

УДК 537.9

## Эпитаксиальный синтез алмазных слоев на монокристаллической алмазной подложке в факельном СВЧ-плазмотроне

К. Ф. Сергейчев, Н. А. Лукина

*Получен эпитаксиальный рост алмазной монокристаллической пленки в факельном СВЧ-разряде, возбуждаемом магнетроном бытовой микроволновой печи мощностью  $\leq 1$  кВт, в газовой смеси аргон—водород с высоким содержанием метана (до 25 % к водороду) при атмосферном давлении на подложке из синтетического монокристалла алмаза (НРНТ) с ориентацией (100) и размером  $\sim 4 \times 4$  мм. Показано, что разряд с диаметром факела  $\sim 2$  мм и концентрацией СВЧ-мощности, поглощаемой в объеме факела  $> 10^3$  Вт/см<sup>3</sup>, эффективен для эпитаксиального наращивания слоев на монокристаллах синтетического алмаза. Структура осажденной пленки толщиной до 10 мкм качественной морфологии исследована оптическим микроскопом, а также методами комбинационного рассеяния и растровой электронной микроскопии.*

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

*Ключевые слова:* СВЧ-разряд, алмаз, пленка, микроскопия, плазма.

### Введение

История синтетических алмазов, выращиваемых при низких давлениях кристаллизационной среды, восходит к работам О. И. Лейпунского и Д. А. Франк-Каменецкого [1]. О. И. Лейпунский обратил внимание на то, что "в области, где графит более устойчив, чем алмаз, получение алмаза не является невозможным, так как, "во всяком случае, алмаз термодинамически более устойчив, чем жидкий или газообразный углерод при давлении насыщения  $p > p_{\text{sap}}$ ", и "эксперимент ... следует проводить в условиях, когда ... ход кристаллизации будет определяться кинетическими соотношениями, а не термодинамическими". Д. А. Франк-Каменецкий пришел к выводу, что для синтеза алмаза нужно управлять не только температурой и давлением, но и весьма тонко регулировать количество самого углерода.

Эти предсказания выдающихся физиков, открывшие путь к получению синтетического алмаза при низком давлении, нашли воплощение в газофазном методе синтеза алмазных пленок, предложенном Б. В. Спицыным [2—4] на основе "химической транспортной реакции с селективной кристаллизацией алмазной фазы".

Сегодня синтез алмаза в плазме СВЧ-разрядов в газовой среде методом МРЕСVD (Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) занимает ведущее место в производстве синтетических алмазных пленок и пластин в электронике полупроводников в виде теплоотводов силовых элементов, оптоэлектронике, а также в СВЧ-электронике больших мощностей в виде окон для вывода мощного излучения и т. п. [5, 6].

Метод МРЕСVD позволяет сегодня получать в СВЧ-плазмотронах поликристаллические алмазные пленки и слои в виде дисков диаметром  $\sim 3$  и более дюймов с толщиной масштаба миллиметра. Однородность размеров пленок достигается благодаря организации распределенного СВЧ-разряда с почти однородной концентрацией плазмы над подложкой. При этом плазма разряда касается только подложки, и поэтому содержание примесей мало из-за отсутствия контакта плазмы с другими элементами конструкции плазмотрона. Типичные СВЧ-мощности, генерируемые магнетронами плазмохимических реакторов синтеза МРЕСVD-алмаза на промышленной частоте 2,45 ГГц, составляют  $\leq 6$  кВт в непрерывном режиме генерации [7]. Однако тенденция в сторону увеличения площади осаждаемых покрытий вынуждает переходить на более низкие промышленные частоты, например, на частоту 915 МГц при одновременном повышении СВЧ-мощности на порядок величины  $\sim 50$ —100 кВт. Рабочее давление смеси в этих плазмотронах в режиме осаждения обычно выбирают вблизи 100 Торр, что требует использования систем непрерывной вакуумной откачки.

