая короткие времена жизни радикалов CH_3 , участвующих в образовании алмазной решетки, и соответствующие им короткие "длины пробега" до подложки, измеряемые единицами миллиметров [12], важную роль для получения оптимальной скорости роста пленки играет направленный перенос плазмы с углеводородными радикалами и атомарным водородом из факела на подложку.

В экспериментах использовались спектрально чистый водород или водород, получаемый электролизом воды в генераторе водорода САМ-1 (в этом случае водород подвергался дополнительной осушке силикагелем), спектрально чистый метан и технический аргон. Аргон всегда (как плазмообразующий газ) и также в большинстве случаев и метан, а в ряде случаев и водород, подавались непосредственно в сопло (см. рис. 1, поз. 7). В основном же водород для более устойчивой работы факела попадал уже непосредственно в зону разряда через кварцевую трубку (см. рис. 1, поз. 5). Была проведена серия опытов с использованием заранее приготовленной водородо-метановой смеси, которая подавалась непосредственно в зону разряда. Также была сделана серия экспериментов при различных скоростях расхода аргона, в том числе и в отсутствие аргона. Для устойчивого горения разряда найдено оптимальное соотношение расходов аргона и смеси в пропорции 1:1 (~1,5—2 л/мин).

Кварцевые образцы любых размеров могли вноситься в зону факела, не нарушая режима горения. Образцы же из металла или кремния размерами не более 5 мм, закрепленные на специальных кварцевых держателях, с осторожностью вводились в контакт с факелом, чтобы не "сорвать" разряд.

Температура подложки могла варьироваться в пределах 500—1200 °С перемещением образца по

высоте за счет изменения расстояния до факела. Продолжительность осаждения пленок варьировалась от 1 до 5 ч. Структуру пленок анализировали методом рамановской спектроскопии на приборе S3000 (Instrument S. A.) с возбуждением Ar^+ -лазером на длине волны 514,5 нм.

Результаты эксперимента

Параметры плазмы

Параметры плазмы в СВЧ-факеле при протоке аргона были косвенно оценены в работе [10]. Газовая температура T_g в плазме факела определялась в работе [11] на основе предпосылки о том, что продукты пиролиза химических соединений, добавляемых в факел, могут служить маркерами температуры их образования. В качестве температурной шкалы была использована известная зависимость равновесного состава системы С—Н от температуры, полученная при крекинге метана CH_4 [13]. Определенная таким способом температура газа по возбуждению в спектре излучения плазмы линий C_2 составила $T_g \geq 3000$ К.

Температура электронов T_e , по оценкам, равна ~2 эВ, так как разряд легко горит как в аргоне, так и в гелии, у которых ионизационные потенциалы 15,7 и 24,5 эВ, соответственно. Электроны плазмы с максвелловским распределением по скоростям, чтобы вызвать ионизацию в аргоне или гелии на уровне $n_e N \sim 10^4 \div 10^5$ (n_e — концентрация электронов плазмы; N — концентрация нейтралов), должны иметь температуру $T_e \leq 3$ эВ [14]. Сделанные оценки для газовой и электронной температур в плазме факела находятся в соответствии с данными для этих параметров, приведенными в обзоре [9]. Так, для СВЧ-факела в аргоне, гелии и азоте при потребляемой мощности до 200 Вт на частоте 2,45 ГГц и расходах газа 1—5 ст. л/мин, электронная температура находится в пределах 1,1—1,8 эВ, газовая температура варьирует от 1000 до 6000 К, а концентрация электронов плазмы $n_e \sim 10^{14}$ — 10^{15} см⁻³. Отметим, что газовая температура в чистых атомарных газах (аргоне, гелии) лежит ближе к верхнему пределу, так как энергия не тратится на диссоциацию и возбуждение молекул. Концентрация n_e оценивалась еще в работе [10] из соотношений необходимой проводимости плазмы для эффективной передачи СВЧ-мощности в факел как в поглощающую нагрузку на конце коаксиального волновода. Эта оценка $n_e \geq 10^{14}$ см⁻³ также находится в согласии с данными работы [9].

