Теплофизика и аэромеханика, 2024, том 31, № 6

УДК 533; 54.057

Газоструйный синтез алмазных покрытий на кремниевых подложках*

А.А. Емельянов, М.Ю. Плотников, Н.И. Тимошенко, И.Б. Юдин

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mails: plotnikov@itp.nsc.ru, vika@itp.nsc.ru

В работе исследуется синтез алмазных покрытий на кремниевых подложках с применением газоструйного метода, в котором используется высокоскоростная струя для транспортировки активированной в СВЧ-разряде смеси газов. Синтез покрытий осуществляется из смеси водорода, метана и аргона. Показана возможность сохранения целостности кремниевой подложки в условиях газоструйного осаждения при высокой температуре. Скорость синтеза алмаза на кремниевой подложке превысила достигнутую ранее в газоструйных экспериментах с активацией в СВЧ-плазме без добавлений аргона, а также при осаждении из смеси водород-метан-аргон при более низких температурах подложки.

Ключевые слова: алмаз, газофазный синтез, СВЧ-разряд, газоструйное осаждение, кремний, аргон.

Введение

СВЧ-излучение для активации газов-предшественников широко используется в газофазном синтезе алмазных покрытий [1 – 3]. Исследованию особенностей этого метода синтеза алмазных покрытий (в англоязычной литературе — Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition (MPCVD)) посвящено большое количество работ [4 – 8]. Активированные компоненты, из которых на поверхности подложки синтезируются алмазные кристаллы, диффундируют к подложке под влиянием градиента концентрации и температуры при слабом влиянии конвекции. Найдено множество конструктивных решений для реализации способов создания плазмы и активации газа в плазменном облаке над подложкой [2, 6, 7]. В настоящее время развивается газоструйная модификация этого метода [9 – 11], основанная на использовании высокоскоростной струи для доставки активированных компонент к подложке. Конструктивной особенностью такого подхода является наличие двух камер: для активации газов (разрядная камера) и для размещения подложки (камера осаждения). Активированная в разрядной камере смесь газов истекает в камеру осаждения через звуковое сопло. Показана возможность достижения таким методом больших скоростей синтеза алмаза из метано-водородной смеси [10]. В публикации [11] были представлены результаты исследования влияния концентрации метана

* Работа выполнена в рамках государственного задания (бюджетный грант № 121031800218-5).

© **Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Тимошенко Н.И., Юдин И.Б., 2024**

в метано-водородной смеси на газоструйный синтез алмаза. В работах [12, 13] проводился численный анализ течений смесей газов, формирующихся в условиях газоструйного осаждения. В исследованиях [9, 14] с помощью численных методов изучался процесс формирования микроволновой плазмы в рассматриваемой конфигурации. В [15, 16] были представлены результаты спектрального и газодинамического исследования плазмы СВЧ-разряда в условиях газоструйного синтеза алмаза и их анализ с целью определения температуры и состава смеси в разрядной камере. Результаты газоструйного осаждения алмазных покрытий на подложки из различных материалов были представлены авторами [17], а в работах [18 – 20] были приведены результаты детального исследования морфологии, состава и строения алмазных покрытий, осажденных газоструйным методом.

К настоящему времени известно, что процесс синтеза алмаза определяется концентрацией атомарного водорода и продуктов разложения метана (прежде всего метила) у поверхности подложки [1, 3, 21]. Образование данных компонент происходит при активации смеси водорода с метаном в СВЧ-разряде. Добавление аргона в смесь газов-предшественников при использовании «классического» метода MPCVD позволяет существенно увеличить скорость синтеза алмаза [5, 8]. Так, авторы [8] отмечают, что в их экспериментах при добавлении 20 % аргона скорость роста систематически повышалась в 2 – 4 раза. Одно из объяснений увеличения скорости синтеза указывает, что причина заключается в интенсификации СВЧ-разряда и, как следствие, повышении температуры смеси газов [5, 8, 16], которые способствуют большей термической диссоциации водорода. При газоструйном подходе добавление аргона также приводит к увеличению скорости синтеза алмаза [16, 22, 23].