---

Сергейчев Константин Федорович, зав. лабораторией.  
Лукина Наталья Александровна, научный сотрудник.  
Институт общей физики им. А. М. Прохорова.  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.  
Тел. 8 (499) 503-82-39. E-mail: kserg@fpl.gpi.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2010 г.

Важным направлением современных исследований в технологии CVD-алмаза является получение монокристаллического алмаза. В обзорной работе [8], посвященной проблеме эпитаксиального плазменного осаждения алмаза в газовых смесях водорода с метаном в СВЧ-реакторах, показано, что рост алмаза, особенно монокристаллического, можно вести более ускоренными темпами по сравнению с признанными скоростями роста 1—3 мкм/ч при условии согласованного повышения объемной плотности СВЧ-энергии в газовой смеси с повышением содержания метана. Согласно [8] повышение концентрации микроволновой энергии улучшает условия роста и качество растущего монокристалла.

Основные выводы [8] по синтезу монокристаллического алмаза заключаются в следующем.

1. Наилучший результат по качеству и скорости роста пленок получается при использовании богатой водородной смеси  $H_2-CH_4$ , что является признанным условием роста монокристаллов.

2. Метод МPECVD лучше других отвечает требованию получать высокую газовую температуру выше 3200 К, чтобы создавать активные species для роста со скоростью от нескольких мкм/ч и гораздо выше при достаточном контроле за условиями чистоты для производства алмаза электронного качества.

Цель этой работы — исследование эпитаксиального осаждения алмазной пленки на монокристалл синтетического алмаза.

### Эксперимент

Осаждение алмазной пленки проводили в СВЧ-факеле в смеси  $Ar-CH_4-H_2$  на установке, описанной в работах [9, 10]. Энергетический узел плазмотрона состоит из волноводно-коаксиального преобразователя СВЧ-волны  $TE_{10}$  прямоугольного волновода в ТЕМ-волну коаксиального волновода с диаметрами проводников 5×20 мм. Факел поддерживается излучением от магнетрона непрерывной мощности  $P = 0,7$  кВт на частоте колебаний 2,45 ГГц в герметичной камере реактора при давлении несколько выше 1 атм. Центральная трубка на открытом конце коаксиального волновода заканчивается медным наконечником (соплом) с отверстием диаметром 1,5 мм, через которое вверх истекает плазменная струя с размерами светящейся области до 30 мм в длину и около 2 мм в диаметре. В качестве рабочих газов использовались метан высокой чистоты (ВЧ) и неочищенные технические газы: аргон (ТУ-6-21-12-94), водород (марка "А", ГОСТ 3022-80). Расход рабочих газов составлял:  $Ar$  — 5 ст. л/мин,  $H_2$  — 1 ст. л/м и  $CH_4$  — 0,25 ст. л/м. Температура подложки, опре-

деляемая пирометром, поддерживалась в пределах 800—900 °С.

Эпитаксиальное наращивание алмаза проводили на грани (100) подложки из монокристалла синтетического алмаза размером 4×4×2 мм. Подложка (рис. 1), выполненная в виде пластины, вырезалась из алмазного кристалла в форме кубоктаэдра, выращенного промышленным методом НРНТ (High Power High Temperature). Она ограничена боковыми гранями с ориентацией (111) (рис. 2). Грань (100) использовалась ввиду более качественной морфологии выращиваемых на ней эпитаксиальных слоев алмаза [8].

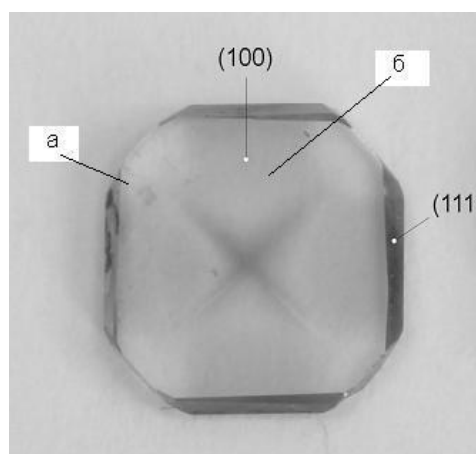


Рис. 1. Фотография монокристаллической подложки (до осаждения)

