

УДК [539.216.546.26+666.233]:621.3.049.77

*В.К. ГОНЧАРОВ, Г.А. ГУСАКОВ, М.В. ПУЗЫРЕВ*

**НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА  
И АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**



**Виктор Константинович Гончаров** - доктор физико-математических наук, профессор. Заведующий лабораторией лазерной плазмодинамики НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Область научных интересов: взаимодействие мощного лазерного излучения с веществом. Автор более 180 научных работ.

**Григорий Анатольевич Гусаков** - кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией функциональных материалов электроники НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Область научных интересов: рост кристаллов, физика и техника высоких давлений. Автор более 70 научных работ.

**Михаил Валентинович Пузирев** - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории лазерной плазмодинамики НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Область научных интересов: взаимодействие мощного лазерного излучения с веществом. Автор более 60 научных работ.

The large high-quality synthesis technology of diamond is developed. These monocrystals can be considered as a base material for a creation of various electronic devices.

Diamond-like carbon coatings are experimentally produced by method of laser deposition on different materials (metal, dielectric and semiconductor). This method of the films deposition on a surface of sawing disks, previously charging by an ultrasound, allows producing the tool with higher operational characteristics.

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и изучению различных новых углеродных материалов: искусственных алмазов, алмазоподобных углеродных пленок, карбонов, фуллеренов, фуллеритов и др. Искусственные материалы и покрытия можно создавать с наперед заданными свойствами, что увеличивает перспективу применения таких материалов в различных областях науки и техники.

Искусственные алмазы и алмазоподобные углеродные пленки привлекают повышенное внимание в качестве перспективного базового материала для микроэлектроники, оптики и точной механики, что обусловлено высокими показателями их твердости, теплопроводности, удельного сопротивления, оптической прозрачности в УФ- и видимом диапазонах спектра, химической и абразивной устойчивости, а также возможностью управлять физико-химическими характеристиками покрытий в процессе роста [1,2]. Алмазоподобные углеродные пленки могут быть использованы и как диэлектрические слои в МДП-структурках [3].

Долгое время расширение областей применения алмаза в технике (особенно в микроэлектронике) сдерживалось чрезвычайно высокой ценой на природные кристаллы и отсутствием достаточного количества сырья требуемого качества. Для природных алмазов характерен очень широкий интервал дефектности. Большинство кристаллов содержит значительное количество (более  $10_{19}$  см<sup>-3</sup>) фоновых примесей. Беспримесные кристаллы типа Ia встречаются редко и, как правило, имеют блочное строение. Средняя плотность дислокаций в таких кристаллах составляет  $10_7$  см<sup>-2</sup>. Для высококачественных природных алмазов этот показатель находится на уровне  $10_2 \pm 10_3$  см<sup>-2</sup>. Но такие кристаллы встречаются крайне редко. В результате в микроэлектронике используется менее 0,01 % добываемых алмазов. Решить проблему дефицита природного алмазного сырья для нужд оптики и микроэлектроники можно только путем развития технологий синтеза крупных кристаллов алмаза.

Наряду с синтезом искусственных алмазов большое внимание уделяется получению и изучению алмазоподобных углеродных пленок различного структурного состояния (аморфные, кристаллические, имеющие различное соотношение  $sp_2$  и  $sp_3$  углеродных связей и т. д.) [4, 5] и состава (содержащие водород, азот, кремний и другие элементы) [6, 7]. Интерес к таким пленкам объясняется неординарным сочетанием таких их физико-химических свойств, как химическая инертность, большая ширина запрещенной зоны, низкий коэффициент трения, нечувствительность к магнитному полю, биосовместимость и возможность изменения их свойств в широких пределах.

Перспективы синтетических алмазоподобных покрытий для электронной промышленности связаны не только с непосредственной защитой структуры микроэлектронных элементов, но и с расширением функциональных качеств формируемых приборов. Композиционные системы на основе нанесенных на диэлектрическую матрицу наноразмерных структур, состоящих из слоев различного аллотропного состояния углерода и отличающихся особенностями транспорта заряда и спинов, могут стать базовым материалом наноэлектроники уже в недалеком будущем [8].