Отметим, что одной из особенностей газоструйного осаждения алмазных покрытий является нагрев подложки до высоких температур струей активированного газа. Высокая температура подложки позволяет увеличить скорость роста алмазной пленки, однако при использовании подложек из термически нестойких материалов с низкой теплопроводностью это может приводить к их разрушению. В работе [24] были представлены результаты экспериментального исследования нагрева подложек из молибдена и кремния в условиях газоструйного осаждения алмазных структур с использованием метано-водородной смеси. Известно, что добавление аргона способствует увеличению теплового воздействия потока активированного газа на подложку (в основном за счет увеличения температуры газа в разрядной камере). Для улучшения отвода тепла в работе [23] был предложен охлаждаемый подложкодержатель, в котором размещалась пленка металлического расплава для снижения контактного теплового сопротивления между подложкой и подложкодержателем. Использование расплава в условиях газоструйного осаждения позволило получить алмазное покрытие на кремниевой подложке с сохранением ее целостности при температуре подложки около 1150 K. В то же время в публикациях [1 – 3, 25, 26] предлагалось рассматривать для синтеза алмазных покрытий температуру подложки около 1300 K как обеспечивающую более высокую скорость синтеза по сравнению с низкотемпературными режимами.

Представленная работа является развитием работы [23] и посвящена изучению особенностей газоструйного синтеза алмазного покрытия (полученного из смеси водорода, метана и аргона) на кремниевой подложке при более высоких температурах ее поверхности. Эксперименты проводятся для разного количества подаваемого метана. Полученные образцы алмазных покрытий исследуются методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

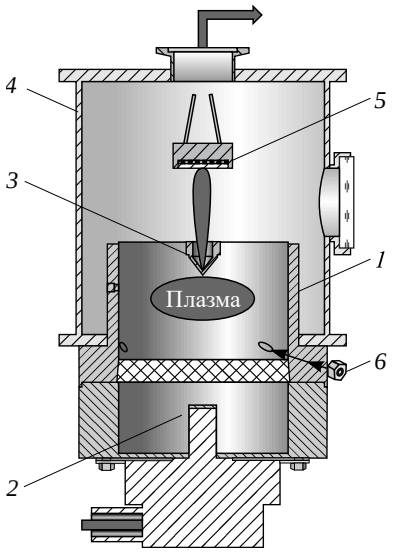

Рис. 1. Схема установки.

1 — разрядная камера, *2* — антенна магнетрона, *3* — сопло, *4* — камера осаждения, *5* — подложка, *6* — канал для подачи газов.

1. Методика газоструйного синтеза алмазных покрытий

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Смесь газов-предшественников поступает через канал *6* в разрядную камеру *1*, где под действием излучения от антенны магнетрона *2* формируется СВЧ-разряд над входом в звуковое сопло *3*. Активированный в СВЧ-разряде газ через сопло *3* истекает в камеру осаждения *4* к водоохлаждаемой подложке *5*, где происходит синтез алмазных структур из активированных компонентов смеси. Для создания плазменного облака применялся магнетрон (3 кВт, 2,45 ГГц). Чистота используемых газов была следующей: водород — 99,99 %, аргон — 99,998 %, метан — 99,9 %. Критический диаметр сопла составлял 2 мм. Подложка устанавливалась на расстоянии 22 мм от критического сечения сопла. Для измерения температуры поверхности подложки применялся пирометр. В качестве подложки использовалась кремниевая пластина толщиной 0,5 мм и размером 10×10 мм. Для улучшения адгезии осаждаемого алмазного покрытия поверхность пластины была карбидизирована методом ионной имплантации ионов CO^+ в приповерхностный слой [27]. Расход подаваемого водорода в экспериментах составлял 8000 sccm, аргона — 1000 sccm. Расход метана менялся от 80 до 200 sccm. Давление в камере осаждения поддерживалось на уровне 80 торр. Эксперименты по осаждению алмазных покрытий выполнялись с использованием оборудования УНУ ВГК ИТ СО РАН (Уникальная научная установка «Вакуумный газодинамический комплекс» Института теплофизики СО РАН). Время осаждения составляло 30 мин. Температура подложки поддерживалась на уровне 1350±50 K.