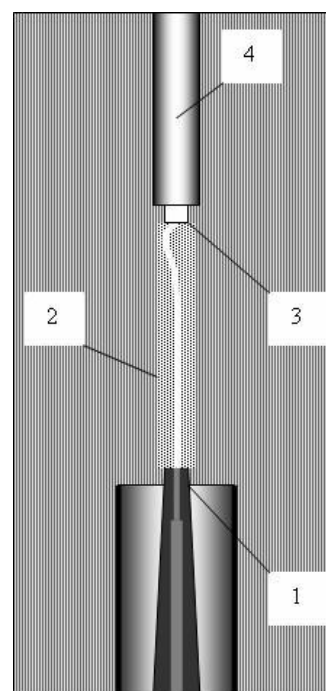


Рис. 2. Схема факельного СВЧ-плазмотрона: 1 — сопло; 2 — факел; 3 — алмазная подложка; 4 — Мо-стержень

Для устранения поверхностных дефектов подложка была обработана СВЧ-разрядом в плазмо-

химическом реакторе УПСА-100 [11] в чисто водородной плазме в течение 30 мин согласно требованиям к ее предварительной подготовке [8], а затем была перенесена непосредственно в реактор факельного плазмотрона, где она была закреплена на торце молибденового стержня (держателя) термостойким клеем на основе алюмосиликата с предварительным просушиванием для удаления влаги. Камера откачивалась до форвакуума, затем после прекращения откачки впускался аргон и в течение пяти минут камера "промывалась" аргоном. Потом впускался водород и зажигался разряд в аргон-водородной плазме, в которой образец "отжигался" снова в течение 10 мин с разогревом до 800 °С.

После зажигания плазмы подложка опускалась до касания с видимым окончанием факела (см. рис. 2). Размеры сечения факела и подложки соизмеримы, что позволяет эффективно использовать мощность, передаваемую СВЧ-разрядом в плазму. Конец факела спонтанно сканировал поверхность образца, поэтому для получения более равномерного осадка дополнительно использовали медленное вращение образца с угловой скоростью 2 об./ч в процессе роста, который продолжался 2 ч. Условия синтеза алмаза контролировались *in-situ* методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) свечения факела в диапазоне 300—1000 нм с помощью миниспектрометра FSD-8 со спектральным разрешением  $\leq 10$  нм.

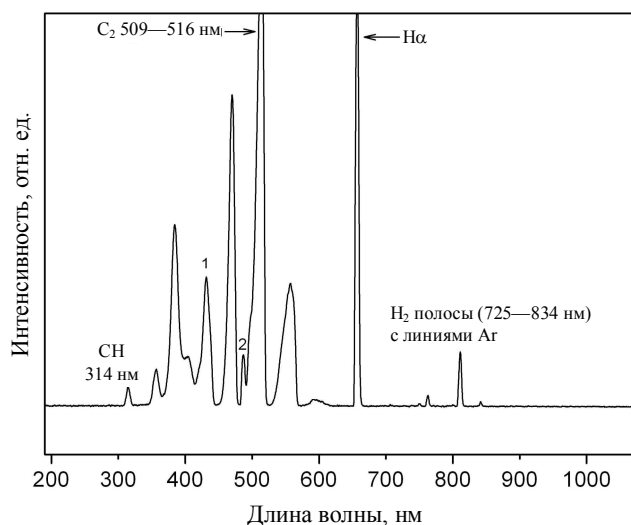
Структуру подложек и осажденных пленок далее анализировали на оптическом микроскопе, а также методами комбинационного рассеяния (КР) света. Морфологию поверхности и текстуру пленки исследовали в растровом электронном микроскопе SEM JEOL JSM 5910LV.