В настоящей работе дан краткий обзор последних исследований, проводившихся в БГУ в области разработки технологий синтеза монокристаллов алмаза и алмазоподобных углеродных пленок для последующего использования их в микроэлектронике.

Синтез кристаллов алмаза проводился на базе РУП «Адамас БГУ» - одном из крупнейших промышленных предприятий, работающих в данной области. Выращивание кристаллов осуществлялось методом температурного градиента с использованием аппаратов высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС-технология) [9, 10]. Примесный состав выращенных кристаллов исследовался методом ИК-спектроскопии. Спектры поглощения света в диапазоне  $2\text{--}25$  мкм регистрировали при помощи Фурье ИК-спектрометра Nicolet 460 (Nicolet, США). Степень структурного совершенства синтетических алмазов исследовали методами селективного травления и комбинационного рассеяния света (КРС). Для визуализации протяженных дефектов кристаллы алмаза обрабатывали в расплаве  $\text{KNO}_3$  при  $993$  К в течение 30 мин.

Спектры КРС регистрировали при комнатной температуре с помощью КР-спектрометра Specl403 (Spex, США) по схеме обратного рассеяния при возбуждении излучением  $\text{Ar}^+$ -лазера ( $\lambda = 514,5$  нм). Мощность излучения на образце  $0,3\pm0,4$  Вт при диаметре возбуждающего пучка  $\sim 10$  мкм, спектральная полуширина щелей спектрометра  $0,3$  см $^{-1}$ . Спектры из каждой точки образца регистрировали за пять сканирований. В указанных условиях эксперимента ошибка воспроизведимости положения максимума и полуширины полосы КР первого порядка составляет  $0,1$  см $^{-1}$  и  $0,02$  см $^{-1}$  соответственно.

Кристаллы алмаза, выращенные по базовой технологии синтеза, содержат примесь азота в диапазоне концентраций  $1,5\pm3 \cdot 10$  см $^{-3}$ . Примесь азота содержится как в форме одиночных атомов в положении замещения (С-дефект), так и в форме пар атомов в соседних узлах решетки (А-дефект) (рис. 1, кривая 1) и относится к типу lab по физической классификации [11].

Плотность дислокаций в этих кристаллах лежит в диапазоне  $10_3\pm10_5$  см $^{-2}$  (рис. 2 *а* и *б*). Проведенные исследования показали, что основными центрами зарождения дислокаций в синтетических алмазах являются области с большим градиентом концентрации примесей (границы секторов роста, призатравочная область и т. д.) и включения среды кристаллизации. Таким образом, для снижения плотности дислокаций в выращиваемых кристаллах необходимо решить задачи уменьшения концентрации примесей и минимизации трехмерных нарушений структуры (включения, секториальная и зональная неоднородности). Снижение содержания примесей в выращиваемых кристаллах алмаза достигалось путем проведения предварительной очистки исходной шихты от газовых примесей и отказа от использования никеля в качестве основной составляющей металла-катализатора.

В проведенных экспериментах нами были использованы катализаторы на основе железа и кобальта, которые, по данным [12], имеют на порядок меньший коэффициент захвата. Задача минимизации трехмерных нарушений структуры была решена путем внедрения автоматизированной системы управления процесс-

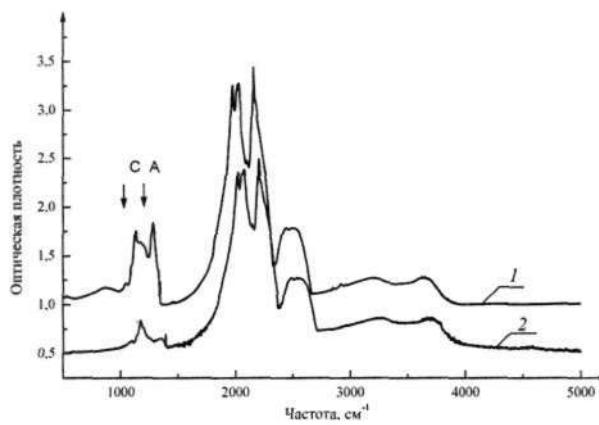


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения кристаллов синтетического алмаза, выращенных по базовой (1) и по модернизированной (2) технологиям.

