

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Т. М. Лапчук, Н. М. Лапчук, А. Н. Олешкевич, В. В. Углов

Белорусский государственный университет, lapchuk@bsu.by

Представлены результаты исследования влияния параметров процесса термического газофазного осаждения (HFCVD) на физические свойства углеродных алмазоподобных пленок. В качестве подложек использовались пластины (100) кремния. Найден режим роста, отвечающий наибольшему содержанию в пленках алмазной фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition – CVD) является основным методом синтеза алмазных пленок. В реактор подается газовая смесь углеводорода и газа носителя. Затем происходит химическая активация под воздействием микроволн (Microwave CVD – MWCVD) или под воздействием металлической сетки, раскаленной до 2000–2500 °C (Hot Filament CVD – HFCVD). В результате из компонентов смеси на подложке происходит осаждение пленки. Процесс газофазного осаждения чрезвычайно чувствителен к изменению технологических параметров, что позволяет в широких пределах изменять структуру и свойства конденсатов [1]. Несмотря на большое количество публикаций, посвященных получению, экспериментальному и теоретическому исследованию свойств и механизмов роста углеродных слоев, понимание этих процессов носит пока лишь качественный характер [2–4].

Цель работы – исследовать влияние параметров процесса термического газофазного осаждения (HFCVD) на физические свойства углеродных алмазоподобных пленок, выращенных на кремниевых подложках.

ОБРАЗЦЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовались углеродные алмазоподобные пленки, осажденные на подложке из кремния (КДБ-10 (100)). Толщина исследуемых пленок ~ 3 мкм. Технология получения исследуемых образцов представлена в [5]. Режим осаждения пленок приведен в таблице.

Спектры ЭПР углеродных алмазоподобных CVD пленок регистрировались на спектрометре «RadioPan SE/X-2543» с резонатором H_{102} в X -диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность сверхвысокочастотного электромагнитного (СВЧ) излучения в резонаторе – 70 мВт. Частота модуляции магнитного поля 100 кГц и амплитуда 0,1 мТл. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла $3 \cdot 10^{12}$ спин/мТл.

В исследованных образцах №№ 1–5 регистрировался сигнал ЭПР, представляющий собой синглетную линию с параметрами, зависящими от условий напыления

пленок. Регистрируемая линия обусловлена $S1$ -центром – неспаренными электронами, локализованными на оборванных углеродных связях [6], которые могут располагаться вблизи скопления вакансий и дислокаций. Примеси парамагнитного азота в исследованных пленках обнаружено не было.

Таблица

Параметры напыления исследуемых плёнок

Номер образца	Давление, кПа	Концентрация CH_4 , %	Время напыления, час
№1	3	1,6	5
№2	8	1,6	5
№3	13	1,6	5
№4	19	1,6	5
№5	3	4	5

Исследовалась зависимость основных параметров спектров ЭПР углеродных алмазоподобных пленок от давления газовой смеси в реакторе после их осаждения на кремниевую подложку. Результаты исследований приведены на рисунках 1 и 2.

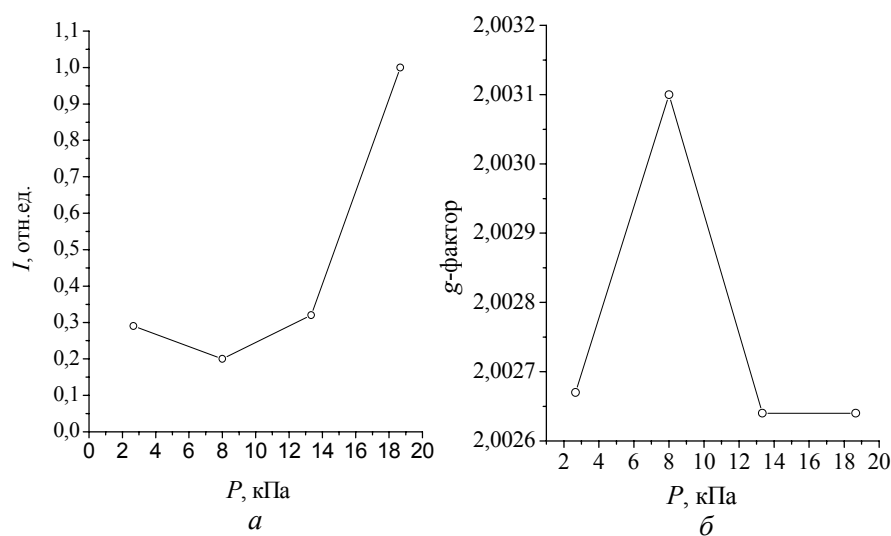


Рис. 1. Зависимость интенсивности (а) и g -фактора (б) сигнала ЭПР $S1$ -центра в углеродных пленках, полученных при различном давлении газовой смеси в камере напыления