### Результаты эксперимента

Условия синтеза алмаза в факельном разряде контролировались *in-situ* методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) по соотношению интенсивностей линий атомарного водорода, полос радикала СН и димера  $C_2$ , характеризующих процессы диссоциации водорода и метана в разряде.

Характерный спектр ОЭС при синтезе моноалмазного слоя плазмы с участием метана представлен на рис. 3. Спектр разряда на рис. 3 состоит из: полос димера углерода  $C_2$  (полосы Свана): лежащих в интервале длин волн 328—582 нм; полос радикала СН: 315 и 388 нм с возможным перекрытием с полосами  $C_2$ ; линий атомарного водорода Н-гамма (434 нм) и Н-альфа (655 нм) с частичным наложением на них менее интенсивных полос СН и  $C_2$  и линий аргона: 753 и 811 нм на фоне полос 725—834 нм молекулярного водорода. Важно от-

метить, что рост алмаза сопровождается наиболее ярким свечением в сине-зеленой части спектра, причем отношение спектральной интенсивности излучения  $C_2$  к интенсивности  $H_\alpha$  для оптимальных условий роста алмаза в наших условиях оказалось близким к единице. Это значение вполне согласуется с литературными данными, например [12—14]. Наблюдения показали, что при снижении отношения  $C_2/H_\alpha < 1$  скорость роста уменьшается, а при  $C_2/H_\alpha \gg 1$  активизируется процесс графитизации и на краях монокристалла осаждаются поликристаллы с произвольной ориентацией.



**Рис. 3. Оптический эмиссионный спектр факельного СВЧ-разряда в режиме осаждения алмазной пленки на монокристаллическую подложку.**  
(Линии атомарного водорода: 1 —  $H_\gamma$ ; 2 —  $H_\beta$ )

На рис. 4 и 5 представлены фотоизображения поверхности подложки, полученные на оптическом микроскопе ММУ-3, выявляющие различную микроструктуру алмазных слоев, осажденных на грань (111) (боковую) и на грань (100) подложки. На грани (111) (см. рис. 4) структура поликристаллическая, со случайной ориентацией зерен размером до 5 мкм. На полированной грани (100) (см. рис. 5) формируется прозрачная эпитаксиальная монокристаллическая пленка с характерными ориентированными ступенями роста (террасами) шириной 6—10 мкм и высотой менее 1 мкм. На рис. 5, а показан край полированной грани с осажденной пленкой, а на рис. 5, б — фрагмент в среднем структурно-однородной прозрачной пленки.

Пленка была также исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 5910LV (рис. 6) при небольшом увеличении. Элементный состав в трех точках зондирования (в последовательности сверху вниз) показан в таблице.