Стрелками указаны полосы, соответствующие примеси азота в форме С- и А-дефектов

сом синтеза алмаза. Разработанные алгоритмы управления параметрами синтеза позволили повысить стабильность термобарических условий в зоне роста алмаза и, как следствие, снизить вероятность захвата включений среды кристаллизации.

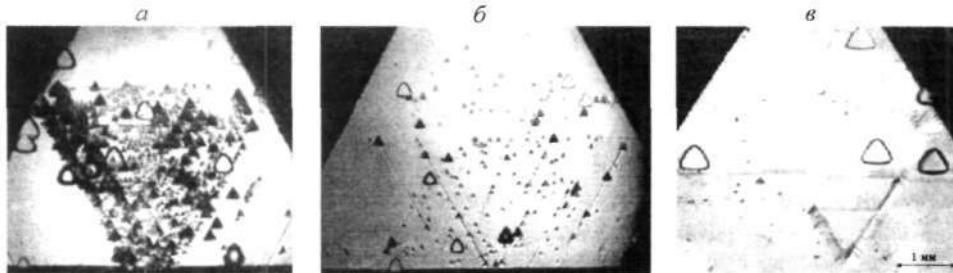


Рис. 2. Микрофотографии граней (111) кристаллов синтетического алмаза после обработки в расплаве  $\text{KNO}_3$ : *a* и *б* – кристаллы, выращенные по базовой технологии; *в* – по модернизированной технологии

Появилась также возможность проводить синтез кристаллов в непосредственной близости от линии равновесия алмаз – графит. Известно [11], что вблизи этой линии развиваются преимущественно грани октаэдра, т. е. в таких кристаллах секториальная неоднородность распределения примесей минимальна. Спектральные характеристики кристаллов алмаза, выращенных по модернизированной технологии, приведены на рис. 1 (кривая 2). Видно, что концентрация примеси азота в них снизилась в 3÷5 раз и находится в диапазоне  $5\div 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , причем кристаллы содержат примесь азота только в форме С-дефектов и относятся к чистому типу Ib по физической классификации. На рис. 2 *в* приведена характерная фотография грани (111) такого кристалла массой около 1 карата после обработки в расплаве  $\text{KNO}_3$ . Хорошо видно, что грань содержит всего две дислокации и два дефекта упаковки. По аналогии с монокристаллами кремния такие образцы можно отнести к бездислокационным кристаллам.

Еще одним весьма эффективным методом определения степени совершенства кристаллической решетки алмаза является метод КРС. Спектр КРС монокристалла алмаза состоит из узкой линии первого порядка, имеющей частоту  $1332 \text{ см}^{-1}$ , и значительно менее интенсивной широкой полосы второго порядка. Примеси, дефекты, внутренние напряжения в кристалле приводят к увеличению полуширины линии  $1332 \text{ см}^{-1}$ , сдвигу ее по частоте и к появлению в спектре КРС дополнительных широких полос [13]. Таким образом, полуширину этой линии можно использовать в качестве критерия совершенства кристаллической структуры алмаза. Для большинства природных алмазов этот показатель, измеренный при комнатной температуре, лежит в диапазоне  $3\div 6 \text{ см}^{-1}$ . Для кристаллов с низким содержанием примеси (тип IIa) значение этого фактора менее  $2,5 \text{ см}^{-1}$ . Минимум полуширины линии  $1332 \text{ см}^{-1}$ , зафиксированный для наиболее совершенного природного кристалла типа IIb, составляет  $1,65 \text{ см}^{-1}$  [14]. Проведенные исследования показали, что для кристаллов алмаза, выращенных по базовой технологии, значения полуширины лежат в интервале  $1,9\div 2,2 \text{ см}^{-1}$ , для кристаллов, выращенных по модернизированной технологии, полуширина заметно меньше –  $1,70\div 1,85 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), что свидетельствует о высокой степени совершенства монокристаллов синтетического алмаза.