До начала эксперимента поверхность подложки обрабатывалась струей смеси атомарного и молекулярного водорода, активированной СВЧ-разрядом. Согласно [28], такая обработка способствует улучшению адгезии. Стимуляция зародышеобразования алмаза нанесением на подложку дополнительных центров нуклеации не проводилась. Более детальное описание экспериментальной установки можно найти в работах [11, 15, 23]. Особенности методики газоструйного осаждения алмазных покрытий на кремниевых подложках приводились в работе [23].

Полученные образцы алмазных покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi S-3400N в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектрометр LabRAM HR Evalution HORIBA, длина волны лазера — 514 nm).

2. Результаты экспериментов и их обсуждение

В ходе исследования был выполнен ряд экспериментов по газоструйному синтезу алмазных покрытий на кремнии из смеси водорода и аргона с разным количеством

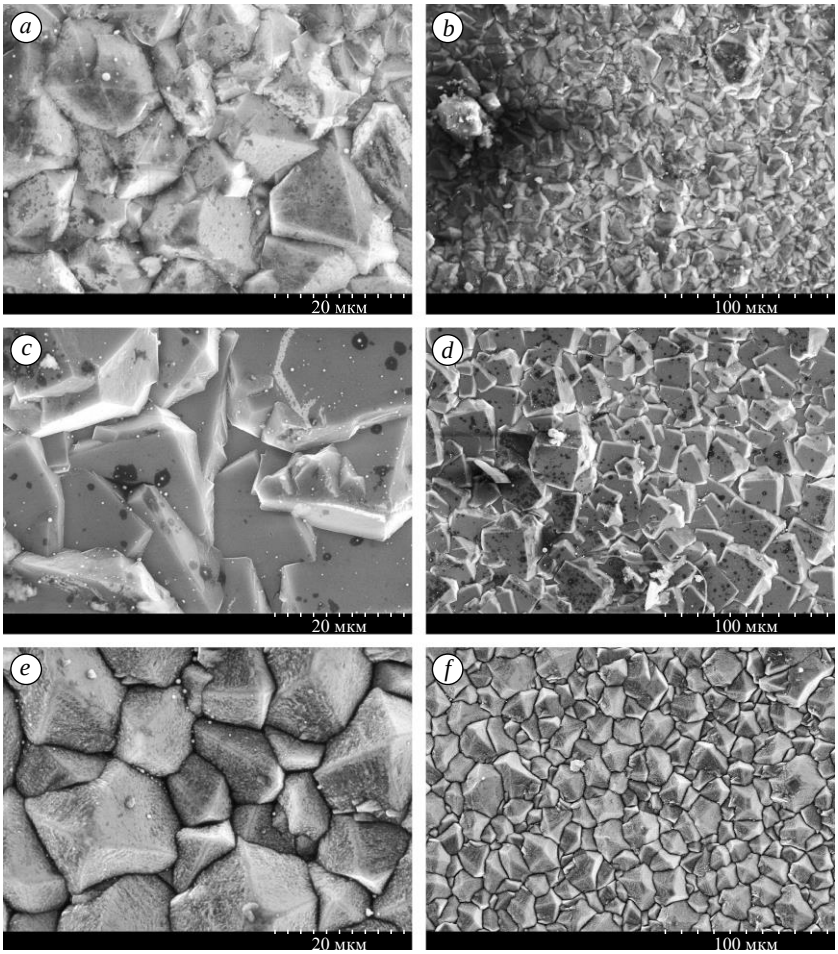

Рис. 2. СЭМ-фотографии с разным увеличением полученных образцов.
Q = 80 (*a*, *b*), 120 (*c*, *d*), 200 (*e*, *f*) sccm; время осаждения — 30 мин.