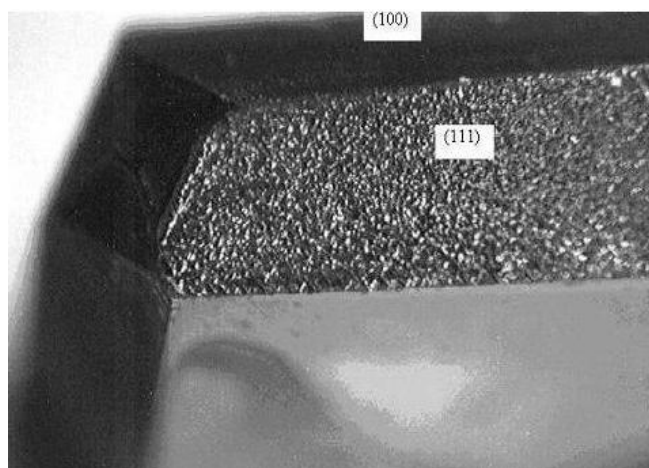
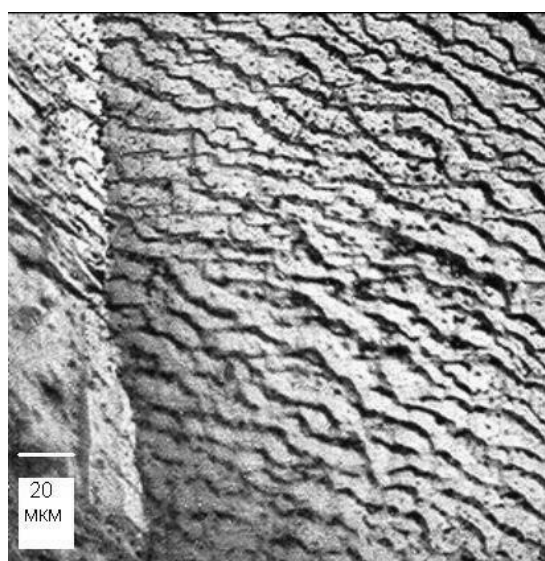
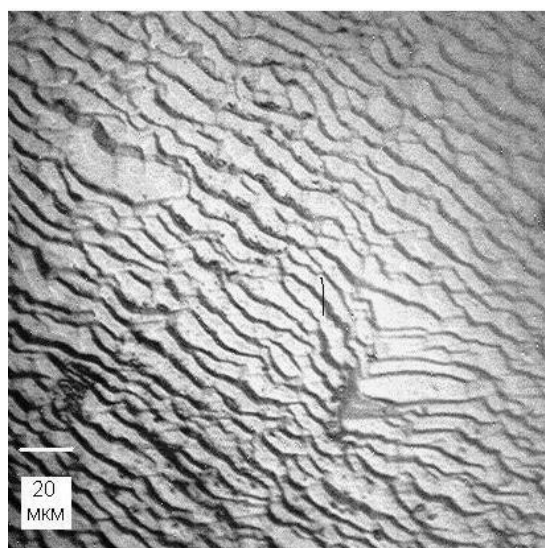


Рис. 4. Фотография осажденной поликристаллической пленки на грань подложки (111)



a



б

Рис. 5. Фрагменты фотографий осажденной эпитаксиальной алмазной пленки на грань подложки (100) (положение фрагментов показано на рис. 1):  
 а — морфология пленки на краю подложки;  
 б — морфология пленки в ее середине

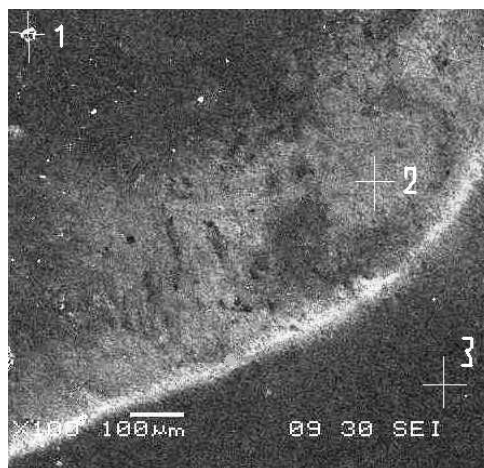


Рис. 6. Изображение участка пленки со сканирующего электронного микроскопа. Места определения элементного состава пленки:

1 — видимое неспецифическое включение в виде горошинки в левом верхнем углу; 2 — центр кадра на структурированной террасами поверхности пленки; 3 — правый нижний угол с более однородной поверхностью осажденной алмазной пленки. Светлая полоса — граница прозрачной алмазной пленки

#	C	O	Si	Cl	Ca
1	76,896	20,915	0,547	0,357	1,284
2	95,963	4,037	—	—	—
3	97,037	2,963	—	—	—

Верхняя точка соответствует неспецифическому образованию на пленке в виде горошины. Нижние точки показывают, что пленка чисто углеродная, примесь кислорода на пленке обязана, скорее всего, адсорбированному кислороду, удаленному вакуумной откачкой из камеры электронного микроскопа.

Качество пленки было подтверждено исследованиями комбинационного рассеяния на КР-спектрометре фирмы Jobin-Yvon модели S3000 наличием единственного узкого пика  $1332\text{ см}^{-1}$  с полушириной пика  $4,4\text{ см}^{-1}$  (рис. 7).