Таким образом, разработанная технология синтеза позволяет получать крупные высококачественные монокристаллы алмаза, которые могут служить базовым материалом для создания различных электронных устройств.

В настоящее время алмазоподобные пленки получают деструкцией углеводородов в тлеющем или ВЧ-разряде либо распылением графита ионами инерт-

ного газа с помощью дуоплазмотрона с сепарацией пучка по энергиям и т. д. При любом источнике осаждения наличие в пучке ионов углерода, энергия которых выше 50 эВ, приводит к смещению процесса в сторону образования графита. Применение подобных источников для получения качественных пленок предполагает определенные параметры для вакуума, энергии потока, температуры подложки (требуется охлаждение для предотвращения графитизации пленки). Наличие любого постороннего газа приводит к захвату его пленкой и, как следствие, к ее дефектности.

В последнее время все более актуальным становится поиск оптимальных режимов формирования однородных по составу и совершенных по структуре алмазоподобных углеродных пленок, в том числе методом импульсного лазерного испарения графита в вакууме, для которого характерны чистота процесса (нет инородных газов), простота, воспроизводимость и большая производительность. Кроме того, использование импульсных лазеров для напыления пленок из-за очень короткого времени взаимодействия излучения с веществом позволяет снизить требования и к вакууму.

Схема экспериментальной установки описана в [15]. В качестве воздействующего использовалось излучение неодимового лазера с длиной волны 1,06 мкм. Энергия лазерного импульса  $E$  варьировалась от 2 до 8 Дж, длительность импульса во всех экспериментах составляла 30 нс, площадь пятна облучения на графитовой мишени составляла приблизительно 250 мм<sup>2</sup>. Графитовая мишень находилась под углом 45° к оси излучения воздействующего лазера. В направлении нормали к поверхности мишени на расстоянии 100 мм располагались подложки.

Толщину пленок измеряли на эллипсометре WVASE, коэффициенты пропускания - на спектрометре Specord M40 фирмы Carlzeiss, слоевое содержание атомов углерода - на электростатическом ускорителе производства фирмы High Voltage Engineering Europa (HVEE) AN-2500. Спектры комбинационного рассеяния образцов получены на SPEX RAMALOG при следующих параметрах: длина волны лазера 514 нм, мощность лазерного излучения на образце 0,2 Вт, диаметр лазерного пучка на образце ~10 мкм, спектральная ширина входных щелей 5 см<sup>-1</sup>.

Таким методом были нанесены алмазоподобные пленки на распиловочные диски, в рабочие поверхности которых предварительно внедряли алмазные зерна методом ультразвукового шаржирования. Пленка связывала алмазные зерна с основой и между собой. Сравнительные испытания дисков, на которые в качестве упрочняющей поверхности была нанесена алмазоподобная пленка методом лазерного напыления, с дисками, полученными механическим шаржированием, показали: при распиливании природного алмаза в первом случае качество обрабатываемых поверхностей повышается, стойкость дисков увеличивается в 1,5 раза, а температура в зоне распила снижается на 30–40 %. Особенно заметно это проявляется при распиливании крупных кристаллов [16].

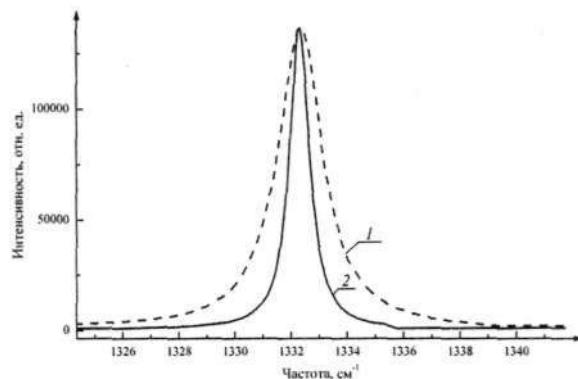


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов синтетического алмаза, выращенных по базовой (1) и по модернизированной (2) технологиям

Для определения состава и параметров получаемых таким образом алмазоподобных пленок напыление производилось на кварцевые, стеклянные, кремниевые и бронзовые (БрОФ 6.5-0.15) пластины.