подаваемого метана. Используемая методика осаждения позволила сохранить целостность кремниевых подложек в рассматриваемых условиях.

На рис. 2 представлены характерные СЭМ-изображения алмазных покрытий с разным увеличением. В отличие от традиционных микрокристаллических пленок алмаза, получаемых методом MPCVD, где кристаллы плотно растут в виде колонн, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки [29], при использовании газодинамического способа доставки активных частиц к подложке образуются алмазные пленки, состоящие из хаотично ориентированных индивидуальных частиц микронного размера [18]. В проведенных экспериментах за 30 минут на подложках образовывалось сплошное покрытие, состоящее из алмазных кристаллов различной структуры и размеров. Отметим существенное влияние концентрации метана в подаваемой смеси на формирование кристаллов. Рост расхода метана с 80 до 120 sccm привел к значительному увеличению размеров кристаллов (средние размеры кристаллов в центральной области осаждения увеличились с 40 до 55 мкм). Дальнейшее увеличение расхода метана не привело к большему размеру алмазов (средние размеры кристаллов в центральной области осаждения составили 42 мкм для подачи метана 200 sccm).

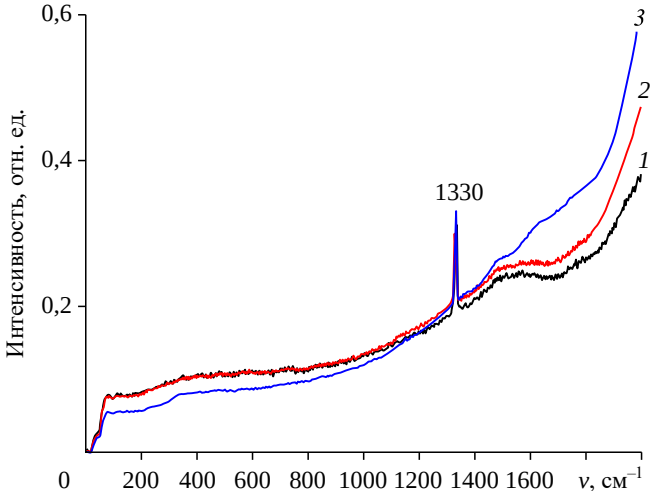

Рис. 3. КРС-спектры поверхности образцов, полученных при расходах метана Q = 80 (*1*), 120 (*2*), 200 (*3*) sccm.

На рис. 3 приведены КРС-спектры поверхности образцов. В спектрах присутствует линия алмаза с волновым числом ν = 1330 см$^{-1}$, которая свидетельствует о наличии алмазного покрытия во всех трех образцах. Представленные спектры показывают, что при добавлении аргона газоструйный метод позволяет получать алмазные покрытия с высокой степенью кристалличности при расходе метана 1 – 2 % от расхода водорода.

Для оценки скорости роста алмазных пленок были проведены измерения размеров граней кристаллов и толщины осажденного покрытия. Измерение толщины алмазного покрытия выполнялось толщинометром TESA DIGICO 10, имеющим погрешность 2 мкм. На рис. 4 представлены максимальный размер кристаллов и максимальная толщина покрытия в образцах, полученных с различным количеством подаваемого метана. Видна корреляция между размерами кристаллов и толщиной осажденного покрытия. Наибольшая скорость синтеза была достигнута при расходе метана 120 sccm. Для остальных расходов метана скорости синтеза имели близкие значения. Приведенные зависимости аналогичны данным, полученным при осаждении газоструйным методом на кремниевые подложки при более низкой температуре [23]. Отметим, что повышение температуры подложки позволило увеличить скорость роста алмазных пленок на 25 % по сравнению с данными [23].

В работе [24] при газоструйном осаждении алмазного покрытия сохранность кремниевой подложки удалось обеспечить только в «слабом» режиме осаждения: расход водорода и метана составлял соответственно 7000 sccm и 70 sccm, давление в камере осаждения — 40 торр, температура подложки — около 1300 K. Таким образом, скорость синтеза составила всего 20 мкм в час (по размеру кристалла).