Осаждение покрытий

Подложки из кварца, молибдена и кремния перед началом процесса осаждения предварительно

обрабатывали в ультразвуковой ванне в суспензии ультрадисперсного алмазного порошка в спирте в целях создания центров зародышеобразования алмаза. В большинстве случаев в результате осаждения получали лишь графитоподобный (нанокристаллический или аморфный) углерод. Однако при определенных экспериментальных условиях на поверхности подложки в виде кварцевого капилляра диаметром 2,5 мм формировалась алмазная пленка. Образец располагался в верхней части факела, касаясь его. Рамановский спектр такого образца с алмазной пленкой приведен на рис. 3, на котором виден характерный для алмазной структуры узкий пик на длине волны 1332 см^{-1} . В данном эксперименте температура подложки не превышала $700\text{ }^\circ\text{C}$, время роста 2,5 ч. Использовалась рабочая смесь при расходе водорода 0,5 л/мин, метана 0,02 л/мин и аргона 4 л/мин. Аргон и метан подавались непосредственно в сопло, а водород для более устойчивого горения факела — в окружающую сопло область (см. рис. 1). Этот результат свидетельствует о принципиальной применимости СВЧ-факельной схемы осаждения для роста алмазных покрытий.

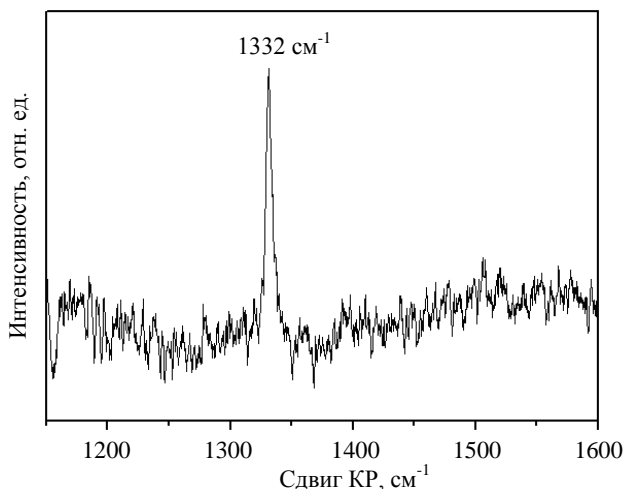


Рис. 3. Рамановский спектр образца; узкий пик на 1332 см^{-1} принадлежит алмазной фазе

В процессе осаждения покрытий снимались оптические спектры от факела, которые содержат информацию о присутствии различных состояний атомов, молекул и радикалов в плазме. Один из спектров, снятый при росте алмаза, приведен на рис. 4. В спектре видны полосы излучения молекул C_2 , водорода, радикала CH . В частности, зеленые полосы, принадлежащие системе Свана для C_2 , наблюдались также в [15], в режимах, в которых реализуется синтез алмазной пленки в СВЧ-плазме и в плазменном факеле CO_2 -лазерного плазмотрона [16].

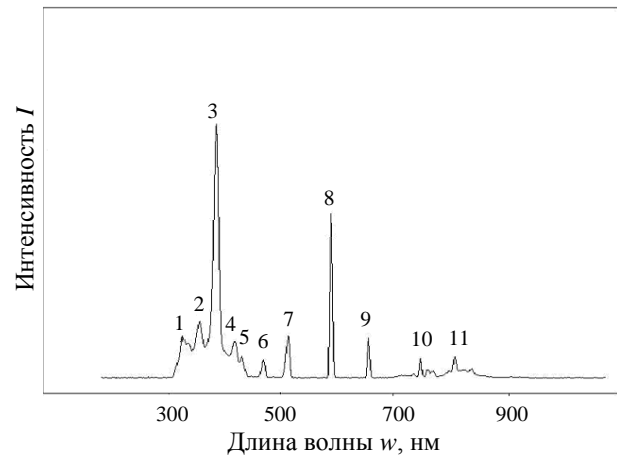


Рис. 4. Оптический спектр излучения плазмы в газовой смеси аргон—водород—метан: полосы молекулы C_2 : 328 нм (1), 339 нм (2), 414 нм (4), 471 нм* (6), 516 нм* (7), 592 нм* (8) (длины волн, отмеченные *, принадлежат системе полос Свана); излучение радикала CH — 388 нм (3); линии атомарного водорода H_γ — 434 нм (5) (здесь возможно наложение излучения радикала CH с длиной волны 431 нм, а также молекулы C_2 с кантом 436 нм*) и 655 нм (H_α) (9); линия аргона — 753 нм (10) на фоне излучения молекулярного водорода и линия аргона — 811 нм (11)

Заключение

С использованием магнетрона небольшой мощности (700 Вт; 2,45 Гц) реализован СВЧ-разряд факельного типа, работающий при атмосферном давлении в смесях $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$. Оценены температура газа $T_g \geq 3000\text{ К}$, температура электронов $T_e \sim 2\text{ эВ}$ и концентрация электронов $n_e \geq 10^{14}\text{ см}^{-3}$. Исследовано осаждение углеродных пленок на различные подложки. В такой системе на кварцевых подложках получены алмазные поликристаллические пленки.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 06-08-00542) и МНТЦ (проект 3616).