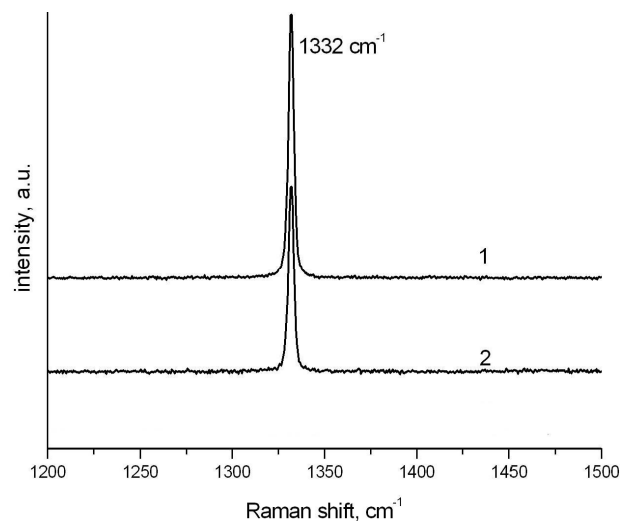


Рис. 7. Спектр комбинационного рассеяния излучения аргонного лазера на осажденной алмазной пленке:

1 — измерение в окрестности точки 3 на рис. 6;  
 2 — измерение в окрестности точки 2 на рис. 6

### Обсуждение результатов эксперимента

В работе [8] были изучены условия для быстрого роста монокристаллов алмаза. В основу анализа кинетики роста положен критерий "пересыщения" реактивной среды радикалами  $\text{CH}_3$ . Пересыщение ответственно за интенсивный рост и качество морфологии получаемого монокристаллического алмаза. Пересыщение является функцией параметров осаждения. Увеличение концентрации метана ведет к увеличению пересыщения и к переходу от одномерной к двумерной модели роста с двумерной нуклеацией, отвечающей ускоренному росту. Показано, что высокая концентрация микроволновой мощности также способствует увеличению пересыщения, которое сопровождается не столько увеличением скорости роста, сколько способствует отличному качеству получаемого материала.

Результаты осаждения монокристаллического алмаза качественно согласуются с выводами работы [8] — отношение метана к водороду в рабочих смесях, варьируемое в большинстве экспериментов в пределах 2—4 % метана (остальное — водород), в данном эксперименте оказалось практически на порядок выше, т. е. 25 %, при высоком качестве морфологии осажденного алмаза. Это можно отнести только за счет высокой концентрации энергии в факельном разряде, которая составляет величину  $\leq 10^3 \text{ Вт/см}^3$ .

Средняя скорость эпитаксиального роста алмазной пленки составила  $\sim 5 \text{ мкм/ч}$ .

В [10] скорость роста алмаза в отдельных кристаллитах в подобных условиях (правда, с меньшим содержанием метана) достигала  $15 \text{ мкм/ч}$ .

Полученное относительно невысокое среднее значение скорости роста монокристаллической пленки объясняется непостоянными во времени условиями роста из-за сканирования поверхности подложки факелом.

Избыток метана ведет к образованию повышенных концентраций радикалов  $\text{C}_2$ , но не приводит в данных условиях к росту графитовой фазы на алмазе. Это позволяет считать, что радикал  $\text{C}_2$ , так же как и  $\text{CH}_3$ , служит строительным материалом алмазной решетки. Это облегчает управление условиями осаждения алмаза, поскольку очевидно, что контролировать процесс роста алмаза по содержанию радикала  $\text{C}_2$  проще, чем по содержанию  $\text{CH}_3$ .

Неожиданным оказалось слабое влияние примесей, присутствующих в технических газах (аргоне и водороде), на качество выращенной пленки.

Морфология пленки указывает на то, что направление "террас" может быть связано с непараллельностью отполированной грани с истинной кристаллографической плоскостью (100). Рост

пленки по толщине становится по этой причине неравномерным в виде террас.