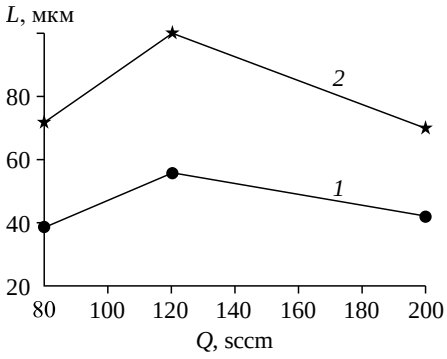

Рис. 4. Зависимость максимального размера кристаллов (*1*) и максимальной толщины покрытия (*2*) от количества подаваемого метана Q. Время осаждения — 30 мин.

Результаты анализа СЭМ-фотографий и рамановских спектров осажденных структур для метановодородной смеси показывают, что при подаче метана больше 1,25 % от расхода водорода ухудшается качество алмазной пленки [11] при использовании газоструйного метода. Добавление аргона меняет ситуацию — при большем процентном расходе метана количество сопутствующего графита в осажденном покрытии невелико. Отметим, что при подаче 200 sccm метана поверхность кристаллов алмаза становится пористой.

Температура подложки оказывает значительное влияние на морфологию и строение алмазных пленок, а также на скорость синтеза [1, 5, 26, 28 – 31]. В частности, повышение температуры подложки способствует усиленному зародышеобразованию субмикронных кристаллов алмаза [26, 30, 31], которые могут являться строительными блоками для микрокристаллов. Концентрация углерода также оказывает влияние на рост алмазных пленок. Так, в работе [32] было установлено увеличение скорости роста алмазных пленок на кремниевых подложках, осаждаемых MPCVD-методом, при увеличении как концентрации метана в метановодородной смеси, так и температуры подложки. При этом увеличение температуры подложки оказывало более существенное влияние на скорость роста. Максимальная скорость роста (8,5 мкм/час) была достигнута при 940 °C и концентрации метана 4 %. Авторы [32] также отметили взаимное влияние температуры подложки и концентрации метана: для сохранения морфологии поверхности осаждаемой пленки температуру подложки следует повышать с увеличением концентрации углерода.

При газоструйном осаждении температура подложки также оказывает значительное влияние на морфологию и строение алмазных пленок. В частности, в работе [18] было показано, что увеличение температуры подложки приводит к укрупнению кристаллов алмаза и возрастанию их плотности на подложке, при этом отмечалось улучшение качества и чистоты поверхности кристаллов. Этим можно объяснить увеличение скорости синтеза в настоящей работе по сравнению с результатами [23]. Отметим, что в исследовании [16] была получена скорость осаждения алмазного покрытия 200 мкм/час на молибденовой подложке при подаче 160 sccm метана при аналогичных расходах газов и давлении в камере осаждения и близкой температуре подложек.

Для синтеза при повышенной температуре потребовалось изменить тепловой контакт крепления кремниевой подложки по сравнению с условиями [23]. В экспериментах в качестве расплава использовался оловянный припой. Расплавляясь, жидкий металл растекался в тонкую пленку, улучшая тепловой контакт между поверхностями подложки и охлаждающего основания. При этом малая толщина пленки обеспечивала равномерный отвод тепла от подложки и низкий тепловой барьер.

Достигнутая в экспериментах скорость синтеза алмазов значительно превысила скорость [10, 11, 24], полученную газоструйным методом в близких условиях из смеси водорода с метаном. Таким образом, и добавление аргона, и увеличение температуры подложки приводят к заметному увеличению скорости роста алмазного покрытия без снижения его качества.