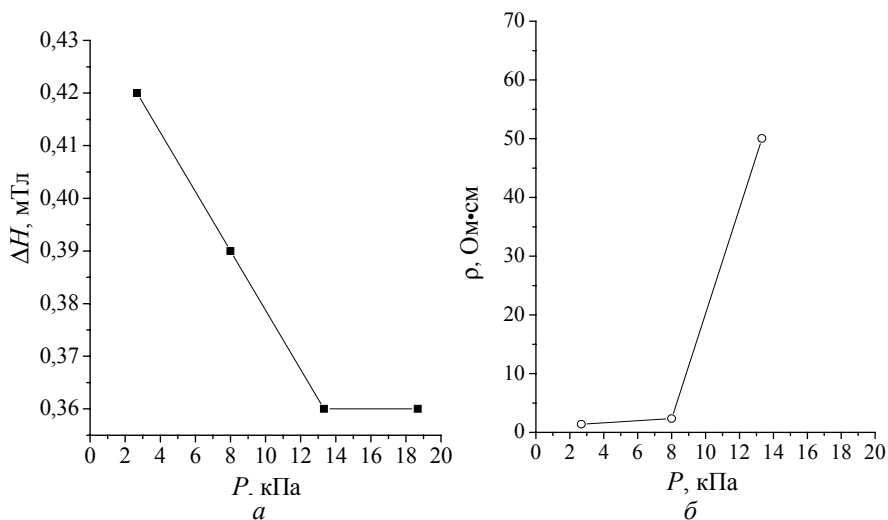


Рис. 2. Зависимость ширины линии ΔH спектра ЭПР $S1$ -центра (а) и удельного сопротивления ρ (б) углеродных пленок, полученных при различном давлении газовой смеси в камере напыления

Как видно из рисунков, все параметры спектров ЭПР исследованных пленок – интенсивность сигнала I , g -фактор и ширина линии ΔH , оказались очень чувствительными к изменению режимов напыления пленок.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки качества и возможности практического использования углеродных алмазоподобных пленок измерялось удельное сопротивление ρ пленок, зависимость которого от давления газовой смеси в камере, где осуществлялось напыление пленок, приведена на рисунке 2б. Как видно из рисунка удельное сопротивление резко возрастает, начиная с давления свыше 8 кПа при постоянной концентрации метана в камере напыления, а при 19 кПа сопротивление пленки выходит за пределы возможного диапазона измерительного прибора.

Измерение твердости по Виккерсу осуществлялось на микротвердометре ПМТ-3 вдавливанием в испытуемые углеродные алмазоподобные пленки алмазной пирамиды с углом между противоположными гранями 136° . Пирамида вдавливалась в пленку перпендикулярно ее поверхности. Величина нагрузки на пирамиду выбирается в зависимости от толщины пленки. Поскольку толщина исследуемых пленок одинакова, выбранная нагрузка была 200 г.

Измерения показали, что для образцов №1 и №2 наблюдалась вокруг отпечатка пирамиды Виккерса конфигурация (симметрия) поля упругих деформаций, характерная для полимерных пленок. В пленках №3, №4 и №5 отпечаток от вдавливания алмазной пирамиды не наблюдался. Отметим, что выбранная нагрузка 200 г является максимальной для данного прибора.

Для образца №5 были изменены условия напыления: давление газовой смеси в камере напыления было 3 кПа и концентрация метана увеличена в 2,5 раза, время осаждения плёнки оставалось прежним – 5 часов. Интенсивность регистрируемого сигнала ЭПР в этом образце увеличилась по сравнению с пленкой №4 в 1,9 раз.

Из сопоставления полученных результатов видно, что изменение технологических факторов, при которых осуществлялось нанесение углеродных пленок на кремниевую подложку, приводит к изменению параметров спектров ЭПР и коррелирующих с ними изменениями электрических и механических свойств исследуемых пленок. Наиболее важными технологическими факторами являются те, которые переводят пленки из одного класса в другой, поскольку в этом случае свойства пленок изменяются скачкообразно. Исследование образцов №1 – №5 показало, что изменение таких технологических факторов как давление и концентрация метана в камере осаждения пленок, приводит к скачкообразному изменению интенсивности сигнала ЭПР, удельного сопротивления и твердости при качественном переходе пленок от полимерных (№№ 1, 2) к алмазоподобным (№№ 3 – 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) исследуемые пленки, полученные из углеводородной плазмы при давлениях в камере осаждения углерода ниже 8 кПа в течение 5 часов, являются полимерными;
- 2) при давлениях выше 8 кПа, при прочих равных технологических факторах, осаждаемые пленки являются алмазоподобными;
- 3) наблюдается корреляция параметров спектров ЭПР с электрофизическими и механическими свойствами исследованных пленок

Работа выполнена в рамках договора с БРФФИ № T09МН-004.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байдакова, М. В. Получение алмазных пленок на кристаллическом кремнии методом термического газофазного осаждения / М. В. Байдакова [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. № 6. С. 651.
2. Ralchenko, V. Quality of diamond wafers grown by microwave plasma CVD: effects of gas flow rate / V. Ralchenko [et al.] // Diamond and Related Materials. 1999. V. 8. № 2–5. P. 189.
3. Talbot-Ponsonby, D. F. Multifrequency EPR, ¹H ENDOR, and saturation recovery of paramagnetic defects in diamond films grown by chemical vapor deposition / D. F. Talbot-Ponsonby [et al.] // Physical Review B. 1998. V. 57. № 4. P. 2264.
4. Druz, B. Diamond-like carbon films: electron spin resonance (EPR) and Raman spectroscopy // B. Druz [et al.] // Diamond and Related Materials. 2004. V. 13. № 9. P. 1592.
5. Sharda, T. Hydrogen in chemical vapour deposited diamond films / T. Sharda, D. S. Misra, D. K. Avasthi // Vacuum. 1996. V. 47. № 11. P. 1259.
6. Show, Y. Structural Characterization of CVD Diamond Film Using the ESR Method / Y. Show, M. Iwase, T. Izumi // Thin Solid Films. 1996. V. 274. № 1. P. 50.