Эксперименты показали, что при одинаковых условиях осаждения (количество лазерных импульсов - 100, температура подложки - 225 °C, энергия воздействующего лазерного излучения - 5 Дж, давление остаточных газов в вакуумной камере -  $8 \cdot 10^{-4}$  Па) пленка, осажденная на стеклянную подложку, является более прозрачной, чем на кварцевой подложке, в диапазоне длин волн  $300 \pm 900$  нм.

Величина коэффициента пропускания может сильно зависеть от толщины осажденного покрытия. Поэтому были проведены исследования толщины алмазоподобной пленки при разной величине энергии воздействующего лазерного излучения, а также типа используемой подложки (количество лазерных импульсов - 100, температура подложки - 225 °C, энергия воздействующего лазерного излучения составляла  $2 \pm 8$  Дж, давление остаточных газов в вакуумной камере -  $2 \cdot 10^{-3}$  Па). Как видно из рис. 4, при энергии воздействующего лазерного излучения 5 Дж толщина покрытия не сильно зависит от типа подложки, однако существенным образом изменяется при разных энергиях лазера. Для измерения слоевого содержания атомов углерода в нанесенных алмазоподобных углеродных пленках на кремниевые подложки использовался метод резерфордовского обратного рассеяния ионов He<sup>+</sup>. Данный метод показал, что толщина такой пленки составляет  $\approx 65$  нм [15].

При изучении алмазоподобных пленок одним из наиболее информативных методов при определении особенности их структуры является метод комбинационного рассеяния. Цель данных исследований - определение изменения фазового состава пленок в зависимости от типа материала подложки. Полученные спектры комбинационного рассеяния аппроксимировались кривыми Лоренца, рассчитывались положения максимумов и их отношение.

Большое количество экспериментально видимых спектров комбинационного рассеяния аморфных углеродов может интерпретироваться при помощи феноменологической трехступенчатой модели, которая определяет переход углерода по траектории от графита к тетраэдрическому аморфному углероду (ta-C), состоящей из трех стадий [17]:

- а) графит → нанокристаллический графит (nc-C);
- б) нанокристаллический графит → аморфный углерод (a-C);
- в) a-C → ta-C ( $\rightarrow \sim 100\% sp_3$ , дефектный алмаз).

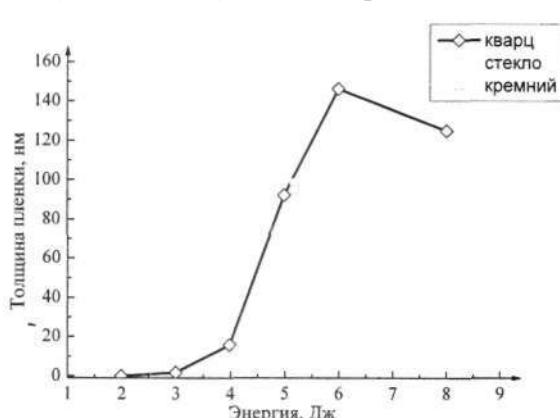


Рис. 4. Зависимость толщины алмазоподобной пленки от энергии воздействующего лазерного излучения для разных типов подложек

Для простоты будем рассматривать изменение положения *G* пика и отношения  $I_D/I_G$  (таблица).

Как видно из таблицы и [17], структура пленки, осажденной на стеклянную подложку, представляет собой грань перехода между структурой графита и нанокристаллическим графитом. Пленки, осажденные на кварц, бронзу и кремний, имеют структуру, промежуточную между нанокристаллическим графитом и аморфной углеродной пленкой, причем со-

держание  $sp_3$  гибридизированными атомами углерода составляет от 10 до 20 %. Отметим наличие в спектрах комбинационного рассеяния ярко выраженных пиков в районе 1332  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в осажденных пленках алмазной фазы [18].