Литература

1. Спицын Б. В., Алексеенко А. Е. Развитие работ по химической кристаллизации алмаза в ИФХ РАН// Современные проблемы физической химии. — М.: Граница, 2005. С. 350—368.
2. Low-Pressure Synthetic Diamond: manufacturing and applications/ Ed. by B. Dischler and C. Wild. — Berlin: Springer, 1998.
3. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике// Электроника: Наука, технологии, бизнес. 2007. № 4. С. 58—67.
4. Bachman P. K. Microwave plasma chemical vapour deposition of diamond films. — N. Y.: Marcel Dekker, 1998. P. 821—850.
5. Sussmann R. S., Brandon J. R., Coe S. E., Pickles C. S. J., Sweeney C. G., Wasenczuk A., Wort C. J. H., Dodge C. N.// Industrial Diamond. Rev. 1998. V. 58. P. 69.

6. Ho S. S., Yan S. V., Liu Z. et al. Prospects for large single crystal CVD diamond// Ind. Diamond Rev. 2006. № 1. P. 28—30.
7. Leprince P., Bloyet E., Marec J. USA: Patent 4611108, 1986.
8. Moisan M., Sauve G., Zaczewski Z., Hubert J.// Plasma Sources Sci. Technol. 1994. V. 3. P. 584—592.
9. Jin Q., Yang W., Liang F., Zhang H. et al.// J. of Analyt. Atomic Spectrom. 1998. V. 13. P. 377—384.
10. Власов Д. В., Сергейчев К. Ф., Сычев И. А.// Физика плазмы, 2002, Т. 28, № 5. С. 482—484.
11. Антонов А. В., Власов Д. В., Лукина Н. А., Сергейчев К. Ф.// Прикладная физика. 2006. № 6. С. 121—126.
12. Shrotani M., Jolli J., Videlot A., Perrin J.// J. Appl. Phys. 1977 V. 36. P. 47—52.
13. Использование плазмы в химических процессах/ Под ред. Р. Ф. Баддура и Р. С. Тимминса. — М.: Мир, 1970. — 256 с.
14. Энгель А. Ионизованные газы. — М.: ГИ Ф-М.Л. 1959. — 332 с.
15. Gorbachev A. M., Muchnikov A. B., Vikharev A. L., Radishev D. B., Koldanov V. A. Hydrocarbon kinetics during CVD diamond growth// Proc. VI Int. Workshop "Microwave discharges: fundamentals and applications". Sept. 11—15, 2006. Zvenigorod, Russia. — М., 2006. P. 303—308.
16. Большаков А. П., Конов В. И., Востриков В. Г., Дубровский В. Ю., Косырев Ф. К., Наумов В. Г., Шачкин Л. В. Исследование плазмы оптического разряда в многокомпонентных смесях молекулярных газов// Квантовая электроника. 2008. № 38 (2). С. 165—168.

Статья поступила в редакцию 11 июня 2008 г.

Diamond films deposition under microwave plasma torch action at standard atmospheric pressure

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

A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia

A diamond film synthesis was realized in argon-hydrogen-methane mixtures under action of microwave plasma torch discharge at standard atmospheric pressure. The torch plasma parameters were defined. The plasma optical emission spectra and Raman spectra of diamond films are shown.

PACS: 52.70.-m, 52.77.-j, 52.80.-s

УДК 537.5

Моделирование импульсного разряда высокого давления в цезии при двухтемпературном приближении

Ф. Г. Бакшт

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

В. Ф. Лапшин

Петербургский государственный университет путей сообщения, Санкт-Петербург, Россия

Рассчитаны параметры плазмы и спектр излучения импульсно-периодического разряда атмосферного давления в цезии. Показано, что в широком диапазоне параметров исследованный разряд является эффективным источником света с рекомбинационным механизмом излучения. Проведено сравнение результатов моделирования, выполненных в рамках одно- и двухтемпературной моделей. Показано, в частности, что правильное определение значения максимального напряжения на разряде возможно только в рамках двухтемпературной модели.

PACS: 52.50.-b

Введение

Исследование импульсно-периодического излучающего разряда (ИПР) атмосферного давления

в цезии связано с возможностью создания на его основе экологически чистого эффективного источника света с высоким качеством цветопередачи [1—4]. Ранее теоретическое рассмотрение им-