Заключение

Работа посвящена развитию газоструйного метода синтеза алмазных покрытий из активированной в СВЧ-разряде смеси газов-предшественников, включающей водород, метан и аргон. В ходе исследования был получен ряд образцов алмазных покрытий на подложках из карбидизированного кремния при использовании различных концентраций

метана в подаваемой смеси. Применяемая методика позволила сохранить целостность подложки в условиях высокотемпературного синтеза. Полученные образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Проведенный газоструйный синтез из смеси водород-аргон-метан позволил получить алмазные покрытия со скоростью роста до 200 мкм в час. Эта скорость осаждения существенно выше, чем при осаждении из метановодородной смеси при близкой температуре подложки и при осаждении из смеси водород-метан-аргон при более низкой температуре подложки.

Список литературы

1. **May P.W.** Diamond thin films: a 21st-century material // Philos. Trans. Rog. Soc. London. Ser A. 2000. Vol. 358. P. 473–495.
2. **Сергейчев К.Ф.** Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов (обзор) // Успехи прикл. физики. 2015. Т. 3, № 4. С. 342–376.
3. **Хмельницкий Р.А.** Перспективы выращивания монокристаллического алмаза большого размера // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185, № 2. С. 143–159.
4. **Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Lobaev M.A., Radishev D.B.** Multimode cavity type MPACVD reactor for large area diamond film deposition // Diam. Relat. Mater. 2018. Vol. 83. P. 8–14.
5. **Tallaire A., Achard J., Silva F., Brinza O., Gicquel A.** Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: recent achievements and remaining challenges // Comptes Rendus Physique. 2013. Vol. 14. P. 169–184.
6. **Butler J.E., Mankelevich Y.A., Cheesman A., Ma J., Ashfold M.N.R.** Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. Vol. 21. P. 364201-1–364201-20.
7. **Ralchenko V.G., Inyushkin A.V., Shu G. et al.** Thermal conductivity of diamond mosaic crystals grown by chemical vapor deposition: thermal resistance of junctions // Phys. Rev. Applied. 2021. Vol. 16. P. 014049-1–014049-20.
8. **Bolshakov A.P., Ralchenko V.G., Yurov V.Y. et al.** High-rate growth of single crystal diamond in microwave plasma in CH_4/H_2 and CH_4/H_2/Ar gas mixtures in presence of intensive soot formation // Diam. Relat. Mater. 2016. Vol. 62. P. 49–57.
9. **Rebrov A.K., Bobrov M.S., Emelyanov A.A. et al.** Experience in the synthesis of diamond from a supersonic microwave plasma jet // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2019. Vol. 7, No. 2. P. 131–137.
10. **Ребров А.К., Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Тимошенко Н.И., Юдин И.Б.** Синтез алмаза из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы // Докл. АН. Физика, техн. науки. 2020. Т. 490, № 1. С. 48–51.
11. **Emelyanov A.A., Pinaev V.A., Plotnikov M.Yu. et al.** Effect of methane flow rate on gas-jet MPCVD diamond synthesis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. Vol. 55. P. 205202-1–205202-11.
12. **Ребров А.К., Емельянов А.А., Плотников М.Ю. и др.** Влияние расхода смеси газов на процесс синтеза алмаза из высокоскоростного потока сверхвысокочастотной плазмы // Прикл. механика и технич. физика. 2020. Т. 61, № 5. С. 158–167.
13. **Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Ребров А.К., Тимошенко Н.И., Юдин И.Б.** Использование сверхзвуковой струи газа, активированного в микроволновом разряде, для осаждения алмаза // Изв. РАН. МЖГ. 2021. № 1. С. 106–114.
14. **Hrebtov M.Yu., Bobrov M.S.** Numerical optimization of hydrogen microwave plasma reactor for diamond film deposition // J. Phys: Conf. Ser. 2019. Vol. 1359. P. 012010-1–012010-6.
15. **Емельянов А.А., Пинаев В.А., Плотников М.Ю. и др.** Оптические и газодинамические измерения в потоке плазмы СВЧ разряда в условиях газоструйного синтеза алмаза // Прикл. механика и технич. физика. 2022. Т. 63, № 3. С. 54–61.
16. **Емельянов А.А., Пинаев В.А., Плотников М.Ю. и др.** Влияние аргона на газоструйный синтез алмазных покрытий из смеси H_2+CH_4+Ar, активированной в СВЧ-разряде // Теплофизика и аэромеханика. 2023. Т. 30, № 3. С. 417–426.
17. **Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Тимошенко Н.И., Юдин И.Б.** Газоструйный MPCVD синтез алмазных покрытий на подложках из различного материала // Докл. АН ВШ РФ. 2023. № 3 (60). С. 7–19.
18. **Федосеева Ю.В., Городецкий Д.В., Макарова А.А. и др.** Влияние температуры молибденовых подложек на строение алмазных покрытий, полученных методом газофазного осаждения из высокоскоростного потока СВЧ-плазмы // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62, № 1. С. 157–166.