#### Результаты аппроксимации спектров комбинационного рассеяния кривыми Лоренца

$I_D, \text{см}^{-1}$	$I_G, \text{см}^{-1}$	$I_D/I_G$
<b>Стекло</b>		
1350	1579	0,57
<b>Кварц</b>		
1327	1544	0,42
<b>Бронза</b>		
1330	1529	0,86
<b>Кремний</b>		
1430	1561	0,72

Таким образом, в результате проведенных исследований с использованием метода лазерного нанесения экспериментально получены алмазоподобные углеродные покрытия на различных материалах (металл, диэлектрик, полупроводник). Показано, что толщина покрытия существенным образом не зависит от типа подложки, а на ее величину оказывают влияние условия осаждения (плотность мощности воздействующего лазерного излучения, температура подложки, тип графита).

Установлено, что, используя лазерное нанесение алмазоподобных пленок на поверхности распиловочных дисков, предварительно шаржированных ультразвуком, удается получить инструмент с более высокими эксплуатационными характеристиками. Эту технологию можно также применять и для создания обрабатывающих поверхностей ограночных дисков.

Кроме того, найдены условия получения алмазоподобных углеродных покрытий на стеклянных и кварцевых подложках с удовлетворительным коэффициентом пропускания в видимом диапазоне длин волн и хорошей адгезией.

В целом полученные результаты позволяют утверждать, что лазерное нанесение алмазоподобных пленок является весьма перспективным методом создания различных углеродных покрытий для нужд микроэлектроники.

В заключение следует отметить, что в БГУ создана серьезная база для развития работ в области алмазной электроники. Это - технология и соответствующее производство для синтеза крупных высококачественных монокристаллов алмаза, которые могут рассматриваться в качестве базовых для разработки различных электронных устройств на алмазе. Благодаря высокой степени структурного совершенства данные кристаллы являются также подходящим материалом для изготовления ориентированных алмазных подложек, на которых можно наращивать гомоэпитаксиальные алмазные пленки. Синтез таких пленок рассматривается в настоящее время как одно из наиболее перспективных направлений алмазной электроники. Разработаны также технология и оборудование для лазерного нанесения алмазоподобных пленок на различные материалы. Развитие данной технологии, особенно в области наращивания гомоэпитаксиальных алмазных пленок на высококачественных алмазных подложках, открывает перспективы для дальнейшего расширения элементной базы алмазной электроники.

1. Siegal M.P., Barbour J.C., Provencio P.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. № 6. P. 759.
2. Ray S.C., Fanchini G., Tagliaferro A. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. № 2. P. 870.
3. Быковский Ю.А., Козленков В.П., Николаев И.Н. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 4. С. 145.
4. Show Y., Nakamura Y., Izumi T. et al. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 281-282. P. 275.

5. Pompe W., Sheibe H.-J., Richer A. et al. // Ibid. 1986. Vol. 114. P. 77.
6. Бакай А.С., Барабанов А.В., Стрельницкий В. Е. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 3. С. 92.
7. Стрельницкий В.Е., Зауличный Я.В., Жураковский Е. А. // Сверхтвердые материалы. 1992. № 1. С. 92.
8. Inagaki M., Radovic L.R. // Carbon. 2002. Vol. 40. № 12. P. 2279.
9. Пальянов Ю.Н., Малиновский И.Ю., Борзов Ю.М. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 315, №5. С. 1221.
10. Соловьев В.С., Гусаков Г.А., Рейман С. В. и др. // Сверхтвердые материалы. 2001. №4. С. 76.
11. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. М., 1984.
12. Sumiya H., Satoh S. // Diamond and Related Materials. 1996. Vol. 5. P. 1359.
13. Физические свойства алмаза: Справ. Киев, 1987.
14. Solin S.A., Ramdas A. E. // Phys. Rev. 1970. Vol. B1. №4. P. 1687.
15. Бойко Е.Б., Гончаров В.К., Лагутин А.Е. и др. // Материалы 6-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, 28-30 сент. 2005 г. Мин., 2005. С. 285.
16. Гончаров В.К., Киселев М.Г., Минченя В.Т., Пузырев М.В.//ИФЖ. 1999. Т. 72. №5. С. 1004.
17. Ferrari A. C , Robertson J. // J. Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. № 20. P. 14095.
18. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света / Под ред. М.М. Сущинского. М., 1978. С. 28.

Поступила в редакцию 04.08.06.