### Заключение

В факельном СВЧ-плазматроне в смеси аргон—водород—метан на грани (100) подложки из синтетического монокристалла алмаза выращены качественные эпитаксиальные монокристаллические алмазные слои. Средняя скорость осаждения составила около  $5 \text{ мкм/ч}$ .

Система для осаждения алмаза с узким СВЧ-факелом удобна для наращивания синтетических монокристаллов алмаза ввиду их небольших размеров (несколько миллиметров в поперечнике), а также высокой концентрации энергии в факеле, позволяющей увеличить степень насыщения рабочей газовой смеси метаном.

Использование бытовых магнетронов и неочищенных технических газов существенно снижает затраты на производство качественных алмазных пленок.

Авторы благодарят А. П. Большакова,  
В. Г. Ральченко, Е. Е. Ашкенази,  
Н. Р. Арутюнян, С. Г. Черноок и Д. Н. Совык  
за помощь в подготовке эксперимента  
и в исследовании его результатов.

### Литература

1. Рич В. И., Черненко М. Б. Неоконченная история искусственных алмазов. — М.: Наука, 1976.
2. Spitsyn B. V., Bouilov L. L., Derjaguin B. V.//J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 219.
3. 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.
4. Спицын Б. В., Алексенко А. Е., Ботев А. А., Буйлов 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.
5. Bachman P. K. In Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films. CRC Press. 1997. Chapter 21. P. 821—850.
6. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике/Электроника: Наука, технологии, бизнес, 2007. № 4. С. 58—67.
7. www.sekitech.biz
8. Achard J., Silva F., Tallaire A., Bonnin X., Lombardi G., Hassouni K., Gicquel A.//J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 6175—6188.
9. Сергейчев К. Ф., Лукина Н. А., Большаков А. П., Ральченко В. Г. и др.//Прикладная физика. 2008. № 6. С. 39—43.
10. Сергейчев К. Ф., Лукина Н. А., Большаков А. П., Арутюнян Н. Р., Власов И. И., Ральченко В. Г.//Прикладная физика. 2009. № 6. С. 107—113.
11. Ральченко В. Г., Савельев А. В., Попович А. Ф., Власов И. И. и др.//Микроэлектроника. 2006. Т. 35. № 4. С. 243—248.

12. Zhou H., Watanabe J., Miyake M. et al.//Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 675—678.

13. Goyettey A. N., Lawler J. E., Anderson L. W. et al.// Plasma Sources Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 149—153.

14. Gorbachev A. M., Muchnikov A. B., Vikharev A. L. et al.// Proc. VI Int. Workshop “Microwave Discharges: Fundamental and applications”, Sept. 11—15, 2006, Zvenigorod, Russia / Ed. Yu. A. Lebedev. — Moscow: Yanus-K. P. 303—308.

## Epitaxial synthesis of diamond layers on a single crystal diamond substrate in the torch microwave plasmatron

*K. F. Sergeichev, N. A. Lukina*

Prokhorov General Physics Institute, 38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia

E-mail: kserg@tpl.gpi.ru

*The epitaxial growth of diamond film was realized at atmospheric pressure on the facet (100) of synthetic diamond single crystal substrate (HPHT) with sizes  $\sim 4 \times 4$  mm under action of the torch microwave discharge, activated by home oven magnetron radiation with power less than 1 kW in gases mixture of argon—hydrogen at high methane content (up to 25 % in relative to hydrogen). It was shown that the torch flame with its diameter  $\sim 2$  mm and microwave power density absorbed in the torch volume  $> 10^3$  W/cm<sup>3</sup> is effective for the epitaxial enlargement of the synthetic single crystal. The structure of the deposited film of high quality with thickness  $\sim 10$  microns was studied by means of optical microscope, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy.*

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

*Keywords:* microwave discharge, diamond, film, microscopy, plasma.

Bibliography — 14 references.

*Received September 16, 2010*