19. Yelisseyev A.P., Emelyanov A.A., Rebrov A.K. et al. Structure of a diamond deposited from microwave plasma by a new gas-jet method // Intern. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2021. Vol. 94. P. 105386-1–105386-11.

20. Федосеева Ю.В., Городецкий Д.В., Баскакова К.И. и др. Газофазный синтез легированной азотом алмазной пленки из высокоскоростного потока микроволновой плазмы // Журнал структурной химии. 2022. Т. 63, № 7. С. 1049–1059.

21. Ребров А.К. Возможности газофазного синтеза алмазных структур // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187, № 2. С. 193–200.

22. Ребров А.К., Емельянов А.А., Пинаев В.А. и др. Газоструйный синтез алмазных покрытий из смеси H_2+CH_4+Ar, активированной в СВЧ-разряде // Докл. РАН. Физика, техн. науки. 2022. Т. 505, № 1. С. 45–49.

23. Емельянов А.А., Плотников М.Ю., Тимошенко Н.И., Юдин И.Б. Газоструйный синтез из активированной в СВЧ-разряде смеси H_2 + CH_4 + Ar алмазных покрытий на кремниевых подложках // Прикл. механика и технич. физика. 2023. Т. 64, № 5. С. 17–26.

24. Emelyanov A.A., Plotnikov M.Yu., Timoshenko N.I., Yudin I.B. Effective cooling of substrates with low thermal conductivity under conditions of gas-jet MPCVD diamond synthesis // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2119, No. 1. P. 012119-1–012119-6.

25. Spitsyn B.V., Alexenko A.E. Chemical crystallization of diamond and the diamond coating deposition from gas phase // Protection of Metals. 2007. Vol. 43, No. 5. P. 415–431.

26. Das D., Singh R.N. A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films // Intern. Materials Reviews 2007. Vol. 52, No. 1. P. 29–64.

27. Tarkov S.M., Antonov V.A., Podlesny S.N. et al. Application of gas-jet MPCVD polycrystalline diamond films on silicon in quantum magnetometry // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2119. P. 012120-1–012120-6.

28. Borges C.F.M., Schelz S., Martinu L., Moisan M. Adhesion of CVD diamond films on silicon substrates of different crystallographic orientations // Diam. Relat. Mater. 1996. Vol. 5. P. 1402–1406.

29. Polyakov O.V., Gorodetskii D.V., Okotrub A.V. The effect of number of carbon atoms in a molecular precursor on the crystallite size in diamond films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition // Tech. Phys. Lett. 2013. Vol. 39. P. 501–504.

30. Battaile C.C., Srolovitz D.J., Oleinik I.I. et al. Etching effects during the chemical vapor deposition of (100) diamond // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111 P. 4291–4299.

31. Chu C.J., Hauge R.H., Margrave J.L., D'Evelyn M.P. Growth kinetics of (l00), (1l0), and (111) homoepitaxial diamond films // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 61, No. 12. P. 1393–1395.

32. Weng J., Wang J.H., Dai S.Y. et al. Preparation of diamond films with controllable surface morphology, orientation and quality in an overmoded microwave plasma CVD chamber // Appl. Surface Sci. 2013. Vol. 276. P. 529–534.

Статья поступила в редакцию 13 мая 20243 г.,
после доработки — 3 июля 2024 г.,
принята к публикации 8 ноября 2024 г.